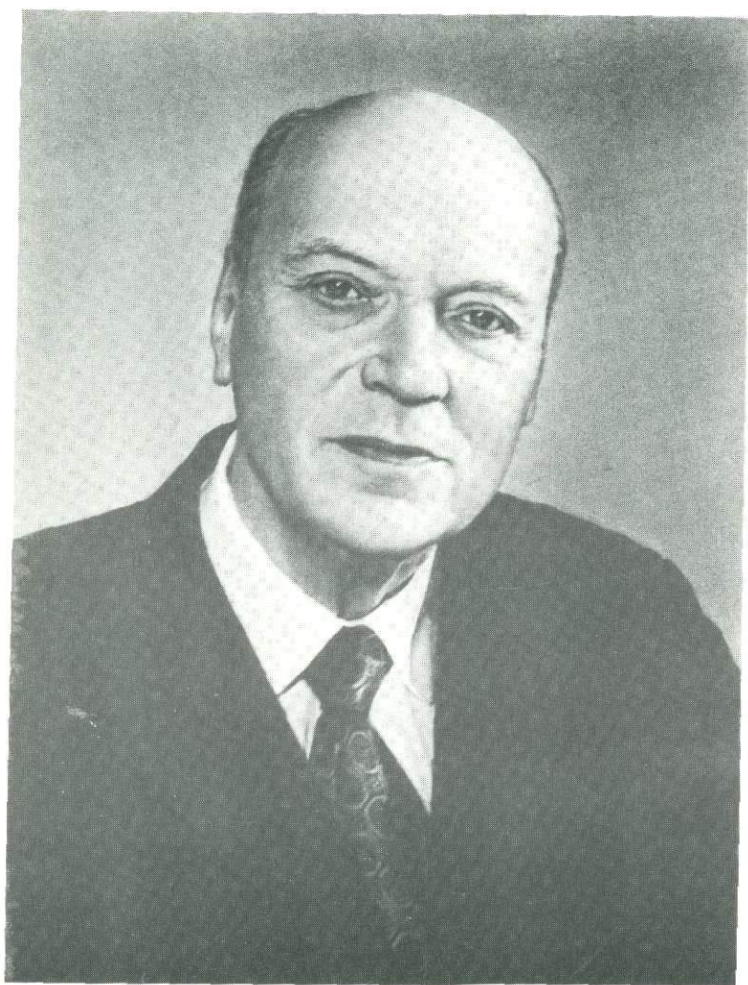


**ФИЗИКО-
ХИМИЧЕСКИЙ
АНАЛИЗ**

**ПРОЦЕССОВ
МИНЕРАЛО-
ОБРАЗОВАНИЯ**



Дмитрий Сергеевич
КОРЖИНСКИЙ

АКАДЕМИЯ НАУК СССР
ИНСТИТУТ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ МИНЕРАЛОГИИ

**ФИЗИКО-
ХИМИЧЕСКИЙ
АНАЛИЗ**

**ПРОЦЕССОВ
МИНЕРАЛООБРАЗОВАНИЯ**

(к 90-летию академика Д.С. Коржинского)

СБОРНИК НАУЧНЫХ ТРУДОВ

Ответственный редактор
академик В.А. ЖАРИКОВ

52/2



МОСКВА "НАУКА"

1989



Физико-химический анализ процессов минералообразования: (К 90-летию академика Д.С. Коржинского). — М.: Наука, 1989. — 246 с. — ISBN 5-02-003213-1.

В основу сборника легли фундаментальные идеи Д.С. Коржинского, создавшего новое научное направление в геологии — физико-химическую петрологию. Применительно к главным геологическим процессам и явлениям рассматривается их развитие с позиций обобщения нового огромного фактического материала, экспериментальных данных и результатов теоретического анализа минеральных равновесий в магматических, метасоматических, метаморфических и гидротермальных системах. Для геологов, геохимиков, петрологов, минералогов.

Рецензенты: *А.А. Маракушев, К.И. Шмулович*

Редактор *Т.А. Николаева*

ПРЕДИСЛОВИЕ

Предлагаемый читателю очередной выпуск "Очерков физико-химической петрологии" под названием "Физико-химический анализ процессов минералообразования" посвящен 90-летию академика Дмитрия Сергеевича Коржинского. Многогранная творческая деятельность Д.С. Коржинского, главным мотивом которой является физико-химический анализ природных эндогенных процессов, составляет основу нового научного направления в геологии и охватывает практически все разделы наук о веществе Земли. В минералогии, петрологии, геохимии, в учении о минеральных месторождениях и гидротермальном рудообразовании Д.С. Коржинским получены первостепенные научные результаты, определившие развитие соответствующих наук на многие годы. Целый ряд фундаментальных вопросов, разработанных или поставленных им, находит дальнейшее развитие в трудах его учеников и последователей. Новое время, новые возможности и новые методы придали разнообразную окраску этим исследованиям. Однако широта научных интересов Д.С. Коржинского, нашедшая естественное отражение в разноплановости статей сборника, объединяется главной идеей его творчества — идеей физико-химического подхода к анализу природных явлений.

Одним из актуальных в проблеме эндогенного минерало- и рудообразования является вопрос о роли трансмагматогенных и магматогенных флюидов в магматизме и метаморфизме. Понятие о трансмагматических растворах было введено в петрологию Д.С. Коржинским более 40 лет назад, но и сейчас их происхождение, механизм проникновения, характер воздействия на окружающие породы таят в себе много загадочного. Особая роль трансмагматическим флюидам придается в процессах, переходных от магматизма к метаморфизму, между которыми прослеживаются тесные генетические связи. Этому вопросу посвящена статья А.А. Маракушева.

Геохимические особенности метаморфизма и магматизма во многом определяются тектонической обстановкой эндогенного минералообразования и сопряженной с ней спецификой глубинных флюидов. В статье рассматриваются модели генерации и эволюции магм в процессе их взаимодействия с трансмагматическими потоками, устанавливаются условия, при которых магматические процессы сопровождаются широкими метаморфическими преобразованиями пород.

Некоторые результаты экспериментального изучения эффекта кислотного основного эффекта в магматических системах приводятся в статье М.Б. Эпельбаума и М.В. Боголепова. Вопросы флюидно-магматического взаимодействия, магматического замещения, переноса компонентов неоднократно обсуждались в работах Д.С. Коржинского. В данной статье на

конкретном экспериментальном материале доказана возможность образования гранитоидного расплава под воздействием флюидов, равновесных с базитами, определены особенности переноса компонентов, необходимых для формирования эвтектического расплава, через флюид, приведена методика изучения состава первичных выплавов в модельных системах.

В гипотезе Д.С. Коржинского о потоках трансмагматических флюидов вопросы их источника и механизма генерации остаются пока самыми сложными и невыясненными, хотя предположение о их подкоровом (мантийном) происхождении не вызвало сомнений. И.А. Зотов в своей статье, посвященной этой проблеме, предпринял попытку оценить содержание летучих компонентов в исходном веществе верхней мантии, установить условия их концентрирования, циркуляции и возникновения потоков. Эти данные позволяют по-новому оценить физико-химическую обстановку проявления мантийного метасоматоза и магмообразования.

Значительная роль в творческой деятельности Д.С. Коржинского принадлежит его интересам в области теоретического анализа парагенезисов минералов метаморфических и метасоматических горных пород. Парагенетический анализ приобретает в настоящее время все большую популярность, охватывая самые разнообразные комплексы пород и объекты. Успехи советской петрологии в этом направлении связаны с именами А.А. Маракушева, Л.Л. Перчука, Н.Л. Добрецова, их последователей и учеников. Метод фазового соответствия, разработанный применительно к метаморфическим комплексам, привел к созданию целого ряда минералогических геотермометров, геобарометров, показателей режима летучих компонентов. В настоящем сборнике этому направлению посвящены статьи Л.Л. Перчука с соавторами, В.И. Фонарева с соавторами, Н.Н. Перцева и Л.Я. Арановича с Н.А. Косяковой. В первой из них дается всесторонняя термодинамическая характеристика твердых растворов $K-Na-Ca$ каркасных силикатов и построенных на их основе минералогических геотермометров. Во второй приведена согласованная система минералогических геотермометров для метаморфических горных пород пелитового и среднего состава. На основе многочисленных экспериментальных данных по экспериментальному изучению обменных равновесий железо-магnezияльных и калиево-натриево-кальциевых силикатов авторы критически переосмысливают имеющиеся варианты эмпирических и экспериментально изученных геотермометров, проводят теоретический анализ накопленного фактического материала с выходом на фундаментальные термодинамические характеристики минералов твердых растворов и дают практические рекомендации об использовании наиболее точных из них в петрологических исследованиях.

В работе Л.Я. Арановича и Н.А. Косяковой оцениваются $P-T$ параметры минеральных равновесий в ультраосновных ксенолитах. Детальный анализ реакционных структур минералов и внутренне согласованная оценка $P-T$ условий их образования по гранат-ортопироксеновому геотермобарометру привели авторов к выводу о том, что первичные температуры образования гипербазитов были на $200-300^\circ C$ выше, чем зафиксированные к моменту выноса ксенолитов. Кимберлиты же являются продуктом наиболее поздней "регрессивной" стадии термального возмущения континентальной литосферы.

Новые данные о закономерностях изменения химического состава минералов гумитовой группы получены Н.Н. Перцевым на основе анализа их парагенетических ассоциаций с оливином. Показано, что сосуществование трех минералов из ряда оливин—норбергит, нередко наблюдаемое в природе, может быть обусловлено инертным поведением не только кремнезема и магнезии, но и какого-либо одного из второстепенных компонентов — FeO, кислорода или фтора.

Метасоматизм — еще одна из обширнейших областей геологических знаний, современные научные основы которой заложены и развиты Д.С. Коржинским. С присущей ему простотой, легкостью и поразительной смелостью научной мысли Д.С. Коржинский создал стройное учение метасоматических процессов, моментально получившее всемирное признание и популярность. В настоящее время эти идеи получили экспериментальное подтверждение, и советская наука здесь по праву занимает лидирующее положение. В русле этого направления написана статья И.П. Иванова о минеральных ассоциациях гидротермально-измененных гранитоидов и связанных с ними пропилитов. Термодинамический анализ условий устойчивости минеральных парагенезисов гидротермально-измененных гранитоидов в зависимости от температуры натрия и калия позволил выделить 12 минеральных фаций указанной группы пород, решить принципиальные вопросы физико-химических условий их развития.

К интересному выводу о перераспределении вещества при скарнообразовании на основе экспериментального моделирования этого процесса пришел Г.П. Зарайский. Оказывается, общепринятый тезис о последовательном переходе химических компонентов из инертного состояния во вполне подвижное с обязательным привнесом—выносом последних не всегда реализуется в природных метасоматических системах. На ранних стадиях формирования скарновых парагенезисов типичная метасоматическая колонка может быть следствием химического взаимодействия при встречной миграции компонентов алюмосиликатных и карбонатных пород в поровых растворах, и, по-видимому, только Na и K иногда поступают из внешнего источника.

Завершает сборник подборка статей о развитии и свойствах гидротермальных растворов. Концепция кислотно-основной эволюции гидротермальных растворов, выдвинутая и развивавшаяся Д.С. Коржинским с 1953 г., в настоящее время является, пожалуй, единственной общей теорией гидротермального минерало- и рудообразования, она получила дальнейшее развитие и экспериментальное подтверждение.

Одному из важнейших аспектов этой теории — инверсии режима кислотности растворов в ходе гидротермального процесса — посвящена статья Викт. Л. Барсукова и М.В. Борисова.

В работе Р.П. Рафальского и Н.И. Портнягина обсуждаются вопросы взаимодействия гидротермальных растворов с вмещающими породами. Получены новые экспериментальные данные по изучению влияния окружающих пород на кислотность циркулирующих растворов.

Экспериментальные исследования и ЭВМ-моделирование природных процессов, которые только зародились в период творчества Д.С. Коржинского, открывают новые возможности и перспективность его гениальных идей. В статье В.А. Покровского сформулирован общий подход к исследо-

ванию термодинамического режима компонентов в гидротермальной системе. На примере системы гранит—водный раствор методом компьютерного расчета фазовых диаграмм определены ряды дифференциальной подвижности компонентов и минерального состава зон метасоматических колонок, формируемые кислотностью растворов. Важнейшая роль кислотности растворов в гидротермальном процессе, предсказанная Д.С. Коржинским, нашла свое подтверждение.

Удивительная широта взглядов, глубина проникновения в суть разрабатываемых проблем, сила предвидения делают теоретическое наследие Д.С. Коржинского основополагающим во многих принципиальных вопросах физико-химической геологии. При подготовке статей сборника авторы стремились воздать должное памяти своего учителя. Поэтому практически все работы отражают состояние конкретных крупных и мелких геолого-геохимических проблем, подводя итоги исследований многих лет и сосредотачивая материал вокруг принципиальных тем. Статьи различны по объему и глубине проникновения в решаемые вопросы, естественным образом отражают личность исследователей и в этом отношении тоже показательны. Мы надеемся, что представляемый материал будет полезен широкому кругу геологов, петрологов, геохимиков и с интересом встречен читателем.

В.А. Жариков, В.В. Федькин

*А.А. Маракушев***МАГМАТИЗМ И МЕТАМОРФИЗМ**

Настоящая статья посвящена необычайно сложной общей проблеме генетических соотношений между магматизмом и метаморфизмом. Для того чтобы подойти к ее решению, необходимо исходить из ясных представлений о природе магматизма и факторах, определяющих его эволюцию в ходе геоструктурного развития земной коры. Изучение магматических комплексов приводит к выводу [13] о принципиальном генетическом разделении магматизма на два типа: автономный магматизм, развивающийся без существенного взаимодействия с кристаллическим субстратом, вмещающим магматические очаги (магматизм "чистой линии"), и магматизм, эволюция которого определяется его взаимодействием с породами, вмещающими магматические очаги (магматизм "линии скрещения"). Это взаимодействие осуществляется большей частью в ходе инфльтрационного магматического замещения кристаллического субстрата при активном развитии магматизма (диффузионные процессы ассимиляции играют подчиненную роль). В результате в породах систематически сохраняются включения (нодули) вещества этого субстрата (ультраосновных мафических или кислых сиалических пород), представляющие собой останцы от его замещения магмами.

Автономное развитие магматизма (без взаимодействия с коровым или мантийным субстратом) обусловлено высокой флюидной проницаемостью структурных зон, находящихся в режиме интенсивного спрединга земной коры. Такой режим осуществляется вдоль срединно-океанических хребтов, рифтовых структур на континентах, во впадинах окраинных морей и в офиолитовых геосинклинальных формациях на активных (спрединговых) стадиях их развития. Расслоенные интрузивы типа Скергардского, Бушвельдского, Норильского также относятся к этой формации. Восстановленный характер флюидов и высокие скорости фильтрации ограничивают их воздействие на расплавы, которые дифференцируются в результате кристаллизации и развития жидкостной несмесимости в остаточных магмах.

Флюиды, сопровождающие магматизм, в условиях относительно открытых трещин находятся под давлением значительно ниже литостатического. Они фильтруются через расплавы и легко покидают магматические очаги,

практически не оказывая на вмещающие породы метаморфизирующего воздействия. Поэтому с подобным типом магматизма широкий метаморфизм практически не связан и ограничен только контактовым воздействием на породы, вмещающие интрузивные тела. Соответственно отсутствует и широкомасштабное магматическое замещение пород, которое оказывало бы существенное влияние на эволюцию магматизма, хотя примеры образования субвулканических интрузивных тел путем замещения пород осадочного чехла платформ известны и в этой формации. С давних времен отмечался [4] "вставной" характер медно-никеленосных интрузивов Норильского района (Талнах, Норильск-1, Норильск-2), внедрившихся в платформенный чехол Сибирской платформы без его существенного нарушения и занимающих в нем существенную часть стратиграфического разреза осадочных пород. С процессом магматического замещения глинистых сульфатсодержащих пород осадочного чехла связывается обогащение норильских интрузивов калием и серой, с высоким содержанием тяжелого изотопа. Многими исследователями, начиная с работ П.А. Вагнера, значительная роль отводилась процессам магматического замещения при внедрении Бушвельдского плутона и формировании его внутреннего строения (трубчатых внедрений гортонолитовых дунитов и др.) [3, 17], офиолитовых вулканоплутонических комплексов [16] и других малоглубинных плутонов [15]. Магматическое замещение осадочного чехла платформ, несомненно имеет важное значение, определяющее многие специфические особенности габбро-долеритового траппового магматизма. Особенно показательно влияние углеродсодержащих (битуминозных и др.) осадочных пород платформенного чехла, при замещении которых трапповый магматизм приобретает крайне восстановительный характер, что проявляется в образовании в габбро-долеритах самородного железа, когенита, троилита [1]. Вообще магматическое замещение является наиболее эффективным механизмом избирательного усвоения внедряющимися магмами компонентов замещаемых пород, которое может происходить в широком масштабе при сохранении их петрохимической специфики (в отличие от локального процесса ассимиляции, при котором образуются гибридные магмы).

Петрогенетическое значение магматическое замещение приобретает при развитии магматизма второго типа, связанного с геотектоническими структурами сжатия. В этих структурах магматические системы становятся более закрытыми, так что флюидное давление в них возрастает и приближается к литостатическому давлению нагрузки, в какой-то мере определяясь глубиной нахождения магматических очагов. В такой обстановке миграция флюидов из магматических очагов затрудняется, и вследствие более легкой миграции водорода (и других восстановленных компонентов) относительно воды (и других окисленных компонентов) изменяется компонентный состав флюидов. В результате окислительное состояние флюидов возрастает и усиливается их воздействие на расплавы, в которых увеличиваются содержание щелочей (особенно калия) и степень окисления металлов. Эти процессы могут проявляться еще на ранних стадиях развития магматических очагов (до их базит-гипербазитового расслоения) и определять различия основного и ультраосновного магматизма спрединговых зон и более "зрелых" структур сжатия, формирующихся на их

основе, структур срединно-океанических хребтов и рассекающих их трансформных разломов и т.д.

Главным следствием повышения флюидного давления в магматических очагах (до предела P_s , определяемого глубиной их нахождения) является инфильтрация флюидов во вмещающий субстрат, что ведет к его метаморфическим преобразованиям и магматическому замещению. С магматическим замещением связывается радикальное изменение характера основного магматизма [13] – при замещении ультраосновного субстрата развивается щелочной уклон, а в сиалическом субстрате магматизм приобретает "коровую" специфику и представлен в типичном выражении андезитами в вулканической фаэии и гранитами – в плутонической. Это сопряжено с наличием двух температурных минимумов (щелочно-базальтового и андезитового) в системах (рис. 1)¹, которые реализуются при магматическом замещении основной магмой ультраосновного (перидотитового) или кислого сиалического субстрата, что осложняется кислотно-щелочным взаимодействием компонентов, смещающим равновесия расплавов с трансмагматическими флюидами. В результате в магматизме проявляются противоположные по направлению эволюционные тренды: в сторону щелочных пород (при развитии магматизма в ультраосновной среде) или в сторону средних (андезитовых) и кислых (гранитных) расплавов (при магматическом замещении кислого сиалического субстрата).

Развитие магматизма при взаимодействии с ультраосновным субстратом (левая часть рис. 1) определяется наличием температурных минимумов в базит-гипербазитовом интервале составов магматических горных пород. Эти минимумы в динамике развития магматизма могут реализовываться в процессах диффузионного или инфильтрационного взаимодействия расплавов с ультраосновным субстратом, что сопровождается принципиально различными петрогенетическими эффектами.

При диффузионном взаимодействии (ассимиляции) главное значение имеет обогащение расплавов магнием и обеднение кремнеземом, что выражается в смене толеитовых базальтов (насыщенных и пересыщенных кремнеземом) оливиновыми недосыщенными базальтами (океанитами) без существенного изменения их щелочности.

Эффект возрастания щелочности основных магм проявляется в динамике инфильтрационного замещения ими перидотитов, при котором происходит растворение трансмагматическими флюидами оксидов магния и других сильных оснований, повышающее коэффициенты активности щелочей и способствующее тем самым переходу их из флюидов в расплавы. Таким образом, формирование щелочных расплавов, связанное с магматическим замещением ультраосновных пород, происходит в соответствии с принципом кислотно-щелочного взаимодействия компонентов [11] и усиливается десиликацией расплавов с образованием фельдшпатоидных магм, недосыщенных кремнеземом. Аналогами магматических очагов, питающих щелочные вулканы, служат концентрически-зональные трубообразные интрузивы с дунитовыми и перидотитовыми ядрами, широко

¹Приняты следующие условные сокращения: *Ab* – альбит, *And* – андалузит, *Срх* – клинопироксен, *Сз* – коэзит, *D* – алмаз, *G* – графит, *Hb* – амфибол, *Jd* – жадеит, *Ku* – кунит, *Mt* – магнетит, *Ne* – нефелин, *Oi* – оливин, *Орх* – ортопироксен, *Or* – ортоклаз, *Pl* – плагиоклаз, *Px* – пироксен, *Q* – кварц, *Sil* – силлиманит.

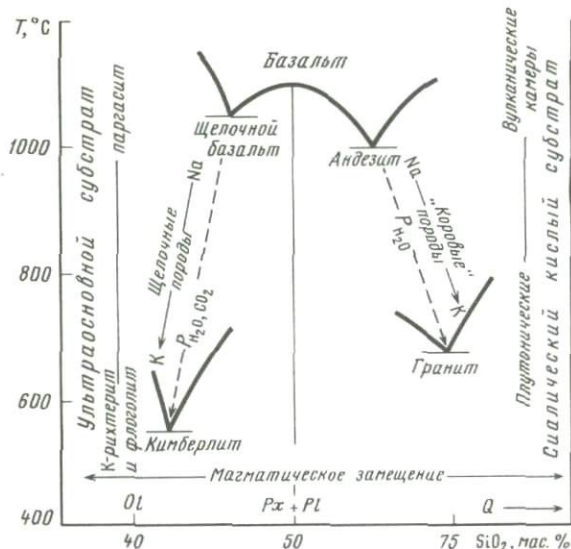


Рис. 1. Температурные минимумы щелочного базальта-кимберлита и андезита-гранита, реализующиеся в ходе магматического замещения ультраосновного и кислого "корового" субстратов

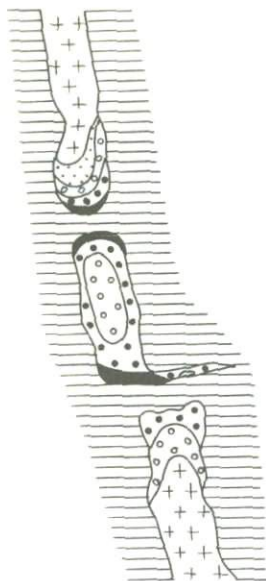
Штриховые стрелки — возрастание флюидного давления и усиление калиевой специфики магматизма с переходом от субвулканических к глубинным плутоническим очагам

распространенные, например, на Алданском щите [6, 9] — Кондерский, Чадский, Инаглинский, Арбарастахский, Гулинский, Горноозерский и др. В них отчетливо прослеживаются процессы магматического замещения ультраосновного ядра породами более поздней фазы внедрения, тяготеющими к периферии тел. С возрастанием степени замещенности ультраосновного ядра основными породами последние во все большей мере вытесняются щелочными. Наиболее ранние фазы внедрения в массивах представлены ультраосновными породами — дунитами, оливинитами, перидотитами, которые могут быть существенно древнее основных и щелочных пород последующих интрузивных фаз. В них очень сложно выделить собственно магматические образования и метасоматические породы, образующиеся на фронте внедрения расплавов в ультраосновной субстрат и в последующий, постмагматический период. В целом устанавливается такая последовательность внедрений, например, для Гулинского интрузива по Л.С. Егорову [5]: дуниты (и рудные пироксениты) — мелилитовые породы — мельтейгиты — малиниты и шонкиниты, нефелиновые пикриты — якупирангиты и мельтейгиты—ийолиты—нефелиновые сиениты—шонкиниты и сельвсбергиты—фоскориты—кальцитовые карбонатиты—доломитовые карбонатиты. В ряду щелочных пород разделение их на мелано- и лейкократовые типы связывается с проявлением в расплавах жидкостной несмеси-мости, что наглядно проявляется в щелочных вариолитах. Крайнее выражение этих процессов — отщепление карбонатных расплавов, с которыми связывается возникновение карбонатитов. Первичными магмами, внедряю-

щимися в трубообразные тела ультраосновных пород и приобретающими щелочную специфику при их магматическом замещении, могут быть любые дифференциаты расслоенных на глубине магматических камер, питающих эти последовательные внедрения. Обычно это основные и средние магмы, дающие при раскристаллизации габбро и диориты, как в Чадском ультраосновном массиве [2], где прослеживается постепенный переход этих пород в щелочные габброиды (эссекситы, кенталлениты, шонкиниты). Однако в общем внедряться могут любые дифференциаты (вплоть до гранитов) глубинных магматических очагов, аналогами которых могут служить расслоенные интрузивы (типа Бушвельдского и др.).

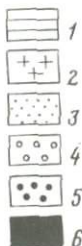
Внедрения гранитов представляют наглядные примеры различия диффузионного и инфильтрационного типов взаимодействия магм с гипербазиитами. В первом случае результатом взаимодействия являются гибридные породы типа диоритов и габбро. В случае инфильтрационного взаимодействия развиваются процессы магматического замещения гипербазитов и гранитный магматизм эволюционирует в сторону сиенитов и нефелиновых сиенитов (рис. 2). Однако главную роль в развитии щелочного магматизма играет магматическое замещение гипербазитового субстрата основными расплавами. С возрастанием глубинности подобное замещение приобретает все более флюидный и низкотемпературный характер, что приводит к отщеплению карбонатитов и затем к образованию пород калиевого ряда — лампроитов и кимберлитов. Последние могут быть связаны с магматическим замещением содержащих алмазы перидотитов глубинных зон и наследовать их алмазоносность. Ряд пород от субщелочных и щелочных фельдшпатовидных базальтов через нефелин-широксеновые породы с карбонатитами к лампроитам и кимберлитам отражает усиление флюидного давления и снижение температуры замещения перидотитов до умеренных и низких значений (порядка 600 °C), свойственных кимберлитовому магматизму. Низкая температура способствует сохранению в кимберлитовых магмах алмазов, захваченных ими в ходе замещения интрузивных тел пироповых перидотитов. В кимберлитах и лампроитах алмазоносных трубок содержатся включения дунитов и перидотитов, а также зерна составляющих их минералов — оливина, энстатита, хромита, клинопироксена и граната кноррингит-пиропового ряда, являющихся спутниками алмазов.

По величине флюидного давления намечаются, таким образом, как бы фации глубинности очагов зарождения щелочно-ультраосновных пород, с возрастанием которой флюидно-магматическое равновесие смещается, согласно схеме рис. 1, так, что расплавы приобретают все более ультраосновной и калиевый характер. Крайне калиевыми в рассматриваемом ряду пород, содержащих нодули перидотитов, являются кимберлиты и лампроиты, расплавы которых зародились в глубинных зонах при замещении интрузивов алмазоносных пироповых перидотитов в режиме самого высокого в этом ряду флюидного давления. Они наследуют в той или иной мере алмазоносность замещаемых перидотитов (а также эклогитов, входящих с ними в ассоциацию) и отчасти сохраняют ее при быстром внедрении в трубчатые структуры платформ благодаря быстрой дегазации расплавов (декомпрессионной закалке). В глубинных зонах высокого флюидного давления замещение перидотитов кимберлитовой и лампроито-



Р и с. 2. Развитие сиенитов и нефелиновых сиенитов при внедрении гранит-порфировых даек в серпентинизированные перидотиты, Березовское месторождение, Урал [2]

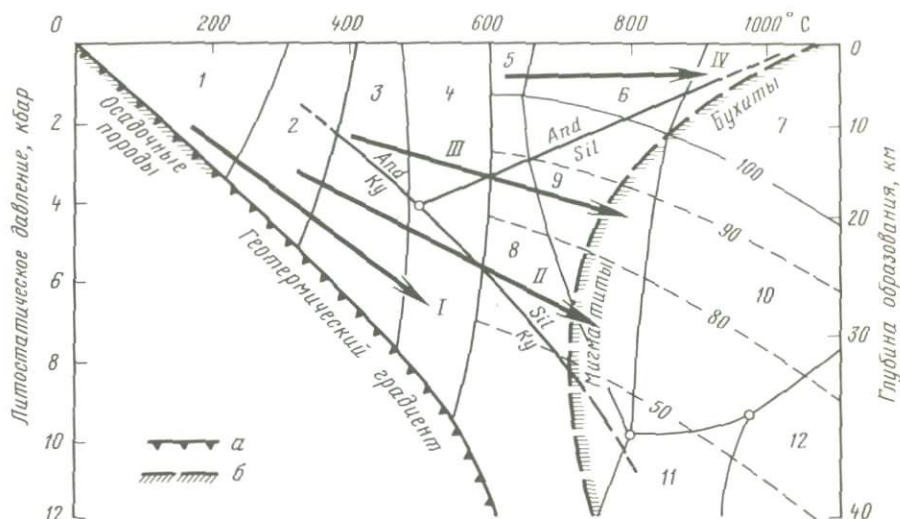
1 — серпентинизированные перидотиты; 2 — гранит-порфиры; 3 — граносиенит-порфиры; 4 — кварцевые сиенит-порфиры; 5 — сиениты; 6 — нефелиновые сиениты



вой магмой сопровождалось их метаморфизмом, который выражался в образовании келифитовых кайм вокруг зерен граната, развитии флогопита, калиевого рихтерита и др. [18].

С уменьшением глубинности зарождения и развития магматических очагов (флюидного давления — см. рис. 1) калиевые кимберлитовые и лампроитовые алмазоносные магматические серии уступают место натриевым щелочным сериям с карбонатами и затем щелочным базальтам. Одновременно изменяется и характер метаморфических преобразований перидотитов: калиевый рихтерит сменяется паргаситом [18], усиливается роль альбита и натриевых пироксенов и амфиболов, свойственных фенитам, сопровождающим образование щелочно-ультраосновных магматических комплексов.

В офиолитовых поясах получает развитие метаморфизм, в типичном его выражении представленный глаукофан-сланцевой формацией разнообразных пород — амфиболитов и гранатовых амфиболитов с широким диапазоном изменения состава плагиоклаза (до андезина и олигоклаза), альмандин-глаукофановых, альбит-хлоритовых, пренитовых, пумпеллиитовых сланцев, цеолитовых пород и спилитов. Этот метаморфизм натриевого характера накладывается на гипербазиты и пространственно тесно связан с их интрузивными телами, что подчеркивается в работах многих исследователей. Интенсивный привнос натрия при метаморфизме этого типа описан в офиолитовых поясах Юго-Западной Японии, в стильномелановых метапелитовых сланцах, подстилающих тела серпентинитов, в которых прослеживается порфиробластическое развитие альбита с соответствующим возрастанием содержания Na_2O с 2,76 до 7,86%. Натриевый (глаукофан-сланцевый и др.) метаморфизм на конечной регрессивной стадии одновременен с ранней серпентинизацией гипербазитов. Развитие глаукофан-сланцевого метаморфизма отражает зарождение в глубинных зонах офио-



Р и с. 3. Минеральные фации метапелитов

1 — глинистые сланцы; 2 — филлиты; 3 — хлорит-мусковитовые сланцы (андалузитовые и кианитовые); 4 — мусковит-биотитовые (двуслюдяные) сланцы и гнейсы (андалузитовые, силлиманитовые и кианитовые); 5—7 — роговики: 5 — биотитовые, 6 — андалузит-кордиеритовые, 7 — лироксен-кордиеритовые; 8—12 — гнейсы: 8 — андалузит-, силлиманит- и кианит-биотитовые, 9 — андалузит-гранат-кордиеритовые и силлиманит-гранат-кордиеритовые, 10 — гранат-гиперстен-кордиеритовые, 11 — силлиманит-гиперстеновые, 12 — кварц-сапфириновые; фациальные серии метаморфизма (стрелки): I — раннего (догранитного), II, III — связанного с гранитизацией, IV — контактового; штриховые линии — железистость граната силлиманит-кордиеритовых гнейсов; а — геотермический градиент; б — граница устойчивости кислых расплавов

литовых поясов очагов щелочного магматизма, с которым связывается происхождение метаморфизирующих флюидов натриевого характера.

Фациальная принадлежность этого и других типов метаморфизма представлена на диаграммах (рис. 3, 4), которые отражают важные особенности связей между магматизмом и метаморфизмом. Как явления эндогенные, магматизм и метаморфизм объединяются петрогенетически; они связаны друг с другом и контролируются дислокациями в земной коре, способствующими подъему флюидов глубинного (подкорového) происхождения и образованию термических аномалий. Поэтому петрогенезис на любой глубине определяется более высокой температурой сравнительно с температурным фоном, задаваемым общей термикой Земли, ее геотермическим градиентом, как показано на рассматриваемых диаграммах минеральных фаций метапелитов и кислого (гранитного) магматизма (см. рис. 3) и метабазитов и основного магматизма (см. рис. 4). В этом отношении петрогенетические процессы принципиально отличаются от образования осадочных пород — литогенеза (диагенеза и др.), который, как показано на рис. 3, осуществляется в режиме геотермического градиента в ходе накопления слоистых вулканогенно-осадочных толщ и погружения их на глубину.

Рассмотренные процессы петрогенезиса геотектонически относятся к

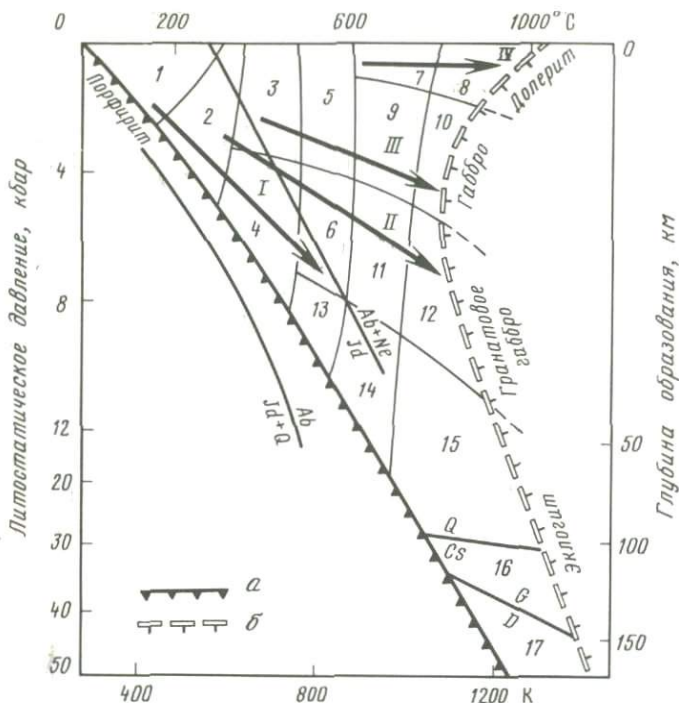


Рис. 4. Минеральные фации базитов

1 – порфиритоиды и цеолитсодержащие породы; 2–4 – сланцы: 2 – кальцит-хлоритовые и пренит-пумпеллиитовые, 3 – зеленые эпидот-актинолит-хлоритовые, 4 – зеленые и голубые спессартиновые и альмандиновые; 5 – эпидотовые амфиболиты; 6 – гранат-эпидотовые амфиболиты; 7 – 8 – роговики: 7 – роговообманковые, 8 – пироксен-плаггиоклазовые, ларнитовые и спурритовые; 9 – амфиболиты; 10 – двупироксен-плаггиоклазовые сланцы; 11 – гранатовые и клинопироксен-гранатовые амфиболиты; 12 – гранат-двупироксен-плаггиоклазовые сланцы; 13 – амфибол-циозитовые эклогиты; 14 – амфиболовые эклогиты; 15–17 – эклогиты: 15 – кварцсодержащие, 16 – козситсодержащие графитоносные, 17 – козситсодержащие алмазоносные; фашиальные серии метаморфизма (стрелки): I – раннего (догранитного), II, III – связанного с гранитизацией, IV – контактового; а – геотермический градиент; б – солидус долерита, габбро, гранатового габбро и эклогита

рифтогенным, порождаемым восходящими флюидными струями, стимулирующими развитие метаморфизма и мантийного магматизма. С рифтогенных петрогенетических процессов, сопровождающихся разрушением складчатых континентальных окраин (образование окраинных морей и др.), начинаются и циклы геосинклиального развития земной коры. Для ранней эвгеосинклиальной стадии типичны излияния толеитовых базальтов, сопровождаемые внедрением дунит-гарцбургитовых интрузивов, связанных с наиболее глубинными геосинклиальными прогибами континентального подножия. Дислокации в геосинклиальных приводят к образованию поднятий, магматизм приобретает щелочной уклон, развивается ранний, собственно геосинклиальный метаморфизм, накапливаются терригенные отложения. Складчатость геосинклиальных толщ на континентальных окраинах связывается со спрединговой активизацией средин-

но-океанических хребтов и происходит под боковым давлением океанических литосферных плит. Затем плиты субдуцируют под образующиеся складчатые сооружения, что ведет к увеличению массы так называемых корней гор под складчатыми поясами и стимулирует их орогенное воздымание. В результате рифтогенный петрогенезис сменяется орогенным.

Переход к орогенной стадии развития складчатых поясов сопровождается усилением термической аномалии и метаморфизмом II и III фациальных серий, непосредственно связанных с процессами становления гранитного магматизма в глубинных зонах складчатых поясов и развитием андезитового вулканизма. Этот метаморфизм осуществляется в основном за пределами поля устойчивости жадеита. С переходом к нему возрастает окислительное состояние флюидов, усиливается роль углекислоты, что приводит к неустойчивости цеолитов, лавсонита, пренита, пумпеллиита, натриевый профиль аллохимических преобразований пород постепенно сменяется калиевым. Наложение позднего метаморфизма (II) на продукты более ранних преобразований (I) широко представлено в офиолитовых поясах. Оно выражается в развитии серицитовых, мусковитовых и биотитовых сланцев, амфиболитов, гнейсов, мигматитов. Ранние бруситовые серпентиниты при этом подвергаются прогрессивной антигоритизации с выделением в них тонко распыленного магнетита, развиваются тальковые и антофиллитовые породы, а также процессы десерпентинизации, ведущие к регенерации дунитов и перидотитов.

Метаморфизм II типа непосредственно связан с коровым гранитным магматизмом (мигматитизацией и гранитизацией) в глубинных зонах складчатых поясов, но он приобретает калиевый характер только на высшей ступени глубинных преобразований пород. Ему предшествует гранулитовый, более высокотемпературный метаморфизм, сопровождаемый плаггиомигматизацией. В результате этого более раннего процесса возникают замещающие основные гранулиты, богатые плаггиоклазом гиперстеновые гнейсы (эндербиты) и другие плаггиогнейсовые породы, в которых калиевый полевой шпат или отсутствует, или содержится только в антипертитовых вросках в плаггиоклазе (антипертитовые гнейсы и др.). Развитие калишпатовых мигматитов в гранулитовых комплексах имеет регрессивную специфику и связывается с возрастанием роли флюидного (водного) давления, что выражается в вытеснении пироксенов роговой обманкой и биотитом. Характерна регрессивная зональность граната и других минералов, обусловленная понижением температуры и общей дебазификацией пород (выносом магния с краев зерен граната и вдоль трещин). В результате гранитизации и связанного с ней метаморфизма в породах снижается содержание сильных оснований (CaO , MgO) и в меньшей мере FeO и Na_2O и увеличивается количество K_2O и SiO_2 , что наглядно отражается в развитии в породах биотита, замещающего темноцветные минералы, и ортоклаза (микроклина), замещающего плаггиоклаз. Минералы метаморфических пород при этом объединяются тугоплавкими компонентами (MgO , CaO) к краям зерен, что дополнительно свидетельствует против представлений о селективном плавлении пород в ходе мигматизации, которое должно было бы сопровождаться обратным эффектом. Дебазификация является наиболее характерным процессом орогенного этапа развития складчатых поясов, которая усиливалась с переходом к глубинным зонам

и приводила к их разуплотнению и увеличению мощности земной коры. Это разуплотнение наряду с субдукцией служило причиной нарушения изостазии и приводило к орогенному подъему складчатых поясов и их глубокой эрозии, происходящей неравномерно (дифференцированной по блокам). В древнейших докембрийских щитах особенно глубокая эрозия прослеживается в краевых зонах, непосредственно прилегающих к их более молодому складчатому обрамлению. Примером может служить Алданский щит, на южной окраине которого выделяется сутамская фация глубинности, представленная гиперстен-силлиманитовыми гнейсами, входящими в ассоциацию с силлиманит-кордиерит-гранатовыми гнейсами с железистостью граната, близкой к 50 (фациальную принадлежность таких пород см. на рис. 3). Во внутренней части Алданского щита складчатые формации эродированы менее глубоко и представлены силлиманит-кордиеритовыми гнейсами со значительно более железистым гранатом (алданская фация глубинности). Глубоко эродированные краевые комплексы древних щитов частично подвергаются разрушению и служат фундаментом, на котором закладываются более молодые геосинклинальные системы. Выступы этого фундамента нередко обнажаются в складчатых системах, обрамляющих древние щиты (Чогарский блок в становом обрамлении Алданского щита, Кимчекский массив в восточном обрамлении Сино-Корейского щита и др.).

В формациях средней глубинности (серия III на рис. 3 и 4), охваченных "догранитным" метаморфизмом умеренных и низких ступеней, гранитизация носит прогрессивный характер. Типичная форма ее проявления — гранито-гнейсовые купола в породах самого различного состава (метапелитах и метабазитах), хотя в общем наличие сиалического субстрата — необходимое условие их развития. Купола окружены зонами прогрессивного метаморфизма вмещающих пород, что устанавливается по характеру зональности зерен минералов, например граната, в метапелитовых породах (внутренние их части обогащены железом и марганцем, а периферические — магнием). По этой зональности минералов новообразованные гранито-гнейсовые купола отличаются от выступов гранулитового фундамента в фанерозойских складчатых поясах, испытавших регрессивный метаморфизм при гранитизации.

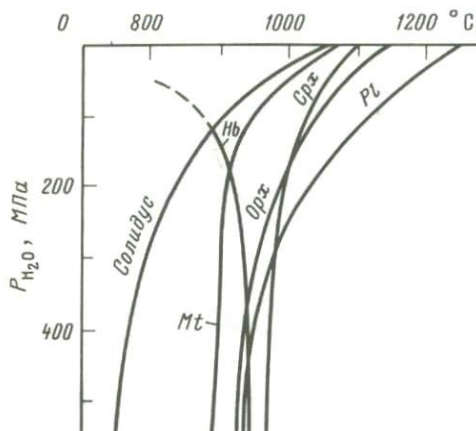
Аллохимизм образования гранито-гнейсовых куполов наглядно проявляется в амфиболит-зеленокаменных (существенно вулканогенных по первичной природе) поясах. В подобных куполах наложенное развитие биотита обусловлено привнесом калия в амфиболиты и зеленые сланцы. Как в биотит-сланцевых, так и в гнейсовых комплексах устанавливаются реликты продуктов раннего метаморфизма: спилитов, альбит-хлоритовых сланцев, амфиболитов, гранатовых амфиболитов с пироксеном или без него, оливин-энстатитовых и антофиллитовых пород (мугоджарский, мурзинский, сысертско-ильменогорский, фанерозойские комплексы на Урале, архейские амфиболит-зеленосланцевые пояса в Карелии и др.).

В гнейсовых комплексах отчетливо намечается стадия плагтиогнейсов и более поздних образований калиевого ряда, представленных порфиробластическими очковыми гнейсами, богатыми калиевым полевым шпатом. Большей частью они приурочены к периферическим частям гнейсовых массивов. Гранито-гнейсовые купола закономерно вписываются в

общую метаморфическую зональность этих структур, составляя в них наиболее высокотемпературные зоны.

52/2
Развитие "корового" магматизма от андезитов в вулканической фации до калиевых лейкократовых гранитов, свойственных плутонической фации наиболее высокого флюидного давления, сопровождается интенсивным флюидным воздействием на породы сиалического субстрата, которые подвергаются метаморфизму и магматическому замещению. С возрастанием глубинности магматических очагов (увеличением флюидного давления) характер метаморфизма закономерно изменяется (соответственно с изменением состава генерирующих расплавов). С очагами малоглубинного андезитового магматизма связывается исключительно амфиболитизация пород, вмещающих магматические очаги, которые в конечном итоге могут превращаться в амфиболиты. Судя по образованию в расплавах интрателлурических фенокристаллов роговой обманки (рис. 5), флюидное давление в андезитовых очагах достигает 1–2 кбар (100–200 МПа). Спорадическое образование в андезитах фенокристаллов альмандинового граната, образующегося обычно в парагенезисе с фенокристаллами роговой обманки, свидетельствует о том, что литостатическое давление в них еще выше. В роговообманковых и гранат-роговообманковых андезитах наряду с обычными включениями сиалических пород встречаются нодулы амфиболитов, основных кристаллических сланцев и даже гипербазитов (в вулканах Курильской гряды), представляющих собой, по-видимому, отторженцы нижних частей коры. Кристаллизация в них роговой обманки и граната является интрателлурической, связанной с глубинными очагами высокого флюидного давления, в которых температура солидуса понижается до умеренной — порядка 800 °С (обычной для плутонических пород). Магмы в таких условиях богаты водой и другими летучими компонентами, и катастрофические извержения их на поверхность получили название эксплозивного плутонизма. В более кислых породах (дацитах, риолитах) показателями подобных интрателлурических флюидных условий кристаллизации являются фенокристаллы биотита (изредка куммингтонита). С их извержениями связывается образование перлитов и пемз.

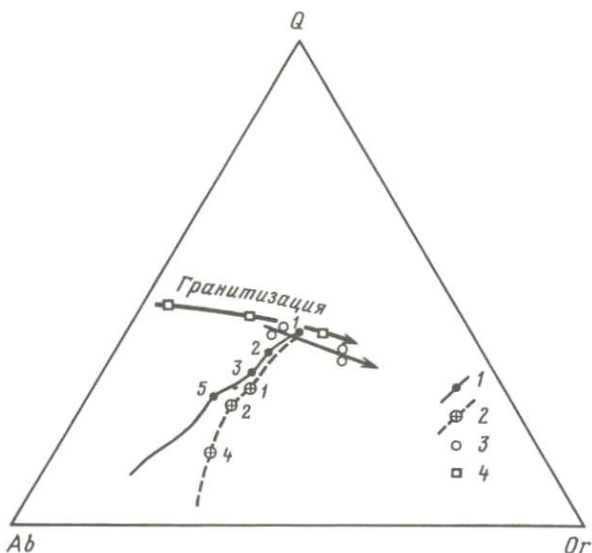
Развитие магматизма при взаимодействии с коровым кислым сиалическим субстратом (правая часть диаграммы на рис. 1) определяется наличием температурных минимумов в области средних и кислых составов горных пород (от андезитов до гранитов). Этот магматизм, сопряженный с метаморфизмом II и III типов (см. рис. 3 и 4), непосредственно связан с генерацией гранитных магм в результате мигматизации и селективного усвоения расплавами вещества складчатого сиалического субстрата, которое возможно лишь путем его экстенсивного замещения расплавами. Очаги мигматизации обусловлены высоким флюидным давлением, которое стабилизирует гранитный минимум температуры, и поэтому специфичны для глубинных зон метаморфизма. С понижением флюидного давления, как следует из рис. 1, они трансформируются в очаги магматизма среднего состава (гранодиоритовые и др.) вплоть до андезитовых очагов корового магматизма в вулканической фации. Андезитовый минимум температуры, исследованный экспериментально [8], отражает эвтектические отношения в системе пироксен—плаггиоклаз—кварц. Флюидное (водное) давление существенно влияет на положение этого минимума вследствие кислотно-основного вза-



Р и с. 5. Изменение температуры начала кристаллизации минералов в андезитовой магме с возрастанием глубинности (флюидного давления P_{H_2O}) магматических очагов (по экспериментальным данным в условиях окислительно-восстановительного буфера Ni-NiO [12])

имодействия компонентов в расплавах [11]. С возрастанием этого давления, расширяющим поля кристаллизации плагиоклаза и пироксенов относительно кварца, минимум температуры понижается с изменением экстремального состава пород от андезитов и диоритов до гранодиоритов и гранитов. Эта зависимость состава от флюидного давления определяет в общих чертах характер расплавов, генерируемых в различных по глубинности зонах в ходе магматического замещения сиалического субстрата земной коры на стадии орогенного развития складчатых поясов. Мигматиты развиваются в открытых физико-химических системах [7, 10] в ходе общей дебазификации глубокометаморфизованных складчатых вулканогенно-осадочных толщ при инфильтрации через них трансмагматических флюидов, осуществляющих привнос и вынос компонентов. При этом метаморфические породы различного состава (метапелиты и метабазиты) замещаются лейкократовым материалом, который в его предельном развитии по составу (числу минералов и их количественным соотношениям) приближается к гранитам все более калиевого характера. Такой состав лейкократового материала не может сформироваться метасоматически без участия в мигматитообразовании гранитных расплавов. Этот процесс с физико-химической точки зрения определяется как магматическое замещение кристаллических сланцев, сопровождаемое аллохимическим метаморфизмом с приближением их состава к составу гранитов, которые также эволюционируют в сторону наиболее лейкократовых и калиевых типов. Такая гранитизация гнейсов и основных кристаллических сланцев является, как отмечалось, частью общей дебазификации глубинных зон Земли, способствующей увеличению мощности коры и орогенному воздыманию складчатых поясов.

Метаморфизм, сопровождающий мигматизацию и непосредственно связанный с гранитным магматизмом, с возрастанием флюидного давления приобретает все более калиевый характер и сопровождается вытеснением плагиоклаза калиевым полевым шпатом, как показано на рис. 6, где типичные тренды мигматизации нанесены с учетом литературных данных [19] в сопоставлении с трендом изменения состава гранитной эвтектики под давлением воды (P_{H_2O}) и с добавлением фтора при $P_{H_2O} =$

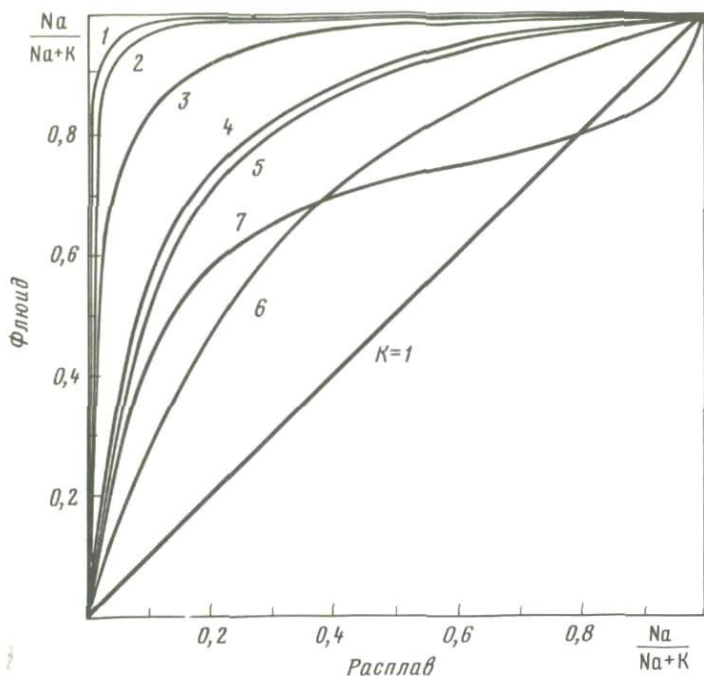


Р и с. 6. Изменение эвтектических составов (котектические линии) гранитов в зависимости от давления воды, кбар (1), при постоянном $P_{H_2O} = 1$ кбар и различном содержании фтора, % (2) [14], в сопоставлении с главными трендами (стрелки) [19] изменения состава гранитизированных метаморфических пород – плагиогнейсовых (3) и гнейсовых (4)

= 1 кбар (данные Д. Мэннинга и М. Пишавана [14]). Эти данные показывают, что выплавление гранитной эвтектики не играло существенной роли в генезисе мигматитов, которые образуются в результате сложного аллохимического метаморфизма под действием на плагиогнейсовые толщи пород трансмагматических флюидов, связанных с глубинными (более высокое флюидное давление) очагами калиевых гранитных магм. В глубинных гранулитовых формациях гранитизация проявляется регионально, а в зонах меньшей глубинности она локализована в гранито-гнейсовых куполах с максимально проявленным метаморфизмом.

Гранитные магмы, которые генерируются в глубинных гранулитовых формациях и в гнейсовых куполах, могут внедряться в верхние горизонты земной коры. Интрузивы отличаются от купольных структур тем, что их внедрение не сопровождается развитием широкой метаморфической зональности (см. рис. 4, III), а только узкими зонами контантовых роговиков (IV).

В после- и эпиорогенный периоды эродированные складчатые формации активизируются с внедрением в них гранитных плутонов, щелочных и основных пород и долеритовых даек, что сопровождается контактовым метаморфизмом (роговики фациальной серии IV, см. рис. 2 и 3), отвечающим низкому давлению и высокой температуре. Внедрения магматических пород могут не сопровождаться образованием метаморфических пород и иметь "сухие" контакты, в которых инфильтрация флюидов во вмещающие породы была затруднена или вообще отсутствовала.



Р и с. 7. Распределение щелочей между полевошатовым расплавом $(\text{Na}, \text{K}) \text{AlSi}_3\text{O}_8$ и различными компонентами трансмагматических флюидов по данным термодинамических расчетов (K – коэффициент распределения)

1 – оксид ($K = 582,1$); 2 – сульфид (275,4); 3 – фторид (45,6); 4 – карбонат (10,74); 5 – гидрид (9,53); 6 – хлорид (3,614); 7 – хлорид (эксперимент)

Метаморфизм, таким образом, всегда происходит в непосредственной связи с магматизмом, определяющим его геохимическую специфику, под влиянием на породы трансмагматических флюидов. С воздействием флюидов на расплавы связывается и эволюция магматизма в зависимости от характера субстрата, в котором развиваются магматические очаги. Воздействие трансмагматических флюидов на расплавы всегда сопровождается возрастанием в последних калиево-натриевого отношения, так как в равновесиях флюид–расплав при любом компонентном составе флюидов калий концентрируется в расплаве, а натрий – в равновесном с ним флюиде (рис. 7). В условиях относительно открытых малоглубинных систем это флюидно-магматическое взаимодействие проявляется относительно слабо, но оно усиливается с переходом к плутоническим очагам все более высокого флюидного давления в результате понижения скорости фильтрации флюидов через расплавы как в сериях щелочных пород, так и в рядах "коровых" кислых образований, в которых одинаково закономерно возрастает роль калия относительно натрия (см. рис. 1).

На фоне этой универсальной закономерности развития магматизма крайне эффективно проявляется влияние состава субстрата, за счет которого происходит разрастание магматических очагов (развитие магматизма). Компоненты вмещающего субстрата, растворяясь во флюидах, радикально

смещают флюидно-магматические равновесия и определяют, таким образом, направление эволюции магматизма. Поэтому развитие гранитизации протекает различно в вулканогенных и метапелитовых толщах. Вулканогенные комплексы основного состава бедны калием, так что нормальный калиевый тренд эволюции гранитного магматизма в них редуцирован и широко распространены плагиогнейсовые породы (эндербиты, роговообманковые и биотитовые плагиогнейсы), плагиомигматиты и плагиограниты, замещающие основные гранулиты и амфиболиты, тогда как породы калиевого ряда (чарнокиты, гнейсы, мигматиты, граниты) возникают в ограниченном объеме на поздних стадиях гранитизации. В противоположность этому метапелитовые толщи первично богаты калием, что способствует эволюции гранитного магматизма, который быстро приобретает калиевый характер, так что плагиогранитный этап редуцируется и может вообще выпадать. Это различие наглядно проявляется, например, в архейских амфиболит-зеленокаменных поясах (Костомукша в Карелии и др.), в которых различаются мигматит-плагиогнейсовые купола (эндербитовые и др.), амфиболитовые и зеленокаменные слабо метаморфизованные и мигматизированные комплексы (межкуольные реликты, сохранившиеся от замещения плагиогнейсами) и метапелитовые сланцы и железистые кварциты, в ассоциацию с которыми входят замещающие их нормальные калиевые мигматиты и граниты. Вообще гранитному магматизму свойственна эволюция в сторону калиевых составов. В режиме этой эволюции магматизма флюидное давление играет главную роль, способствуя усилению флюидно-магматического взаимодействия, генерации гранитных расплавов и приобретению ими все более калиевого характера. В результате флюидно-магматического щелочного обмена плагиогранитный магматизм в глубинных зонах обычно завершается магматизмом нормального калиевого характера, с которым непосредственно связываются биотитизация пород и их широкая метаморфическая фельдшпатизация (замещение плагиоклаза калиевым полевым шпатом). Непосредственная связь метаморфических преобразований и мигматизации гнейсовых пород с развитием гранитного магматизма впервые была установлена Дж. Седерхольмом [20]. Гранитный расплав и отделяющийся от него мигматизирующий флюид ("ichor") рассматривались им в качестве главных агентов мигматизации. Физико-химическая модель взаимоотношений магматических и метаморфических процессов в ходе развития мигматитов разработана Д.С. Коржинским [10] на основе его представлений о трансмагматических флюидах, посредством которых гранитные магмы замещают гнейсовый субстрат с избирательным усвоением его компонентов и производят его аллохимический метаморфизм ("метасоматоз, связанный с гранитизацией", по Д.С. Коржинскому). Эти представления должны быть дополнены учетом эффективности флюидно-магматического взаимодействия, в результате которого в ходе эволюции мигматитообразования ("созревания" гранитного магматизма) возрастает калиево-натриевое отношение гранитных расплавов. В результате этого процесса и обеспечивается главный петрохимический тренд гранитизации (см. рис. 6). Закономерная смена стадии плагиомигматизации стадией нормальной калиевой мигматизации в ходе геоструктурного развития мигматитовых областей подчеркивалась Дж. Седерхольмом еще в 1907 г. [20], он разделял эти стадии мигматитов во вре-

мени периодом жестких деформаций (внедрением даек диабазов и др.), что в дальнейшем получило название эффекта Седерхольма.

Таким образом, геохимическая эволюция метаморфизма подвижных поясов, как рифтогенного (доскладчатого), так и орогенного (постскладчатого), отражает развитие магматизма в глубинных очагах, порождающих метаморфизирующие флюиды, потоки которых имеют трансмагматическую природу.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Баженов И.К., Индукаев Ю.В., Яхно А.В.* Самородное железо в габбро-долеритах р. Курейки (Красноярский край) // Зап. Всесоюз. минерал. о-ва. 1959. Т. 88, вып. 2. С. 180–184.
2. *Бородавская М.Б., Рожков И.С.* Месторождения золота // Рудные месторождения СССР. М.: Недра, 1974. Т. 3. С. 5–77.
3. *Вагнер П.А.* Месторождения платины и рудники Южной Африки. М.: Цветметиздат, 1932. 279 с.
4. *Годлевский М.Н.* Траппы и рудоносные интрузии Норильского района. М.: Госгеолтехиздат, 1959. 98 с.
5. *Егоров Л.С.* Еще раз о форме, структуре и эволюции Гулинского массива ультраосновных–щелочных пород и карбонатитов // Изв. АН СССР. Сер. геол. 1989. № 1. С. 36–44.
6. *Егоров Л.С., Гольдбург Т.Л., Шихорина К.М.* Геология и петрография магматических пород Гулинской интрузии // Гулинская интрузия ультраосновных–щелочных пород. М.: Госнаучтехиздат, 1961. С. 1–92.
7. *Жариков В.А.* Проблемы гранитообразования // Вестн. МГУ. Сер. 4, Геология. 1987. № 6. С. 3–14.
8. *Жариков В.А., Иванов И.П., Литвин Ю.А., Ишбулатов Р.А.* Экспериментальные исследования плавления пород щелочноземельной серии при давлении 35 кбар // Докл. АН СССР. 1974. Т. 219, № 2. С. 443–446.
9. *Кононова В.А., Лапутина И.П., Первов В.А.* Комагматичные серии формации щелочных и ультраосновных пород // Изв. АН СССР. Сер. геол. 1978. № 4. С. 5–28.
10. *Коржинский Д.С.* Гранитизация как магматическое замещение // Там же. 1952. № 2. С. 56–69.
11. *Коржинский Д.С.* Кислотно-основное взаимодействие компонентов в силикатных расплавах и направление котектических линий // Докл. АН СССР. 1959. Т. 128, № 2. С. 383–386.
12. *Максимов А.П.* Экспериментальное исследование физико-химических условий кристаллизации андезитов Ключевской группы вулканов: Автореф. дис. ... канд. геол.-минерал. наук. М., 1989. 27 с.
13. *Маракушев А.А.* Магматическое замещение и его петрогенетическая роль // Очерки физико-химической петрологии. М.: Наука, 1987. Вып. XIV. С. 24–38.
14. *Мэннинг Д., Пишаван М.* Экспериментальные исследования роли фтора и бора в образовании поздних гранитных пород и связанного с ними оруденения // XXVII МГК: Доклады. Т. 9. Петрология. М.: Наука, 1984. С. 166–174.
15. *Потапов В.В., Маликова И.Н.* Баланс вещества в процессе формирования Каркаралинского плутона. Новосибирск: Наука, 1973. 258 с.
16. *Brunn J.H.* Mise en place et differentiation pluto-volcanique du cortège ophiolitique // Rev. géogr. phys. et géol. dyn. 1960. Vol. 3. P. 115–132.
17. *Cawthorn R.G., Davies G.* Experimental data at 3 kbars pressure to the Bushveld complex // Contrib. Miner. and Petrol. 1983. Vol. 83, N 1/2. P. 128–135.
18. *Mantle metasomatism / Ed. M.A. Menzies, C.J. Hawkesworth.* N.Y.: Acad. press, 1987. 472 p.
19. *Migmatites / Ed. J.R. Ashworth.* N.Y., 1985. 302 p.
20. *Sederholm J.J.* Om granit och gneis // Bull. Comm. Geol. Finl. 1907. N 23.

М.Б. Эпельбаум, М.В. Боголепов

ФЛЮИДНО-МАГМАТИЧЕСКОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ КАК ФАКТОР ГРАНИТИЗАЦИИ

Проблема взаимодействия флюида и силикатного расплава является одной из основных для описания магматического процесса. Собственно отличие магмы от "привычных" силикатных расплавов, с которыми человек сталкивается в своей технической деятельности (шлаки, стекла, каменное литье и др.), заключается в присутствии в магмах летучих компонентов. И особенности процесса магмообразования в значительной мере обусловлены взаимодействием минералов с флюидной фазой в ходе образования расплава.

Роль флюидной фазы при плавлении минеральной среды в глубинных условиях может быть рассмотрена в нескольких аспектах: 1) влияние на состав эвтектических точек и температуру плавления (конфигурацию диаграмм состояния); 2) влияние на транспортные процессы в плавящемся субстрате.

Нельзя не отметить, что в творчестве Д.С. Коржинского флюидно-магматическому взаимодействию в магматическом процессе уделялось много внимания, особенно в связи с проблемами гранитизации. Эти работы содержали не только ряд новых принципов, гипотез (сквозьмагматические растворы, кислотно-основное взаимодействие), но и прямые формулировки задач для экспериментальной петрологии. В этой работе мы считали своей целью рассмотреть состояние экспериментального решения некоторых задач, которые ставились Д.С. Коржинским.

Своеобразными эпиграфами к соответствующим разделам статьи могут служить цитаты из работ Д.С. Коржинского. Это позволит читателю не только ознакомиться с нынешним состоянием вопроса, но и почувствовать глубину предвидения Д.С. Коржинского.

"Магматический характер гранитов доказывается повторяемостью их состава в разных массивах. Состав в областях гранитизации не является производным от среднего состава замещаемых толщ, но имеет тяготение к определенной и довольно узкой области составов. Это может быть объяснено только эвтектичностью или котектичностью их состава" [10, с. 58].

В работе "Гранитизация как магматическое замещение" 1952 г. [10] Д.С. Коржинский не только поставил ряд задач для исследования, но и предвосхитил результат знаменитой, ставшей классической работы О. Таттла и Н. Боуэна 1958 г. [29], где была экспериментально доказана эвтектичность гранитоидов. Соображения о том, что плавление происходит не благодаря перегревам, а в результате взаимодействия пород с восходящими потоками расплавов, подтверждены в недавнее время работой Л.Л. Перчука [17] и расчетами А.С. Калинина [9], показавшего, что потоки $\sim 10^{-8}$ г/см² с способны в глубинных условиях приводить к плавлению гранитных магм. Получила подтверждение идея Д.С. Коржинского

о сквозьмагматических флюидах, о том, что магма может служить проводником флюидных потоков и при этом активно обмениваться компонентами с флюидом, быстро устанавливая с ним равновесие [22]. Заметим, правда, что сегодня на основе измерения коэффициентов диффузии в магматических расплавах и анализа процессов всплывания пузырьков флюида в магме с их массообменом мы можем сказать однозначно, что механизм таких потоков может быть только инфильтрационным, а не диффузионным. Флюидный поток, чтобы иметь какое-то геологическое значение, должен быть связан с переносом макрофазы — это поток пузырей или струй флюидной фазы. Стремление к установлению равновесного распределения компонентов между флюидом и расплавом есть причина массообмена, в том числе возможной метамагматической проработки расплава. — Установление магматической природы гранитов, рассмотрение гранитизации как процесса плавления привело к широкому изучению эвтектических соотношений в гранитоидных системах с летучими компонентами [15 и др.]. В результате установлено весьма существенное влияние флюидного режима (состава флюида) на диаграммы плавкости. Так, выявленное влияние состава флюида, его кислотности соразмерно с влиянием давления H_2O на состав эвтектики (котектического минимума) системы $Q-Ab-Or^1$. Этим наряду с глубиной образования и др. в значительной степени может быть объяснено разнообразие составов формирующихся гранитов.

Ранее А.Д. Кузнецовым и М.Б. Эпельбаумом [14] было исследовано влияние кислотности флюида на сдвиг эвтектики (по составу и температуре) в системах $Q-Or$ и $Q-Or-Bi$. Аналогичные результаты получены нами [1] теперь и для системы $Q-Ab$ (табл. 1). Надо заметить, что в этих опытах использовался не чистый Ab , а содержащий $\sim 1,5\%$ Or . Система на изменение кислотности отозвалась повышением в расплаве количества Fsp , что соответствует принципу кислотно-основного взаимодействия Коржинского [11] и качественно согласуется с ранее полученными по другой методике данными Г. фон Платена [27]. Эти результаты, возможно, не совсем точно отражают состав равновесного расплава- min , так как имеет место динамический процесс концентрирования калия, однако на рис. 1 видно, что они хорошо согласуются с материалами работы [29]. В этом плане интересны и впервые полученные данные по влиянию кислотности флюида на смещение неинвариантной точки в системе $Ab-Or$ [3]. Представленные в табл. 2 материалы получены нами [20] по диффузионной методике. Они показывают, как и следовало ожидать, повышение содержания ортоклаза в расплаве с ростом кислотности флюида. Заметим, что этот результат интересен в связи с наблюдаемыми трендами дифференциации ультракалевых липаритов Рудного Алтая [19]. Состав гранитоидов в изученной Э.Д. Фромбергом серии менялся практически только за счет Ab и Or . Автор использовал для объяснения такого тренда эффект кислотно-основного взаимодействия Коржинского [11] и предположение об эволюции флюидного режима в сторону роста кислотности, и теперь это нашло экспериментальное подтверждение.

¹ Приняты следующие условные сокращения: Ab — альбит, An — анортит, Bi — биотит, Di — диопсид, Fsp — щелочной полевой шпат, Or — ортоклаз, Q — кварц.

Таблица 1

Состав (в мас.%) первичной выплавки в системе $Q-Ab_{98,5}Or_{1,5}$ при $P_{fl} = 1$ кбар

Состав исходной флюидной фазы	Q	Ab	Or	$T_{эвт}, ^\circ C$
H ₂ O	38,6	47,7	13,7	795 ± 5
1 н. водный раствор HCl	39,5	37,2	23,3	735 ± 5

Таблица 2

Состав (в мас.%) и температура точки минимума в системе $Ab-Or$ при $P_{общ} = P_{fl} = 1$ кбар

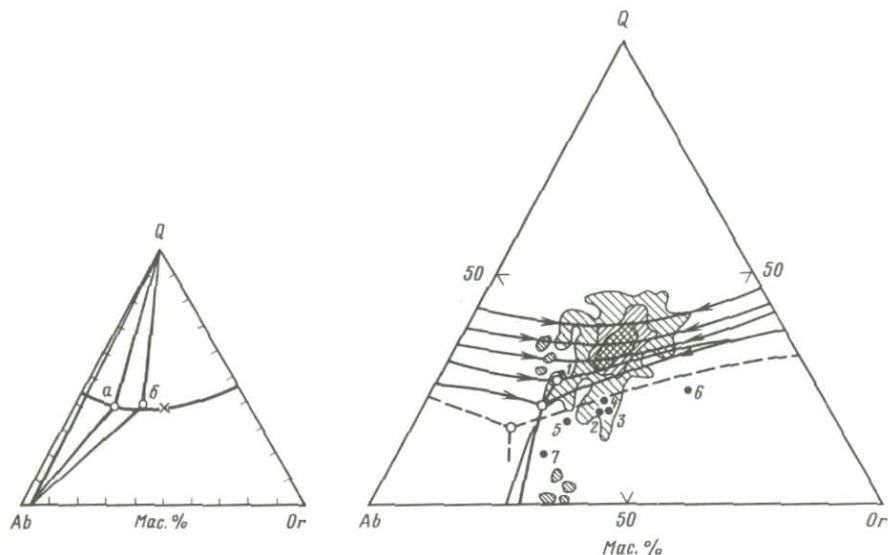
Состав исходной флюидной фазы	$T_{сол}, ^\circ C$	Ab	Or	X _{Cl}
H ₂ O	845 ± 5	70,5 ± 1	29,5 ± 1	—
0,5 н. HCl	820 ± 5	69,5 ± 0,5	30,5 ± 0,5	0,11
1,0 н. HCl	725 ± 5	68,4 ± 0,5	31,6 ± 0,5	0,20
2,0 н. HCl	700 ± 5	66,4 ± 1	33,6 ± 1	0,36

Таким образом, изучение влияния кислотности флюида на диаграммы плавкости простых систем, моделирующих граниты, показало, что оно значительно и сопоставимо с влиянием общего давления воды. Здесь уместно напомнить диаграмму $Q-Ab-Or$ О. Таттла и Н.Боузена [29] (рис. 2), где нанесены составы анализов 1269 обр. гранитоидов. Конечно, важным выводом из этой диаграммы является тяготение большинства составов к контекктическому минимуму. Однако нам представляется не менее важным и наличие самого "облака" составов. Отклонение их от эвтектических трендов в системе $Q-Ab-Or-H_2O$ обусловлено, как нам представляется, именно разнообразием флюидного режима.

"К сожалению, экспериментальные работы, осветившие состав эвтектических расплавов в отношении кварца и полевых шпатов, не дали еще ответа на вопрос о содержании в гранитной эвтектике биотита, магнетита или других темноцветных минералов. Это количество должно сильно зависеть от щелочнометальности трансмагматических флюидов. Но во всяком случае те аляскитовые граниты и аплиты, в которых темноцветные почти или совершенно отсутствуют, нельзя считать эвтектическими. Скорее всего, они образовались из дебазифицированной трансмагматическими растворами магмы" [12, с. 150].

"Потоки сквозьмагматических растворов, поднимаясь в менее прогретые зоны и охлаждаясь, повышают свою кислотность и становятся способными производить дебазификацию магм и затем пород, через которые они просачиваются" [12, с. 149].

Особым вопросом, к которому неоднократно и с разных точек зрения



Р и с. 1. Изменение состава начальной выплавки в системе $Q-Fsp$ при $P_{фл} = 1$ кбар в зависимости от состава флюида
a - H_2O ; *б* - 1 н. HCl

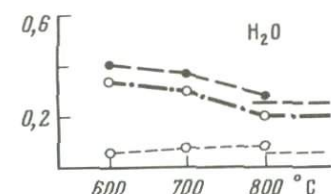
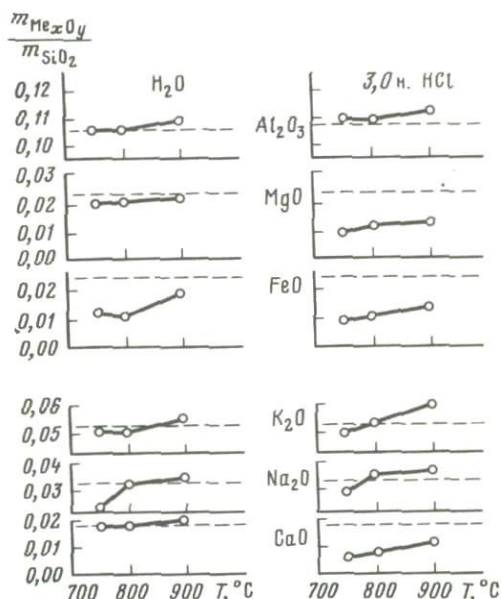
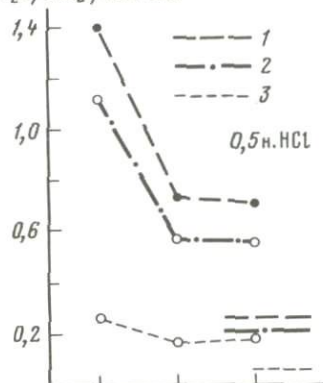
Р и с. 2. Распределение нормативных *Ab*, *Or*, *Q* в 1269 анализах пород, по [29]; котектические линии нанесены по [26, 29]

Составы (пересчитанные на 100% *Ab*, *Or*, *Q*, см. табл. 5) экспериментальных выплавов при $P_{фл} = 5$ кбар в системах: 1 - *Ab*, *Or*, *Q*, 2 - биотит-силлиманитовый гнейс, 3 - гранит, 4 - диоксид + эвтектика *Ab*, *Or*, *Q* (смесь), 5 - базальт + кварц (1-5 - в присутствии H_2O), 6 - гранит + 1 н. KCl, 7 - гранит + 1 н. NaCl

подходил Д.С. Коржинский [12], является содержание в гранитах меланократовой составляющей. Эксперименты, проведенные А.Д. Кузнецовым [14], показали, что при $P_{H_2O} = 1$ кбар и 3 н. HCl в составе эвтектики содержится всего около 3% *Bi* вместо 5-6% при $P_{H_2O} = 1$ кбар. Тем не менее это величина значительная. Если учесть, что она получена в условиях неправдоподобно кислого для природных условий раствора, станет ясно, что лейкократовые граниты действительно следует считать, как утверждал Д.С. Коржинский [13], продуктами метамагматического процесса. Таким образом, возникла задача экспериментального изучения процесса дебазификации магмы флюидом. В работах [24, 25] ставились две задачи: 1) проверить наличие и масштабы температурного фактора кислотной агрессивности на простейших моделях; 2) смоделировать непосредственно на гранитных расплавах эффект метамагматического выщелачивания.

Экспериментальное изучение дебазификации расплавов при проработке их флюидами было начато с вопроса о влиянии температуры на кислотную агрессивность раствора в отношении простейших расплавов щелочно-силикатного состава $0,8 Na_2O \cdot 0,2 K_2O \cdot 4 SiO_2$ при 1 кбар и 600-800 °С. На рис. 3 [25] видно, что во флюидно-силикатной системе происходит перераспределение компонентов, причем с понижением температуры во флюи-

R_2O/SiO_2 , мол. дол.



Р и с. 3. Влияние температуры на отношение R_2O/SiO_2 во флюиде (H_2O и $0,5N. HCl$), равновесном с расплавом состава $0,8Na_2O \cdot 0,2K_2O \cdot 4SiO_2$, $P = 1$ кбар

1 — $Na_2O + K_2O$; 2 — Na_2O ; 3 — K_2O ; соответствующие прямые в области $> 800^\circ C$ — для исходного стекла

Р и с. 4. Влияние температуры на кислотную агрессивность флюида по отношению к гранитному расплаву. С понижением температуры содержание оснований в стекле уменьшается

де оказывается больше щелочей, т.е. его агрессивность возрастает. Эта закономерность прослеживается и по данным о составе водной фазы в равновесии с пегматитом из Спрус-Пайн [18]: растворение минералов в водной фазе идет инконгруэнтно, причем с понижением температуры соотношение R_2O/SiO_2 также возрастает.

Аналогичные результаты были получены и при экспериментах с гранитным расплавом (1 кбар, $750-900^\circ C$) [25]. Методика этих опытов предусматривала сбор флюидной фазы, упаривание, гомогенизацию твердого остатка в литиево-боратном стекле и изучение продукта на микрозонде. Благодаря этому можно было сравнивать поведение всех анализируемых компонентов расплава. Выяснилось, что в алюмосиликатном расплаве, каким является гранитный, растворами экстрагируются главным образом MgO , FeO , CaO . Более кислые составляющие (Q и Fsp) сохраняются (рис. 4). Итак, эксперимент подтверждает сделанное Д.С. Коржинским [13] предположение о влиянии температуры на кислотную агрессивность флюида. Преимущественный вынос Fe , Mg особенно четко наблюдается в хлоридных растворах. Например, в $NaCl$ идет перераспределение Na в расплав, а Fe — во флюид (табл. 3) [24].

Коэффициент экстракции ($K_3 = X_i^{сух. ост. фл} / X_i^L$) в существенной

Таблица 3

Коэффициенты экстракции некоторых петрогенных компонентов, полученные при взаимодействии гранитного расплава и флюида разного состава при $P = P_{\text{пл}} = 1$ кбар, по [24]

Состав флюида (0,5 н.)	$T_{\text{оп.}} \text{ } ^\circ\text{C}$	$K_3 = X_i^{\text{сух. ост. фл.}} / X_i$		
		SiO ₂	Al ₂ O ₃	Na ₂ O
H ₂ O	750	1,2	< 0,05	1
NaCl	750	0,3	< 0,05	He опр.
HCl	750	0,4	0,05	5,4
NaCl	750	0,2	< 0,05	He опр.
HCl	750	0,51	0,14	5,81
NaCl	900	0,13	< 0,05	He опр.
HCl	900	0,50	0,26	5,14

степени зависит от состава флюидов (см. табл. 3). Наиболее наглядно это выражено для FeO: в ряду H₂O–NaCl–HCl при 750 °C K_3^{FeO} изменяется соответственно 0,2–(~2)–25. Что касается влияния температуры, то в интервале 900–750 °C ее снижение ведет к явному увеличению кислотной агрессивности: K_3 FeO и MgO возрастает более чем в 2 раза (Mg – от 1,4 до 4,1; FeO – от 14,8 до 29,8 для 0,5 н. HCl). В то же время другие компоненты меняются не более чем в пределах ошибки определения. Анализы флюидной нагрузки подтвердили выводы, сделанные нами в опытах с простой системой и при изучении закаленных стекол гранитного состава. Таким образом, эксперименты по дискретному моделированию влияния температуры на распределение компонентов во флюидно-магматической гранитоидной системе показали, что метамагматическая дебазификация может обуславливать формирование лейкократовых разностей пород.

Касаясь механизма дебазификации и выноса в первую очередь слабых оснований (FeO, MgO) и лишь затем, уже при более жестких условиях (высоких P и T), почти всех оснований, надо отметить, что причину такого явления мы усматриваем в наличии в расплаве миналов – молекулярных образований, по составу отвечающих минералам. В расплаве элементы присутствуют в форме химических соединений (силикатов, алюмосиликатов и др.), но не простых окислов. Этому есть много доказательств, и число их все возрастает [22, 23]. Поэтому расплав ведет себя в какой-то степени подобно смеси минералов (их молекул). Именно с этим связано некоторое подобие или общность метамагматизма с метасоматизмом стадии кислотного выщелачивания. В обоих случаях, по-видимому, имеет место взаимодействие флюида с минералами породы (или с химическими соединениями в расплаве). На общность метамагматизма и метасоматизма обращал внимание Д.С. Коржинский.

“Гранитизация, следовательно, не представляет собой просто расплавление, но сопровождается изменением химического состава, так что боковые

	$K_3 = X_i^{\text{сух. ост. фл.}} / X_i$				Продолжительность опыта, сут (аналитик)
	K ₂ O	CaO	MgO	FeO	
	0,2	0,6	–	0,2	7 (В.Ю. Чевычелов)
	3,0	0,7	–	3,8	То же
	2,1	1,3	–	25,0	”
	1,86	0,93	–	1,12	1 (Т.П. Салова)
	1,87	1,33	4,1	29,8	То же
	0,62	0,74	–	0,26	”
	1,7	1,36	1,4	14,8	”

породы замещаются магмой, состав которой приближается к эвтектике” [10, с. 58].

“Но тут возникает проблема, как могут растворы, возникающие в глубинных подкоровых зонах весьма основного состава, производить дебазификацию менее основной коры” [12, с. 148].

Теперь обратимся собственно к процессам выплавления гранитной магмы в условиях флюидного потока и гранитизации как магматического замещения. Несмотря на обширную литературу по гранитизации (высокотемпературному метаморфизму), многие моменты до сих пор остаются малоизвестными. Некоторые из них обсуждаются ниже.

При рассмотрении плавления в открытых системах Д.С. Коржинский, с одной стороны, обращал внимание на привнос и вынос компонентов в ходе гранитизации (и влияние флюидного режима на состав формирующегося расплава). С другой стороны, важнейшим моментом для гипотезы Коржинского является возможность формирования эвтектического расплава на произвольной (в определенных пределах) минеральной среде.

Рассмотрим некоторые особенности плавления многофазных природных систем в условиях флюидных потоков. Так как химические потенциалы компонентов во всех находящих в равновесии фазах равны, то плавление минерала, например, в системе $A + B + fl$ может происходить не только на контакте A и B , но и на поверхности $A + fl$ (или $B + fl$). Эвтектический расплав $A-B$ с растворенными в нем компонентами флюида будет образовываться за счет поступления B из флюида к поверхности A (A из флюида к поверхности B). Таким образом, вместо традиционной записи плавления

$A_s + B_s \xrightarrow{fl} (A + B)_L$ (эвт.) в этом случае следует реакцию записать так: $A_s + B_{fl} \xrightarrow{B_s} (A + B)_L$ (эвт.) (над стрелкой показана присутствующая в системе фаза). Поместив зерно одного из эвтектических минералов (A) в пространство, занимаемое флюидом при температуре T (где $T_{\text{сол}} < T < T_{\text{пл}A}$), а смесь прочих минералов – на дне той же ампулы при $T \leq T_{\text{сол}}$, после экспе-

римента мы видим, что такое отдельно размещенное зерно (далее будем его называть индикатором) по всей омываемой флюидом поверхности остекловано, т.е. оно было покрыто эвтектическим расплавом. Таким образом, опыт подтверждает, что в присутствии флюида эвтектический расплав возникает на отдельно взятом зерне эвтектического минерала, не контактирующем с другими эвтектическими минералами (или находящемся в контакте с неэвтектическими минералами). На эту возможность в геологической литературе почему-то до сих пор не обращалось внимания, хотя этот процесс, как уже сказано, нетрудно наблюдать в эксперименте с флюидно-силикатными системами. В то же время в принципе подобная картина описана, например, в монографии П.П. Будникова и А.М. Гинстлинга [4]. Этими авторами рассмотрено значение газовой и жидкой фаз для реакций в смесях твердых веществ. В частности, отмечается, что благодаря переносу компонентов системы газовой фазой в реакцию включается вся поверхность зерен твердых фаз. Для реальных размеров зерен ($1-10^{-3}$ см) это означает увеличение поверхности химического взаимодействия в 10^4-10^7 раз. Следует, правда, заметить, что в этой работе рассмотрено образование только твердых продуктов реакции, а газовой и жидкой фазами считаются соответственно продукты возгонки или диссоциации исходных компонентов либо продукты их плавления.

В нашем случае происходило взаимодействие твердых фаз с флюидной с образованием жидкой фазы (магмы). При этом перенос флюидной фазой компонентов минералов, как нам представляется, объясняет важнейшие наблюдаемые при гранитизации факты. К их числу мы относим само замещение занимаемого минералом объема расплавом, одинаковый (эвтектический) состав расплава на месте разных замещаемых минералов, достаточно глубокое проплавление без признаков заметного перегрева.

Использование указанной выше особенности плавления во флюидно-силикатных системах позволило нам разработать методику экспериментального определения наиболее низкотемпературного расплава, формирующегося при фракционном плавлении в многокомпонентных системах [2]. Фракционное плавление в простых системах (без твердых растворов) ведет к образованию ступенчатых по составу расплавов, например эвтектик $A-B-C$, затем остаточных $B-C$ и, наконец, чистого B . Это позволяет нам в эксперименте несколько перегреть кристаллы-индикаторы и полагать, что при этом не будет существенного отклонения от эвтектики, так как обеспечивается приток всех необходимых компонентов к зоне расплава. Мы опробовали методику на системе $Q-Ab-Or$, где можно было сравнить результаты с классическими опытами О. Таттла и Н. Боуэна [29]. Эта проверка показала, что предложенный метод действительно может использоваться для достаточно точного определения расплава-*min* в многокомпонентных системах (табл. 4). Критерием контроля служит идентичность состава расплава на двух замещаемых минералах-индикаторах. Преимуществами разработанной методики являются ее экспрессность (так как отпадает необходимость многих опытов с дискретными по составу смесями) и возможность работы с многокомпонентными смесями и породами (произвольным числом компонентов). В частности, мы провели серию экспериментов, подтверждающих и иллюстрирующих мысль о том, что формирование анатектических гранитоидов обусловлено выплавлением эвтектики или расплава-

Сравнение результатов определения составов (в мас. %) расплава-*mip* в системе *Q-Ab-Or* при разных давлениях по предложенной методике и по данным классических экспериментов [26, 29]

Минерал	1 кбар				5 кбар			
	на <i>Ab</i>	на <i>Or</i>	среднее	по [29]	на <i>Ab</i>	на <i>Or</i>	среднее	по [26]
Альбит	36,7	37,4	37,05	38,0	47	48,9	48,0	50
Ортоклаз	24	24,6	24,3	25	24,1	23,0	23,55	24,0
Кварц	39,3	38	38,65	37	28,9	28,1	28,5	26,0

mip и что с этим связана определенность их состава. Поэтому минеральный состав исходной породы мало влияет на состав выплавки. Большое значение, по-видимому, имеют термодинамические условия — *P*, *T*, $\mu_{\text{ВПК}}$. В табл. 5 приведены результаты опытов начального плавления разных минеральных смесей в одинаковых условиях². Средние составы начальных выплавок на смесях (биотит-силлиманитовый гнейс, гранит, смесь 50% *Di* + 50% (*Ab* + *Q* + *Or*), базальт + кварц) достаточно близки. Существенное различие отмечается лишь по *CaO* и *Al₂O₃*, хотя они, очевидно, перекрываются дисперсией значений, полученных по профилям 1–3 (см. табл. 5). Итак, проведенный эксперимент, как этого и следовало ожидать, демонстрирует образование анхизтектического гранитоидного расплава независимо от валового состава субстрата. Важно лишь присутствие в нем основных минералов гранита.

Эксперименты по определению состава начальных выплавок из гранитного материала при взаимодействии с растворами *NaCl* и *KCl* показали значение флюидного режима (см. табл. 5). При сохранении в выплавке, как и в случае водного флюида, суммы щелочей порядка 10–10,5%, что соответствует результатам [26], мы получили в растворе *KCl* выплавку, сильно обогащенную *Or*, в *NaCl* — обогащенную *Ab*. Это свидетельствует о том, что характер щелочнометальности флюида способен существенно влиять на состав выплавок.

В связи с новыми экспериментальными возможностями напрашивалось прямое моделирование гранитизации под воздействием флюидов, отделяющихся при кристаллизации базитовых магм. Д.С. Коржинский, как уже упоминалось, задавался вопросом, каким образом дебазификация может производиться флюидами, выделяемыми из глубоких подкорковых зон весьма основного состава. Уже из предыдущих опытов ясно, что дебазификация породы при магматическом замещении, если ее понимать как разницу в составе исходной породы и полученного гранита, связана собственно с лейкократовостью состава наиболее низкотемпературной эвтектики в многокомпонентной природной системе. Мы провели дополнительные эксперименты, имеющие целью продемонстрировать образование гранитного расплава непосредственно в атмосфере флюида (при 5 кбар), равновесного с ми-

² При пересчете на нормативные минералы *FeO* и *MgO* не учитывались, так как их абсолютные содержания меньше, чем погрешность определения.

Таблица 5

Химический состав (в мас. %) первичного расплава, образующегося при плавлении различных минеральных субстратов при $P_f = 5$ кбар, и результаты пересчета на нормативные минералы

Компоненты	Биотит-силлиманитовый гнейс + H ₂ O						
	на Ab			на Or			
	профиль 1	профиль 2	среднее	профиль 1	профиль 2	профиль 3	среднее
Na ₂ O	4,8	4,5	4,65	4,6	5,4	5,5	5,17
MgO	0,1	0,1	0,1	0,3	0,1	0,2	0,20
Al ₂ O ₃	16,9	17,6	17,25	16,6	15,9	18,6	17,04
SiO ₂	71,3	71,1	71,2	71,2	70,8	69,4	70,44
K ₂ O	5,7	5,5	5,5	5,7	5,6	5,2	5,50
CaO	1,0	0,9	0,95	1,3	2,0	0,8	1,38
FeO	0,2	0,3	0,25	0,3	0,2	0,3	0,27
Ab							
Or							
An							
Q							

Таблица 5 (окончание)

Компоненты	Гранит + 1 н. NaCl			Базальт + Q + H ₂ O		
	на Ab	на Or	среднее	на Ab	на Or	среднее
Na ₂ O	6,8	7,2	7,0	5,9	6,1	6,0
MgO			—	1,8	1,6	1,7
Al ₂ O ₃	19,4	19,2	19,3	18,3	18,8	18,55
SiO ₂	68,9	68,9	68,9	68,9	68,1	68,5
K ₂ O	4,7	4,7	4,7	4,6	4,9	4,75
CaO	0,1	0,1	0,1	0,4	0,4	0,4
FeO				0,1	0,1	0,1
Ab			60,8			53,1
Or			28,4			29,3
An			—			2,1
Q			10,8			15,5

нералами базальта. Для этого в качестве твердого субстрата, поставляющего компоненты во флюид, был взят базальт в смеси с кварцем, а в зону с температурой выше $T_{звт}$ подвешены кристаллы плагиоклаза и ортоклаза. Как и следовало ожидать, на кристаллах-индикаторах образовался гранитоидный расплав (см. табл. 5). Таким образом, в этом опыте, по существу, смоделировано выплавление гранитного материала в системе при взаимодействии силикатного субстрата с флюидом, находящимся в контакте с

	Гранит + H ₂ O	0,5 Di + 0,5 (Ab + Q + Or + H ₂ O)	Гранит + 1 н. KCl			
	среднее на Ab и Or	среднее на Ab и Or	среднее на Ab и Or	на Ab	на Or	среднее
	4,90	5,03	5,00	2,8	2,6	2,7
	0,15	0,18	0,20			Не опр.
	17,15	18,50	17,90	17,3	16,3	16,8
	70,82	70,30	70,90	70,2	72,2	71,2
	5,55	5,60	5,35	8,1	7,6	7,85
	1,17	0,22	0,45	1,6	1,3	1,45
	0,26	0,17	0,20			Не опр.
	42,0	44,3	43,7			23,1
	33,3	34,4	32,7			46,9
	5,9	1,0	2,3			7,3
	18,8	20,3	21,3			22,7

базальтом. В то же время аналогичный опыт, проведенный в тех же условиях, но без кварца в смеси, не дал расплава. И это несмотря на то, что флюид над базальтом в результате инконгруэнтного растворения минералов последнего имеет высокое содержание SiO₂ (до 80–90% в пересчете на сухой остаток водного флюида) [7]. Следовательно, высокое содержание SiO₂ во флюиде, очевидно, не создает потенциала μ_{SiO_2} , соответствующего тому же флюиду при добавлении к минералам базальта еще и кварца, и, значит, не может дать гранитоидного расплава. Мы к этому результату вернемся немного ниже.

Нам кажется, что приведенные здесь результаты опытов не только демонстрируют особенности плавления во флюидно-силикатной системе, влияние разных факторов на состав расплава, но и дают дополнительную почву для размышлений о механизмах основных процессов, ведущих к гранитизации. При этом целесообразно с учетом приведенных результатов остановиться на следующих вопросах: каким путем осуществляется столь глубокое изменение состава при гранитизации (дебазификация и привнос-вынос); как происходит замещение разных минералов породы на гранитный расплав; каковы соотношения между явлениями магматического замещения и фракционного плавления.

Интересно было бы соотнести полученный в этом разделе материал с современными представлениями о гранитизации. Сопоставление и анализ разных точек зрения содержатся в недавней работе В.А. Жарикова [8]. Будучи в целом солидарны с этими представлениями, мы хотели бы высказать некоторые соображения относительно деталей процесса.

О дебазификации и привносе-выносе компонентов флюидом при гранитизации. В.А. Жариков выделяет в непрерывном и едином процессе грани-

тизации четыре стадии: метасоматическая фельдшпатизация, начальная стадия плавления, стадия мигматитов, стадия массивов. Очевидно, что процесс дебазификации пород, для которого нужен привнос SiO_2 и R_2O и вынос MgO , FeO , идет на всех перечисленных стадиях и осуществляется при этом по разным механизмам. Вероятно, основной в этом плане является стадия метасоматической фельдшпатизации. Однако не менее важны и другие процессы, ведущие к дебазификации в ходе магматического замещения: парциальное плавление, при котором формируется лейкократовая эвтектика; математическая дебазификация в результате взаимодействия расплава с потоком глубинного флюида. Все это демонстрируется описанными выше экспериментами и подтверждает высказанную В.А. Жариковым в [8] мысль, что дебазификация при гранитизации является односторонним процессом. Можно лишь подчеркнуть, что процесс этот многоплановый, осуществляющийся на разных стадиях и по разным механизмам.

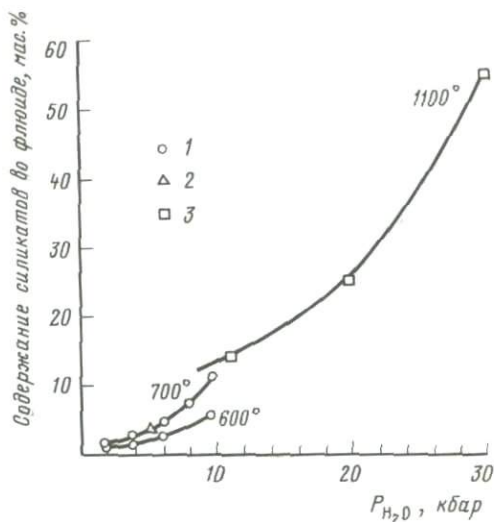
Нельзя не коснуться и вопроса о том, как осуществляется привнос-вынос компонентов при гранитизации в таких больших масштабах. Сейчас существует мнение, что этот процесс происходит благодаря тому, что глубинный флюид может быть высококонцентрированным (до 30% растворенного в нем силикатного вещества) и что этот флюид характеризуется высокими содержаниями SiO_2 и R_2O вследствие инконгруэнтной растворимости минералов (несмотря на то что он генерируется высокоосновными породами). Все это действительно так. Однако те же экспериментальные данные [см. 7, 24] не подтверждают возможности образования концентрированных флюидов, богатых FeO и MgO , в условиях гранитизации. Вообще поднимающиеся флюиды при понижении давления теряют способность к растворению оксидов, что следует из рис. 5, где приведены данные для водной фазы, равновесной с пегматитом (Спрус-Пейн), базальтом [7] и флогопит-форстеритовой ассоциацией [28]. Растворимость существенно уменьшается при понижении давления, как, впрочем, и при понижении температуры, т.е. в целом поднимающийся флюид должен сбрасывать в породу растворенное вещество. О составе выделяющегося из водного флюида твердого вещества определенно судить трудно. Однако, по данным [7] (сухой остаток флюида при 5 кбар и 1100°C содержит до 90% SiO_2 , 3,7% R_2O , 4,9% Al_2O_3 , 1,1% CaO), можно ожидать выделения кварца и полевых шпатов. Интересно и крайне важно, что равновесный с базальтом флюид при декомпрессии также будет выделять кварц (по данным [7], в сухом остатке после опыта при $P_{\text{H}_2\text{O}} = 5$ кбар и 1100°C содержится более 80% SiO_2). Нам именно этот процесс представляется важнейшим элементом, играющим роль как бы "спускового крючка" для начала парциального плавления (вспомним, что в отсутствие кварца равновесный с базальтом флюид не формирует гранитного расплава). Эта особенность состава "базальтового" флюида и неизбежное выделение из него кварца при перемещении в верхние слои земной коры, как нам кажется, хорошо объясняют привнос кремнезема и щелочей. Одно это уже будет вести к "дебазификации" породы (за счет разбавления кварцем и полевым шпатом) и создавать условия для выплавления гранитной эвтектики в изначально не содержащей кварца породе. Что же касается выноса FeO , MgO , то, возможно, он имеет меньшие масштабы и осуществляется, по-видимому, за счет взаимодействия пород (и расплава в ходе метамагматизма)

Р и с. 5. Содержание силикатов (в мас.%) в водном флюиде, равновесном с пегматитом (1), базальтом (2) и форстерит-флюопитовой ассоциацией (3).

с кислотными компонентами флюида, в первую очередь галогенами. Опыты показывают, что если во флюиде растворены щелочные соли, то при взаимодействии с породой происходит катионный обмен с выносом во флюид Fe и Mg (Ca). Объясняется это тем, что пироксены и оливины являются более основными, чем щелочные полевые шпаты, образующиеся при этом процессе.

Обсуждать количество флюида, необходимого для дебазификации и гранитизации, трудно, так как не ясны градиенты давлений флюидной фазы, возникающие в зонах гранитизации, а между тем привнос кремнезема и щелочей будет зависеть главным образом от его величины.

О магматическом замещении в ходе гранитизации. Механизм замещения различных минералов одновременно по значительному объему породы на расплав представлялся не ясным. Описанные опыты позволяют высказать предположение, что основой механизма такого замещения является особенность плавления во флюидно-магматических системах — расплав образуется одновременно на всех зернах, омываемых флюидом. Развитие зоны расплава за счет встречной диффузии компонентов зерна изнутри и прочих эвтектических компонентов и воды извне в расплав приводит к постепенному исчезновению минерала и замещению его (в геометрии исходного зерна) расплавом. Участие флюидного потока, таким образом, обеспечивает взаимодействие разных минералов (через флюид) и одновременное возникновение расплава. Иначе говоря, мы здесь придаем большое значение частичному плавлению (и дифференциации при этом вещества) и отнюдь не противопоставляем парциальное плавление процессу гранитизации. Парциальное плавление является одним из ведущих механизмов гранитизации, но в условиях флюидсодержащих систем с вполне подвижными компонентами (в условиях потоков глубинного флюида) оно приобретает новое качество. Что же касается постоянно поднимаемого в связи с этим вопроса о реститах, отсутствие которых заставляет некоторых авторов принять крайнюю позицию в вопросе о привносе-выносе вещества при гранитизации, то нам представляется, что образующийся при парциальном плавлении рестит в активную стадию магмообразования продолжает прорабатываться сквозьмагматическим флюидом и за счет этого меняет свой состав. Действительно, если парциальное плавление осложняется одновременно идущим взаимодействием рестита с флюидом, то составы рестита и



гранита не будут комплементарны. Сами же явления анатексиса и гранитизации разделять или противопоставлять, видимо, невозможно, так как это единый геологический процесс.

По нашему мнению, отмечаемые в этой работе особенности процесса гранитизации находят соответствие в описаниях различных объектов. В частности, для мигматитов в гранулитовых и амфиболитовых комплексах с рассеянным гранитным материалом В.С. Шкоджинским [21] было установлено постоянство соотношения мощностей перемежающихся слоев субстрата и гранитного материала, что может служить доказательством фракционного плавления исходной породы при флюидной проработке. Другие особенности мигматитов этого типа – общность минерального состава субстрата и жильного материала и равномерное пропитывающее распределение жильного материала – также согласуются с развиваемыми представлениями. Мигматизация такого типа в породах, не содержащих Q и Or , как это следует из приводимых в [21] таблицы, отсутствует.

Подобным же путем, очевидно, образовались и более крупные гранитные тела, например в южной части Алдано-Витимского щита, описанные С.Н. Гавриковой [5, 6]. Они залегают в мигматизированных гранулитах и являются продуктом дальнейшей локализации расплавленного вещества, часто не имеют четких границ с мигматизированной толщей. Подобные картины можно наблюдать и в гранитно-гнейсовых куполах [16]. Предполагаемое здесь преобладание привноса над выносом, возможно, находит отражение в воздыманиях участков гранитизации, в купольных структурах.

В заключение следует отметить, что работы Д.С. Коржинского по гранитизации и связанным с ней магматическим процессам послужили сильным толчком для экспериментального изучения флюидно-магматических систем и моделирования магматических процессов. При этом примечательно, что экспериментальные исследования разных аспектов гранитизации, на которых мы останавливались в этой работе, в значительной мере подтвердили гипотетические представления Д.С. Коржинского о физико-химических механизмах явлений, хотя, естественно, в каких-то отношениях детализировали и развили их. Нельзя не удивляться прозорливости и способности Д.С. Коржинского проникать так глубоко в физико-химические основы и механизмы геологических процессов, опережая на много лет экспериментальные возможности их изучения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Боголепов М.В., Эпельбаум М.Б. Влияние состава флюида на плавление в системе кварц–альбит // Магма и магматические флюиды. Черноголовка, 1985. С. 20–23.
2. Боголепов М.В., Эпельбаум М.Б. Метод изучения составов первых выплавов многокомпонентных флюидно-магматических систем // XI Всесоюз. совещ. по эксперим. минералогии: Тез. докл. Черноголовка, 1986. С. 24.
3. Боголепов М.В., Эпельбаум М.Б. Влияние кислотности равновесного флюида на смещение неинвариантной точки в системе альбит–ортоклаз // Докл. АН СССР. 1987. Т. 296, № 3. С. 707–709.
4. Будников П.П., Гинстлинг А.М. Реакции в смесях твердых веществ. М.: Стройиздат, 1971. 488 с.
5. Гаврикова С.Н. Гранитизация архейских гранулитов: (На примере Могочинского выхода в Олекминском Становике) // Очерки физико-химической петрологии. М.: Наука, 1982. Вып. 10. С. 110–140.
6. Гаврикова С.Н. Раннепротерозойская гранитизация в южной части Алдано-Витимс-

- кого щита // *Очерки физико-химической петрологии*. М.: Наука, 1987. Вып. 14. С. 64–90.
7. Горбачев Н.С., Каширцева Г.А. Флюидно-расплавное взаимодействие и эволюция океанических базальтов // *Очерки физико-химической петрологии*. М.: Наука, 1985. Вып. 13. С. 106–111.
 8. Жариков В.А. Проблемы гранитообразования // *Вестн. МГУ. Сер. 4, Геология*. 1987, № 6. С. 3–14.
 9. Калинин А.С. Магматические системы и оруденение на примере области тектономагматической активизации: Автореф. дис. ... д-ра геол.-минерал. наук. Новосибирск, 1982. 32 с.
 10. Коржинский Д.С. Гранитизация как магматическое замещение // *Изв. АН СССР. Серия геол.* 1952, № 2. С. 56–69.
 11. Коржинский Д.С. Кислотно-основное взаимодействие компонентов в расплавах // *Исследования природного и технического минералообразования*. М.: Наука, 1966. С. 5–9.
 12. Коржинский Д.С. Потоки трансмагматических растворов и процессы гранитизации // *Магматизм, формации кристаллических пород и глубины Земли*. М.: Наука, 1972. С. 144–153.
 13. Коржинский Д.С. Метамагматические процессы // *Изв. АН СССР. Сер. геол.* 1973. № 12. С. 3–6.
 14. Кузнецов А.Д., Эпельбаум М.Б. Экспериментальное изучение эффекта кислотно-основного взаимодействия в кислых расплавах. 2. Влияние кислотности равновесного флюида на смещение эвтектик кварц–ортоклаз и кварц–ортоклаз–биотит // *Очерки физико-химической петрологии*. М.: Наука, Вып. 8. С. 62–76.
 15. Кузнецов А.Д., Эпельбаум М.Д. Эвтектические соотношения в открытых системах с вполне подвижными компонентами. М.: Наука, 1985. 110 с.
 16. Летников Ф.А. Гранитоиды глыбовых областей. Новосибирск: Наука, 1975. 214 с.
 17. Перчук Л.Л. Термодинамический режим глубинного петрогенеза. М.: Наука, 1973. 319 с.
 18. Справочник физических констант горных пород / Под ред. С. Юарка. М.: Мир, 1969. 543 с.
 19. Фромберг Э.Д. О природе ультракалевых липаритов // *Докл. АН СССР*. 1980. Т. 253, № 3. С. 684–687.
 20. Чехмир А.С., Кузнецов А.Д., Эпельбаум М.Б. Диффузионная методика изучения ликвидусных отношений в гидротермальных условиях // *Проблемы эксперимента в твердофазовой и гидротермальной аппаратуре высокого давления*. М.: Наука, 1982. С. 203–206.
 21. Шкодзинский В.С. Проблемы физико-химической петрологии и генезиса мигматитов. Новосибирск: Наука, 1976. 224 с.
 22. Эпельбаум М.Б. Силикатные расплавы с летучими компонентами. М.: Наука, 1980. 255 с.
 23. Эпельбаум М.Б. Формирование химических соединений в силикатных расплавах и их роль в магматических явлениях // *Исследование структуры магматических расплавов*. Свердловск: УНЦ АН СССР, 1981. С. 33–40.
 24. Эпельбаум М.Б. Флюидно-магматическое взаимодействие как процесс формирования и фактор эволюции гранитоидных магм и рудоносных флюидов // *Эксперимент в решении актуальных задач геологии*. М.: Наука, 1986. С. 29–47.
 25. Эпельбаум М.Б., Салова Т.П., Тихомирова В.И. Влияние температуры на кислотно-агрессивность солянокислого флюида по отношению к расплавам $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ и гранита // *Очерки физико-химической петрологии*. М.: Наука, 1980. Вып. 9. С. 175–180.
 26. Luth W.C., Jahns R.H., Tuttle O.F. The granite system at pressures from 4 to 10 kilobars // *J. Geophys. Res.* 1964. Vol. 69, N 4. P. 759–773.
 27. Platen H. von. Kristallisation graniticher Schmelzen // *Beitr. Miner. Petrogr.* 1965. Bd. 11, № 4. S. 334–381.
 28. Ryabchikov I.D., Boettcher A.L. Experimental evidence at high pressure for potassic metasomatism in the mantle of the Earth // *Amer. Miner.* 1980. Vol. 65, N 9/10. P. 915–919.
 29. Tuttl O.F., Bowen N.L. Origin of granite in the light of experimental studies in the system $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8-\text{KAlSi}_3\text{O}_8-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ // *Mem. Geol. Soc. Amer.* 1958. P. 1–153.

И. А. Зотов

К ПРОБЛЕМЕ ИСТОЧНИКА ТРАНСМАГМАТИЧЕСКИХ ФЛЮИДОВ

Предположение о существовании в магмах потоков трансмагматических флюидов, проходящих через расплавы, было высказано Д.С. Коржинским в 1952 г. [5] при обсуждении процессов гранитообразования в областях региональной гранитизации. Они проявляются на глубинах 15–35 км, т. е. в основании континентальной коры. Проникновение на эти уровни поверхностных, метеорных вод маловероятно. Кристаллизационных летучих, выделяющихся из разогретых до состояния плавления метаморфических пород, явно недостаточно для возбуждения региональной гранитизации. Поэтому Д.С. Коржинский пришел к выводу о подкоровом – мантийном – источнике флюидов, участвующих в этом процессе.

В то время преобладали представления о резкой недосыщенности мантийного вещества легколетучими компонентами. Однако в середине 70-х годов в ксенолитах мантийных пород, вынесенных глубинными магмами, были обнаружены признаки метасоматоза, протекавшего в мантийных условиях. Факты проявления мантийного метасоматоза, осуществляющегося с участием воды, углекислоты, фтора, фосфора, имеются теперь в изобилии. Это подкрепило представление Д.С. Коржинского о мантии как источнике трансмагматических флюидов.

В современной петрологии оформилось и активно развивается новое научное направление о мантийных процессах, протекающих с участием флюидопотоков. В представлениях о них много неясного и спорного, касающегося состава флюидов, масштабов проявления и минерало-петрогеохимического выражения мантийного метасоматоза, его окислительно-восстановительных характеристик и многого другого. Вместе с тем сформировались некоторые устойчивые воззрения, в частности на пространственно-генетические соотношения мантийных флюидопотоков и магмообразования. В характерном виде они выражены П.Дж. Уайли [15] и обобщенно формулируются так: мантийные флюидопотоки возможны и, вероятно, существуют лишь в твердом мантийном веществе, ниже и выше уровней магмогенерации, и отсутствуют в зонах плавления в силу поглощения флюидов новообразованными расплавами. Подобных представлений придерживаются все сторонники концепции флюидо-мантийного петрогенезиса, например Д.К. Бейли, Р. Воллмер, А.В. Хофман и др. Это воззрение основывается на двух положениях: высокой растворимости летучих в силикатных расплавах при мантийных давлениях и низком их содержании в веществе верхней мантии.

По существующим экспериментальным оценкам, растворимость H_2O , CO_2 в габброидных и ультраосновных расплавах, типичных для мантийных условий, при давлениях 3 ГПа (глубина около 90 км) должна достигать 30 мас. % [6, 14]. Растворимость других газов (N_2 , Cl_2 , H_2S) в магматических жидкостях значительно (видимо, на порядок) меньше. Однако и их

содержания в мантийном веществе не могут быть высокими из-за низких земных кларков.

Существующие оценки содержаний летучих в мантийном веществе в целом и в верхней мантии в частности довольно неопределенные. Они основаны на различных гипотетических предположениях: образование верхних слоев Земли из хондритов (В.В. Хлестов); содержание летучих в наиболее глубинных щелочно-базальтовых лавах с учетом доли плавления мантийного субстрата [8]; отнесение массы гидросферы к предположительно полно дифференцированному веществу верхней мантии мощностью около 700 км [9] и др. Все оценки содержания H_2O в веществе верхней мантии укладываются в интервал 0,2–0,03 мас.%. Предполагается, что CO_2 и азота в нем меньше, чем воды, на 1 и 2 порядка соответственно.

Такого количества летучих недостаточно для насыщения расплавов даже при самых низких долях (первые проценты) плавления мантийного вещества. Однако при этом сомнительным становится само существование в мантии каких-либо флюидопотоков, так как при указанных содержаниях летучих объем свободной флюидной фазы в мантии не может превосходить сотых долей процента. К такому заключению приводит учет нахождения части летучих в минералах мантийного субстрата в изоморфной форме (например, группы OH^- в гранатах, азота в алмазе) и в составе мелких включений плотных флюидов. Объем же свободного флюида мал из-за сильного уплотнения и едва ли превысит 0,01 об. % пород. Концентрированию оставшегося ничтожного количества свободной флюидной фазы в предполагаемые потоки должна препятствовать закрытость трещин в твердых породах из-за их повышенных реологических свойств и сильного сжатия. Сечения межзерновых зазоров мантийных пород по этим же причинам, возможно, приближаются к размерам вакансий в кристаллах, непроницаемых для молекулярных жидкостей. Таким образом, на основе существующих оценок содержания летучих в верхнемантийном веществе трудно представить условия образования из них флюидопотоков, ответственных за проявление метасоматоза в мантийных ксенолитах.

Оценки содержаний летучих в мантийном веществе носят пока неизбежно гипотетический характер. Они основаны на том или ином гипотетическом процессе, предположительно имевшем место в истории Земли. При этом важна степень реалистичности базовых процессов, используемых для расчетов. Резонны подходы, опирающиеся на непосредственно исследуемые продукты глубинного магматизма, зондирующего мантийное вещество (см. работы И.Д. Рябчикова, А.А. Кадика, А.В. Соболева). Однако использование содержаний летучих в магматических породах в качестве прямого показателя их содержаний в мантийном веществе затруднено из-за неточностей оценок степени его плавления, а также потерь летучих при подъеме магм и их кристаллизации. Этот подход может сопровождаться методическими занижениями содержаний летучих в мантийном веществе. Мантийное вещество ксенолитов также может потерять летучие при сбросе давлений во время подъема к земной поверхности.

Другой реалистический подход, использованный К. Дж. Аллегре [9], основан на бесспорном, по мнению многих исследователей, происхождении атмосферы и гидросферы Земли в результате дифференциации и дегазации главным образом верхнего слоя планеты. Этот подход ограничивает верх-

ний предел насыщения первичного мантийного вещества летучими. Затруднения в применении метода связаны с оценкой мощности слоя дифференцированной мантии, послужившей источником вещества атмосферы и гидросферы. В настоящее время с ним отождествляют всю верхнюю мантию (до глубины 670 км — нижней границы сейсмосферы Земли), вещество которой считают дифференцированным не менее чем на 90% [8, 9]. Однако, по утверждению авторитетного в этих вопросах Р.К. О'Нионса [13], указанная граница раздела слоев дифференцированной и недифференцированной или неполно дифференцированной мантии проведена совершенно условно — как разделяющая сейсмоактивную и асейсмичную сферы Земли. По данным этого автора, никаких однозначных геологических доказательств положения границы раздела неполно дифференцированной ("примитивной") и дифференцированной (деплетированной) мантии на этом уровне не существует.

Имеются свидетельства того, что раздел двух типов мантийного вещества проходит на меньших глубинах, т.е. внутри слоя верхней мантии. Среди ксенолитов мантийных пород, вынесенных глубинными магмами на поверхность Земли, известны такие, состав которых приближается к пиролиту А.Е. Рингвуда [7], представляющему гипотетический состав примитивного мантийного вещества. Как и пиролит, эти ксенолиты обогащены так называемыми несовместимыми элементами, плохо растворяющимися при мантийных условиях в кристаллическом веществе и охотно перераспределяющимися в равновесные с ними расплавы и флюиды. Такие ксенолиты, видимо, представляют неполно дифференцированное вещество примитивной мантии [12]. По давлениям, грубо измеренным по парагенезисам минералов ксенолитов, они заимствованы с глубин не более 200 км. Более того, считается маловероятным подъем к земной поверхности магм с глубин более 300 км [11] в связи с тем, что глубже этого уровня плотность магм должна превосходить плотность оливиновых кристаллов.

По степени обогащенности глубинных базит-ультрабазитовых магм несовместимыми элементами, к которым в первую очередь относятся щелочи, можно судить о полноте предшествующей дифференциации магмогенерирующего слоя. Концентрация несовместимых компонентов в глубинных магмах зависит от их содержания в плавящемся субстрате и доли его плавления, которая приблизительно прямо пропорциональна первичной магнезиальности магм. Это связано с переходом в расплав все более тугоплавкого форстеритового компонента по мере развития плавления. Сравнивая щелочность магм сравнительно узкого диапазона магнезиальности в 18–30 мас. % MgO (ограниченные доли плавления), можно убедиться в увеличении их щелочности по мере заглубления очагов магмогенерации. Наиболее богаты щелочами достоверно самые глубинные алмазоносные лампроитовые и кимберлитовые магмы. По максимуму давлений, зафиксированному в парагенезисах мантийных ксенолитов этих магм, верхний уровень их зарождения определяется в 200–230 км. Ксенолиты более глубинных пород в них не установлены, так что нет объективных оснований относить уровень генерации этих магм на большие глубины. Состав кимберлитовых и лампроитовых магм указывает на образование их в субстрате, более богатом щелочами, т.е. несовместимыми элементами, чем вышележащие горизонты мантии. На этом основании можно предполо-

жить, что эти магмы зарождались в субстрате неполно дифференцированно-го или вообще недифференцированного мантийного вещества. В таком случае граница раздела областей деплетированного и неполно дифференцированного ("примитивного"?) мантийного вещества должна располагаться в областях выплавления кимберлитов и лампроитов. С учетом данных по распространенности на глубине ксенолитов, по составу сходных с пиролитом, уровень в 200 км условно принят нами за границу раздела мантии на нижележащую область "примитивной" и вышележащую область деплетированной мантии. Следует заметить, что вещество "примитивной" мантии, скорее всего, по составу не соответствует первозданной мантии Земли. Оно лишь противопоставляется веществу дифференцированной (деплетированной) мантии, потерявшему значительную часть легкоплавкой базальтоидной компоненты и вместе с ней несовместимых элементов.

Зная объем дифференцированного мантийного вещества, послужившего источником современной гидросферы и атмосферы планеты, можно грубо оценить содержание летучих в "примитивном" мантийном веществе. По подсчетам В.А.Ильина [4], общая масса воды на земной поверхности, заключенная в морях и океанах, пресных озерах и реках, ледниках и породах верхних слоев земной коры, составляет $2,251 \cdot 10^{24}$ г (соответственно 1370, 0,75, 22,6 млн км³; в земной коре $0,479 \cdot 10^{24}$ г свободной и $0,379 \cdot 10^{24}$ г химически связанной H₂O). Масса 200-километрового верхнего слоя Земли при средней плотности 3,0 г/см³ составляет $3 \cdot 10^{26}$ г. Отсюда среднее содержание водных компонентов в исходной ("примитивной") мантии, вероятно, составляет 0,75 мас.%. Прибавляя к нему массу углекислоты и азота, содержания которых в мантийном веществе принимаются на 1 и 2 порядка меньше воды [8], получим среднее содержание трех основных летучих компонентов в "примитивной" мантии — примерно 0,83 мас.%. С учетом массы углерода и водорода, захороненных в виде органических примесей, углистых сланцев, углей, нефти и газа, истинное значение приблизится к 1 мас.%. В дальнейшем для простоты расчетов мы будем пользоваться этим значением среднего содержания летучих в гипотетическом веществе "примитивной" мантии, понимая недостижимость более точных оценок.

Полученное значение на 1–2 порядка превосходит средние содержания летучих в веществе "примитивной" мантии, принимаемые другими авторами. Однако и этого увеличенного количества летучих, видимо, недостаточно для образования в твердой мантии флюидопотоков без специфических подготовительных процессов. Дело в том, что часть оцененного количества летучих, скажем, половина, будет законсервирована в минералах в виде изоморфной примеси и флюидных микровключений. Объем же свободной флюидной фазы, вероятно, образующей вакуоли на сильно сжатых границах и в интерстициях зерен, при давлениях 4–5 ГПа едва ли превысит 0,8 об.%. Эта оценка получена с учетом сильного уплотнения газов в этих условиях, которое, по экстраполяции экспериментальных данных [6], возможно, доходит до 2,0 г/см³. Ввиду вероятной на этих глубинах низкой проницаемости твердого каркаса мантийного вещества, включая и межзерновые границы, вакуоли свободной флюидной фазы будут столь же неподвижны, как и флюидные включения в минералах.

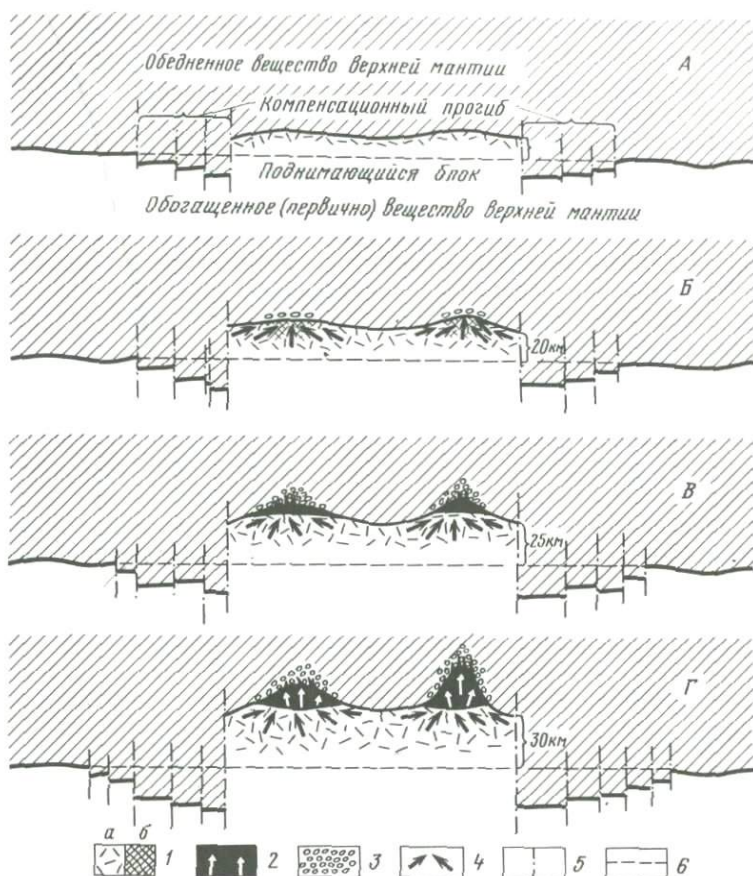
Таким образом, даже при максимально возможном содержании летучих

в примитивном веществе верхней мантии естественное образование флюидопотоков маловероятно. Вместе с тем их проявления несомненны. Для разрешения возникшего затруднения следует предположить проявление некоторого дополнительного процесса, способного стимулировать концентрирование предполагаемых летучих во флюидопотоки. В настоящее время внимание петрологов обращено на разрывные деформации мантийного субстрата, которые могли бы служить концентраторами и проводниками флюидопотоков. Их существование и спорадическое возникновение в современной верхней мантии сомнения не вызывает и доказывается глубинными землетрясениями, порождаемыми, по всей вероятности, тектоническими сдвигами блоков твердой мантии. Об этом же свидетельствуют довольно обычные признаки катаклаза в мантийных ксенолитах. Однако возрастающая трещинная проницаемость, возникающая при подвижках мантийных блоков, слишком локальна и быстротечна для концентрирования рассеянных летучих из больших объемов мантийного вещества. Это подтверждается отсутствием порфиروبластов в катаклазированных ксенолитах, в том числе в обогащенных несовместимыми элементами [12]. Таким образом, расчеты на флюидомобилизующую роль разрывных нарушений пока необоснованны.

Вместе с тем в мантии достоверно проявляется частичное плавление, которое может возникать при перемещении блока мантийных пород в область пониженного давления. При этом температура воздымающегося мантийного блока понижается очень незначительно из-за низкой скорости перемещения тепла за счет теплопроводности. В этих условиях возможно адиабатическое плавление мантийного вещества даже при незначительных (десятые доли процента) содержаниях летучих [6]. Тем более вероятен такой процесс при содержаниях летучих 1 мас.%. Сопоставление температур мантийных пород, нагретых за счет геотермического градиента, с экспериментальными кривыми солидусов базит-ультрабазитовых пород показывает, что такое плавление может начаться при подъеме мантийного блока всего на 15 км. Такие смещения вполне реальны. На кристаллических шитах, например, вертикальные перемещения достигают 35 км.

При медленных подъемах мантийного блока плавление будет нарастать постепенно. При этом летучие, как и другие несовместимые элементы, должны преимущественно перераспределяться в расплав. При плавлении мантийного вещества на 2–3 мас.%, что выразится в образовании пленок расплава на границах зерен, содержание летучих в расплавах должно достигать 33–25 мас.%. Такие содержания находятся на уровне насыщения расплавов при 3,3–2,5 ГПа. В силу разнообразия летучих и различия их растворимости в магмах (пониженной для CO, CO₂, серных и азотных соединений) вполне вероятно появление в них пузырьков самостоятельной флюидной фазы, образованной преимущественно (но не полностью) труднорастворимыми газами. Флюидные пузырьки могут гравитационно всплывать по соединяющейся сетке межзерновых расплавов. Движению флюидных пузырьков благоприятствует экспериментально установленное сильное (на порядок) снижение вязкости магматических жидкостей с ростом давления до первых гигапаскалей [10].

Очевидно, гравитационно поднимающиеся по пленочным жидкостям флюидные пузырьки будут скапливаться в воздымающихся частях (купо-



Схематическое изображение структурно-тектонических и генетико-возрастных соотношений процессов частичного и сплошного плавления, формирования флюидопотоков и мантийного метасоматоза верхней мантии в устойчиво воздымающемся (от А к Г) мантийном блоке

1 — зоны агломератного (частичного, до 3—4 об.%) плавления: а — начального, б — более обширного; 2 — зоны сплошного (полного) плавления, первичные магматические очаги с потоками трансмагматических флюидов (стрелки); 3 — зоны мантийного метасоматоза, вторично-обогащенной мантии, алмазообразования в кратонах; 4 — потоки трансмагматических флюидов; 5 — предполагаемые тектонические нарушения; 6 — средний уровень первоначального расположения границы слоев мантии

пообразных поднятиях) плавящихся мантийных блоков. В этих участках доля летучих по отношению к мантийному веществу должна сильно возрастать, что, вероятно, ведет к образованию широко обсуждаемых в литературе мантийных флюидопотоков. При высоких давлениях флюиды могут содержать до 50 мас.% нелетучих, преимущественно несовместимых элементов, в том числе щелочей [7]. Щелочи, как известно, сильно понижают температуры плавления алюмосиликатного вещества, в частности мантийного субстрата. Это должно привести к прогрессирующему плавлению

мантейных пород в участках скопления флюидов, вызывающих в боковых породах метасоматоз (магматической стадии) и магматическое замещение. Так, на наш взгляд, могут зародиться в мантии участки сплошного плавления, представляющие собой первичные магматические очаги, распространяющиеся вверх, в слой деплетированной мантии. Последовательные этапы подобных процессов изображены на рисунке. Интересной особенностью их проявления в устойчиво поднимающемся мантийном блоке представляется последовательное расширение области частичного плавления за счет все более глубоких горизонтов. Это обеспечивает непрерывность подтока флюидных пузырьков в истощающиеся верхние слои и определяет повышенную интенсивность флюидопотока даже при невысоких скоростях всплытия флюидных пузырьков.

В зонах сплошного плавления интенсивность потока флюидов должна уменьшаться в силу их растворения во все увеличивающихся объемах новообразованных расплавов. Однако если расплавы по тектоническим нарушениям начинают двигаться вверх, то в результате снижения по мере их подъема гидростатического давления из магм начнут выделяться растворенные в ней летучие. Подсчеты показывают, что перемещение магмы на 20 км вверх от первичного источника должно привести к образованию не менее 10 об.% свободной флюидной фазы. При этом, согласно законам гидродинамики гетерофазных сред [2, рис. 10.4], с этого уровня в магмах должен сформироваться самостоятельный поток флюидов, которые с полным правом можно назвать трансмагматическими. Проведенные по нашей просьбе В.В. Жуковым [3] подсчеты сравнительной проницаемости для флюидов магм и вмещающих пород показали, что флюидные пузырьки радиусом более 10^{-1} см не смогут покинуть магму до тех пор, пока проницаемость боковых пород не повысится до литифицированных песчаников. Поэтому нам представляется, что флюиды могут выходить из магмы во вмещающие толщи лишь выше уровня 10 км. Это хорошо соответствует широкому распространению в природе массивов с потоками трансмагматических флюидов.

В заключение отметим, что недавно Э.С. Персиков (устное сообщение, 1986 г.) высказал обоснованные сомнения в точности общепринятых на сегодня оценок растворимости летучих в алюмосиликатных магмах, которые он считает завышенными. Э.С. Персиков указывает на слабое воздействие летучих на температуры солидусов разнообразных магм в интервале давлений 0,15–1,5 ГПа, что может интерпретироваться как снижение растворимости флюидов в расплавах, хотя, по существующим воззрениям, растворимость летучих в магмах при этих давлениях монотонно растет. Далее он указал на то, что методом инфракрасной спектроскопии выявляется молекулярная вода, которая, возможно, не вышла из расплавов в силу кратковременности опытов. Если мнение Э.С. Персикова оправдается принципиально новыми опытами, тогда рассмотренные выше гипотетические представления получат сильную поддержку.

ЛИТЕРАТУРА

1. Артюшко Е.В. Геодинамика. М.: Наука, 1979. 327 с.
2. Бэр Я., Заславский Д., Ирмей С. Физико-математические основы фильтрации воды. М.: Мир, 1971. 360 с.
3. Зотов И.А., Жуков В.В. Трансмагматические флюиды как форма дегазации мантии Земли // Дегазация Земли и геотектоника: Тез. докл. II Всесоюз. совещ. М.: Наука, 1985. С. 9–10.
4. Ильин В.А. Энергетика современных гидротермальных систем. М.: Наука, 1983. 135 с.
5. Коржинский Д.С. Гранитизация как магматическое замещение // Изв. АН СССР. Сер. геол. 1952. № 2. С. 56–69.
6. Перчук Л.Л. Термодинамический режим глубинного петрогенезиса. М.: Наука, 1973. 174 с.
7. Рингвуд А.Е. Состав и петрология мантии Земли. М.: Недра, 1981. 584 с.
8. Рябчиков И.Д. Водные растворы в верхней мантии и проблемы дегазации Земли // Подземные воды и эволюция литосферы. М.: ИЛС СССР, 1985. Т. 9. С. 176–206.
9. Allegre C. J. Genesis of arhaean komatiites in a wet ultramafic subducted plate // Komatiites / Ed. N. T. Arndt, E. G. Nisbet. L., 1979. P. 501–518.
10. Hofmann A. W. Geochemical mantle models // Terra cognita. 1984. Vol. 4, N 2. P. 157–165.
11. Kushiro J. Viscosity of partial melts in the upper mantle // J. Geophys. Res. B. 1986. Vol. 91, N 9. P. 9343–9350.
12. Nixon P. H., Rogers N. W., Gibson Y. L., Grey A. Depleted and fertile mantle xenoliths from Southern African kimberlites // Annu. Rev. Earth and Planet. Sci. 1981. Vol. 9. P. 285–309.
13. O'Nions R. K. Relationships between chemical and convective layering in the Earth // J. Geol. Soc. 1987. Vol. 144, pt 2. P. 259–274.
14. Sekine T., Wyllie P. J. Effect of H₂O on liquidus relationships in MgO–Al₂O₃–SiO₂ at 30 kilobars // J. Geol. 1982. N 2. P. 195–210.
15. Wyllie P. J. Conditions for melting and metasomatism in the Earth's mantle // Geol. zb.-geol. Carpathica. 1985. Vol. 36, N 3. P. 323–335.

УДК 549.543:552.11

Л.Л. Перчук, К.К. Подлесский, Л.Я. Аранович

ТЕРМОДИНАМИКА НЕКОТОРЫХ КАРКАСНЫХ СИЛИКАТОВ И ИХ РАВНОВЕСИЙ ДЛЯ ТЕРМОБАРОМЕТРИИ

ВВЕДЕНИЕ

Зная термодинамические свойства твердых растворов полевых шпатов и нефелина, можно вывести минералогические термометры и барометры для двуполевошпатовых и нефелин-полевошпатовых пород. Эти изоморфные смеси, по существу, являются каркасными силикатами системы $\text{NaAlSiO}_4\text{--KAlSiO}_4\text{--SiO}_2\text{--CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$, обобщенная термодинамическая модель которой может явиться предметом будущих экспериментальных и теоретических исследований. Известные на сегодняшний день экспериментальные данные по равновесиям бинарных и тройных

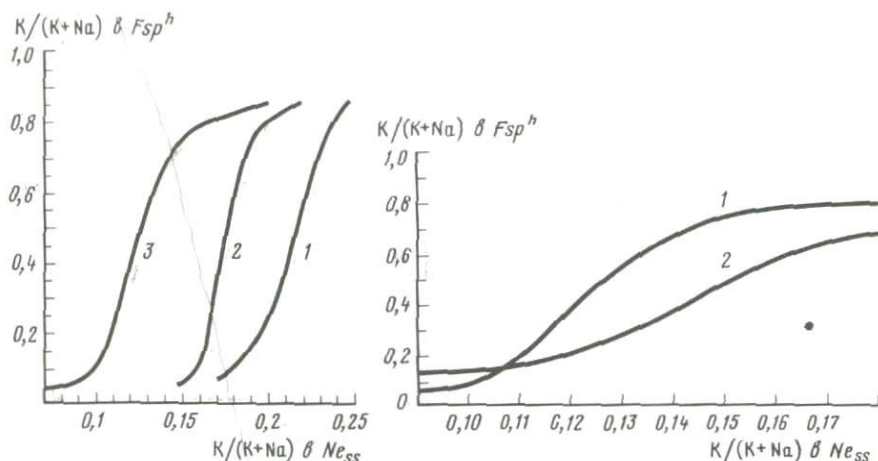
Источники экспериментальных данных для расчета термодинамических свойств твердых растворов нефелинов и полевых шпатов

Твердый раствор	Сольвус	Ионный обмен	Калориметрия	Измерения обмена
Ab^I-San	[38, 60, 65, 66, 69, 89, 107]	[3, 51-53, 60, 69, 97, 105-107]	[42, 50, 56, 100]	[11, 13, 33, 44, 62, 69, 70, 104]
Ab^I-Mic	[3, 70, 107]	[3, 19, 32, 107]	Данных нет	[49, 58]
$Ab^{int}-Or$	[107]	[107]	" "	Данных нет
$Ab-An$	[5, 71]	[3, 5, 6, 52, 71]	[56, 68]	[68]
$Ab-San-An$	[51, 85-87]	[52]	Данных нет	Данных нет
$Ne-Ks$	[3, 10, 35, 98, 118]	[3, 29, 30, 82, 101, 107]	" "	[36, 90, 107, 113]
$Ne-Ks-Qz$	[34, 41, 114]	[107]	" "	Данных нет

твердых растворов этой системы, а также по калориметрии смесей $NaAlSi_3O_8-KAlSi_3O_8$ и $NaAlSi_3O_8-CaAl_2Si_2O_8$ приведены в табл. 1. Видно, что объем экспериментальных исследований минеральных равновесий на порядок превышает объем калориметрических измерений. А термодинамические свойства растворов в системе нефелин-кальсилит, не говоря уже о трех- и четырехкомпонентных смесях, калориметрически вообще не изучены. Вместе с тем экспериментальные данные по минеральным равновесиям в целом обнаруживают хорошее согласование между собой, но не всегда с имеющимися калориметрическими определениями [42].

Несмотря на добротность экспериментальных данных по равновесиям щелочных полевых шпатов, отчетливо ощущается их недостаток для системы альбит-ортоклаз-анортит. Это видно по значительному расхождению оценок температур минеральных равновесий, получаемых с помощью различных вариантов двуполевошпатового термометра Т. Барта [12, 15, 21, 24, 25, 42, 91, 102]. Все они основываются на использовании температурной зависимости распределения альбитового компонента между двумя полевыми шпатами. Появились работы [37, 40, 78, 79, 84], в которых предпринята попытка термодинамически описать трехкомпонентный твердый раствор полевых шпатов и создать соответствующий геотермометр на основе экспериментальных данных Х. Сека [85-87] и В. Йоханнеса [54]. Однако такие модели сталкиваются с проблемой низкой точности определения функций смещения в ряду ортоклаз-анортит, что обусловлено ничтожной растворимостью кальция в щелочном полевоом шпате и калия в плагиоклазе.

Применение модели трехкомпонентного раствора полевого шпата целесообразно лишь для термометрии заведомо высокотемпературных, главным образом вулканических пород. Двуполевошпатовая термометрия интрузивных гранитоидов, пегматитов и мигматитов, а также различных метаморфических пород свидетельствует об эффективности использования моделей бинарных смесей ввиду очень малой растворимости ортоклаза и анортита в сосуществующих плагиоклазах и щелочных полевых шпатах соответственно [80].



Р и с. 1. Распределение К и Na между щелочным полевым шпатом и нефелином с различным содержанием нормативного кварца при 700°С и 1000 бар [107]

1 — без нормативного кварца; 2 — содержащий 4,6 мас.% нормативного кварца; 3 — с 13,8 мас.% нормативного кварца (кремненасыщенный сольвус); 1, 2 — метастабильные равновесия

Р и с. 2. Распределение К и Na в натриевой области системы нефелин—щелочной полевой шпат при 800 (1), 1000°С (2) при 6 бар [107]; твердый раствор нефелина насыщен нормативным кварцем при каждой данной температуре

Экспериментальные исследования равновесий твердого раствора нефелина ограничены лишь несколькими работами (см. табл. 1). На их основе несколько раз предпринимались попытки создания термодинамической модели твердого раствора нефелина и нефелин-полевошпатового термометра [9—11]. Долгое время было непонятно, почему в вулканических и плутонических породах наблюдается столь резкое различие в распределении натрия между сосуществующими нефелинами и щелочными полевыми шпатами. С. Тилли [96] объяснил это явление разной степенью упорядочения щелочных полевых шпатов в вулканитах и интрузивных породах. Однако экспериментальные исследования [3, 107] показали, что это различие связано исключительно с высокой растворимостью альбита (или так называемого избыточного кремнезема) в нефелине при высоких температурах (рис. 1). Этот эффект был изучен Д. Гамильтоном и У. Маккензи [41], а затем А. Эдгаром [34] до температуры 1065°С, при которой еще не происходит плавление нефелин-полевошпатовой ассоциации при давлении воды 1 кбар. Эксперименты Д. Гамильтона [114] показали, что в системе нефелин—альбит связь между содержанием альбита в твердом растворе нефелина и температурой в первом приближении может быть описана линейным уравнением [107]:

$$X(Ab, Ne_{ss}) = 0,03722 + 1,584 \cdot 10^{-4} t [^{\circ}C] \quad (1)$$

или

$$N(Ab, Ne_{ss})[\text{мас.}\%] = 1,8514 + 2,8697 \cdot 10^{-2} t [^{\circ}C]. \quad (2)$$

Причем содержание нормативного кремнезема в твердом растворе нефелина при постоянных T и P уменьшается с увеличением концентрации калия в системе нефелин—кальсилит—кремнезем.

Первый вариант нефелин-полевошпатового термометра, основанного на распределении Na и K между сосуществующими твердыми растворами нефелина и щелочного полевого шпата [9, 10, 73], показал, что влияние температуры в интервале 400–700°С незначительно. При более высоких значениях температуры растворимость нормативного кремнезема (альбита) в твердом растворе нефелина, с одной стороны, и выклинивание сольвуса в щелочных полевых шпатах — с другой, приводят к усилению влияния температуры на обменное равновесие. Разрешающая способность нефелин-полевошпатового термометра существенно возрастает (рис. 2), и он становится вполне эффективным для оценки температур минеральных равновесий в нефелин-полевошпатовых вулканических и plutонических породах [107]. Одной из главных задач этой работы является уточнение двуполевошпатового термометра, а также вывод аналитической формы нефелин-полевошпатового термометра в рамках модели тройного твердого раствора нефелина.

ТЕРМОДИНАМИКА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ ЩЕЛОЧНОГО ПОЛЕВОГО ШПАТА

Высокий альбит—санидин. Л.Л.Перчук [9, 10] и И.Д.Рябчиков [15] впервые рассчитали термодинамические свойства этого твердого раствора с целью усовершенствования термометра Барта [15] и создания нефелин-полевошпатового термометра [9, 10]. С тех пор термодинамика полевых шпатов стала предметом специальных исследований. С этой целью было выполнено множество опытов по изучению сольвуса, а также распределению щелочей между полевыми шпатами и равновесными с ними водными растворами хлоридов щелочей или расплавленными солями $K(Na)Cl$ (см. табл. 1). Результаты этих исследований в общем случае неплохо согласуются между собой, и поэтому они неоднократно служили основой для термодинамического описания свойств твердых растворов рассматриваемой системы (табл. 2).

Прямые определения этих свойств достаточно многочисленны лишь в отношении мольных объемов смешения. Г. Ховис [44] привел обзор экспериментальных данных по концентрационным зависимостям мольных объемов щелочных полевых шпатов серии альбит—санидин, выведенным на основе определения объемов элементарных ячеек. Он показал, что в первом приближении для описания этих свойств можно обойтись однопараметрическим уравнением регулярного раствора с $W = 0,086 + 0,004$ кал/бар при вариациях этой величины (по данным разных авторов) в пределах 0,086–0,102. Однако асимметрия интегральной величины объема смешения была очевидной: параметры Маргулеса в двухпараметрическом уравнении различаются между собой в 2–3 раза, что на порядок больше среднеквадратичного отклонения от приведенной выше величины. Л.Л.Перчук и З.С. Андрианова [13] вывели концентрационную зависимость интегральной величины мольного объема разупорядоченных щелочных полевых шпатов. Параметры Маргулеса [64], рассчитанные по этой зависимости

Источники, содержащие результаты расчета термодинамических свойств твердых растворов полевых шпатов и нефелина на основе данных по изучению сольвуса, ионного обмена, калориметрии и измерения объема

Твердый раствор	Сольвус	Ионный обмен	Калориметрия	Измерения объема
Ab^h-San	[9-11, 15, 42, 61, 63, 73, 79, 94, 95]	[13, 31, 32, 74, 97, 107]	[42, 45, 47, 50, 93]	[11, 13, 44, 58, 70, 90, 93]
Ab^l-Mic	[19]	[19, 74, 107]	Данных нет	[13, 32, 58, 70, 90]
$Ab-An$	Данных нет	[4, 6, 7, 23, 71, 88]	[68]	68
$Ab-An-San$	[16, 20, 37, 40, 77, 79, 84]	[16, 37, 40, 77, 84, 90]	Данных нет	Данных нет
$Ne-Ks-Qz$	[9-11, 35, 119]	[50, 78, 90, 97, 107, 117]	" "	" "

(табл. 3, № 2), совпали с рядом независимых данных по объемам элементарных ячеек полевых шпатов [70, 104, 111]. Статистическая обработка недавних данных Х. Кролла с сотр. [58] и ранних определений Ф. Орвилля [70] приводит к значениям объемных параметров Маргулеса, приведенных в табл. 3 (№ 5).

Калориметрические исследования весьма ограничены (см. табл. 1). Х. Хейселтон с сотр. [42] обобщили данные по изучению сольвусов разными авторами и на основе 128 экспериментальных точек рассчитали параметры Маргулеса в уравнении

$$H^m = X_{Ab} X_{San} (W_{San}^H X_{Ab} + W_{Ab}^H X_{San}), \quad (3)$$

где

$$\begin{aligned} W_{Ab}^H &= 4496, \\ W_{San}^H &= 6530. \end{aligned} \quad (4)$$

Обработав результаты калориметрических измерений, эти авторы показали, что энтропия смешения может быть описана однопараметрическим уравнением

$$S^m = -R(X_{Ab} \ln X_{Ab} + X_{San} \ln X_{San}) + 2,462 X_{Ab} X_{San}. \quad (5)$$

Несмотря на обширный комплекс калориметрических исследований по определению теплот растворения щелочных полевых шпатов [50, 100], Х. Хейселтон с сотр. [42] пришли к выводу, что полученные таким образом величины H^e недостаточно точны, и отдали предпочтение параметрам (4).

Расчет параметров Маргулеса и термодинамических свойств разупорядоченных полевых шпатов проводился многими авторами (см. табл. 2). Некоторые результаты этих расчетов приведены в табл. 3. Параметры неодинаковы, но и не обнаруживают драматических различий между собой.

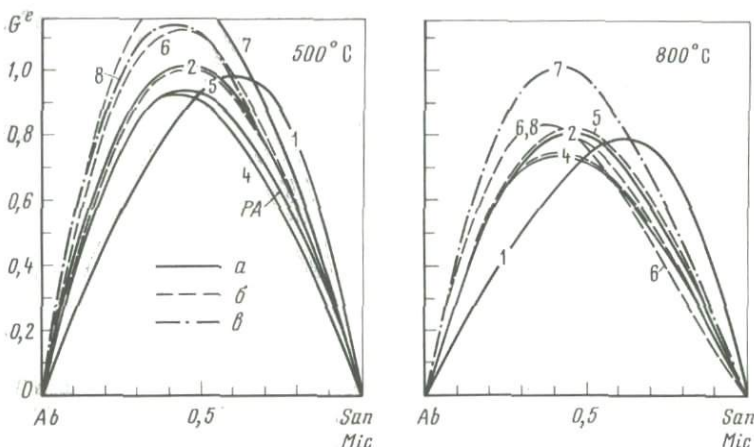
Параметры Маргулеса для твердых растворов системы
 $KAlSi_3O_8 - NaAlSi_3O_8 - CaAl_2Si_2O_8$

№ п/п	Взаимодействие	w^H	w^S	w^V	Источник (см. табл. 2)
1	$Ab^h - San$	7474	2,75	0,107	[50] (w^H, w^S), [70] (w^V)
	$San - Ab^h$	4177	2,59	0,072	
2	$Ab^h - San$	5260	2,739	0,093	[74] (w^H, w^S), [13] (w^V)
	$San - Ab^h$	6727	2,619	0,057	
3	$Ab^h - San$	7404	5,12	0,072	[93] (w^H, w^S), [50] (w^V)
	$San - Ab^h$	4078	0	0,122	
4	$Ab^h - San$	4496	2,462	0,0862	[42] (w^H, w^S), [44] (w^V)
	$San - Ab^h$	6530	2,462	0,0862	
5	$Ab^h - San$	4612	2,504	0,101	Данные авторов
	$San - Ab^h$	6560	2,486	0,074	
6	$Ab^l - Mic$	7973	6,476	0,123	[19] (w^H, w^S), [70] (w^V)
	$Mic - Ab^l$	7491	2,165	0,123	
7	$Ab^l - Mic$	7151	5,307	0,142	[75] (w^H, w^S), [13] (w^V)
	$Mic - Ab^l$	8227	3,227	0,074	
8	$Ab^l - Mic$	7594	5,931	0,142	Данные авторов (w^H, w^S) [13] (w^V)
	$Mic - Ab^l$	7832	2,657	0,074	
9	$Ab - An$	6748	-	-	[68] (ΔH_{sol})
	$An - Ab$	2025	-	-	
10	$Ab - An$	6860	3,877	0	Данные авторов
	$An - Ab$	1980	1,526	0	
	$An - San$	6688	-4,83	0,010	
11	$San - An$	16125	2,644	0,074	Данные авторов (w^V)
	$An - San - Ab$	-3314	-3,498	-0,058	
13	$An - San$	-15634	-27,27	0,505	[40] (w^H, w^S, w^V)
	$San - An$	15609	2,997	0,232	

Некоторое внимание здесь следует уделить использованию многочисленных экспериментальных данных (107 экспериментальных точек) для расчета свойств смешения разупорядоченных щелочных полевых шпатов, равновесных с хлоридными растворами и расплавами [2, 3, 107].

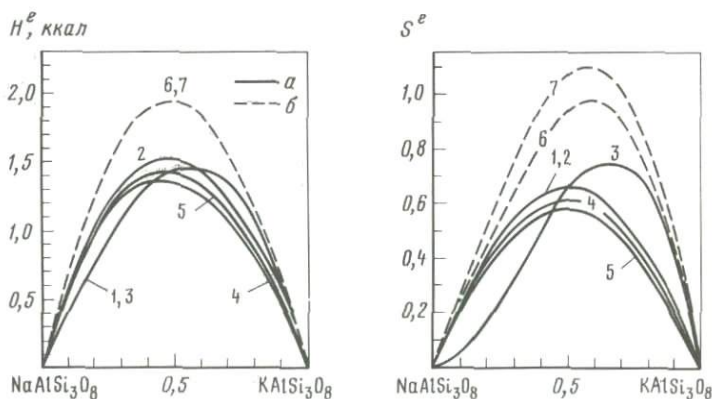
В первоначальном варианте расчетов [74] избыточные энергии Гиббса рассчитывались с помощью уравнений (I-10) и (I-11)¹. Концентрационные зависимости этих функций практически точно совпадают с более ранними расчетами [13] и относительно недавними обобщениями Х. Хейселтона с сотр. [42], которые обсуждались выше. Это видно на примере изотермической диаграммы 500°С, представленной на рис. 3. Большой экспериментальный материал из работы [107] не был учтен в обобщающей работе [42],

¹ Здесь и далее – уравнения с индексом I приведены в Приложении к этой статье.



Р и с. 3. Концентрационные зависимости избыточной интегральной молярной энергии Гиббса для твердых растворов разупорядоченных (а), промежуточных (б) и полностью упорядоченных (в) щелочных полевых шпатов при $P = 1$ атм

РА — по данным [12]; 1, 2, 4–8 соответствуют порядковым номерам в табл. 3



Р и с. 4. Избыточные интегральные энтальпии (H^e) и энтропии (S^e) для полностью разупорядоченных (а) и полностью упорядоченных (б) щелочных полевых шпатов, рассчитанные с помощью параметров Маргулеса из табл. 3 при $P = 1$ бар

1–7 — соответствуют порядковым номерам в табл. 3

тогда как параметры Маргулеса для всех трех составляющих уравнения (I-34)

$$W^G = W^H - W^S T + W^V P \quad (6)$$

оказались достаточно близкими к тем, которые рекомендованы к использованию в [42] (см. табл. 3).

На диаграммах рис. 4 и в табл. 4 сопоставлены между собой концентрационные зависимости избыточных энтальпии и энтропии, рассчитанные на основе параметров из табл. 3. Измеренная калориметрически концентрационная зависимость избыточной энтальпии имеет противоположную

Таблица 4

Термодинамические свойства щелочных полевых шпатов
как функция мольной доли $KAlSi_3O_8$

Показатели	1*	2	3	4	5	7	8
W_{Ab}^H	7474	5260	7404	4496	4612	7151	7594
W_{San}^H	4177	6742	4078	6530	6560	8227	7832
X_{San}^{Fsp}	Энтальпия смешения, H^e						
0,1	405	592	396	569	572	730	702
0,2	773	1029	758	979	987	1282	1245
0,3	1085	1320	1065	1243	1254	1660	1630
0,4	1318	1474	1298	1371	1387	1871	1857
0,5	1456	1498	1435	1378	1396	1922	1928
0,6	1477	1403	1457	1274	1293	1820	1845
0,7	1362	1197	1345	1072	1091	1569	1609
0,8	1090	888	1078	784	800	1179	1223
0,9	643	487	636	423	432	653	685
W_{Ab}^S	2,75	2,739	5,12	2,462	2,504	5,307	5,931
W_{Or}^S	2,59	2,619	0	2,462	2,486	3,227	2,657
X_{San}^{Fsp}	Энтропия смешения, S^e						
0,1	0,234	0,237	0,046	0,222	0,225	0,309	0,268
0,2	0,420	0,423	0,164	0,393	0,400	0,583	0,530
0,3	0,554	0,558	0,322	0,517	0,525	0,809	0,764
0,4	0,637	0,640	0,492	0,591	0,600	0,974	0,952
0,5	0,668	0,670	0,640	0,616	0,625	1,067	1,074
0,6	0,644	0,646	0,737	0,591	0,600	1,074	1,109
0,7	0,567	0,567	0,753	0,517	0,525	0,983	1,039
0,8	0,435	0,434	0,655	0,393	0,400	0,783	0,844
0,9	0,246	0,245	0,415	0,223	0,225	0,459	0,504
W_{Ab}^V	0,107	0,093	0,072	0,086	0,101	0,141	142
W_{Or}^V	0,072	0,057	0,122	0,086	0,074	0,066	0,74
X_{San}^{Fsp}	Объем смешения, V^e						
0,1	0,007	0,005	0,011	0,008	0,007	0,007	0,007
0,2	0,013	0,010	0,018	0,014	0,013	0,014	0,014
0,3	0,013	0,010	0,018	0,014	0,013	0,014	0,014
0,4	0,021	0,017	0,024	0,021	0,020	0,024	0,024
0,5	0,022	0,019	0,024	0,022	0,022	0,027	0,027
0,6	0,022	0,019	0,022	0,021	0,022	0,028	0,028
0,7	0,020	0,018	0,018	0,018	0,020	0,026	0,026
0,8	0,016	0,015	0,013	0,014	0,015	0,021	0,021
0,9	0,019	0,008	0,007	0,008	0,009	0,012	0,012
W^V	0,089	0,076	0,092	0,086	0,084	0,102	0,108

* 1—8 — соответствуют порядковым номерам в табл. 3.

асимметрию. Такая асимметрия противоречит многочисленным данным по определению сольвуса, смещенного во всех случаях в сторону альбитового компонента. Это значит, что альбит лучше растворяется в санидине, чем санидин в альбите, а следовательно, справедливо соотношение $W_{Ab}^H < W_{San}^H$. Видимо, эти два фактора заставили Х. Хейселтона и сотр. [42] отдать предпочтение параметрам W^H , рассчитанным из данных по сольвусам.

Эксперименты В.Н. Зырянова с сотр. [2, 3, 107] проводились по ионному обмену разупорядоченных полевых шпатов как с водными растворами, так и с расплавами. Чтобы исключить возможность отклонения твердых растворов от стехиометрии в присутствии различных по свойствам ионообменников, мы выбрали для расчетов параметров Маргулеса в табл. 3 (№ 2) лишь 39 точек, отражающих распределение щелочей между разупорядоченными щелочными полевыми шпатами и водными растворами хлоридов щелочей. Эти данные были обобщены вместе с параметрами W_{Ab}^H и W_{San}^H , рассчитанными по 128 точкам на сольвусе. Вместе со скорректированными значениями энтропийных параметров главные термодинамические характеристики твердого раствора неупорядоченного щелочного полевого шпата вписаны в табл. 3, № 5. Выражение интегральной избыточной свободной энергии Гиббса может быть описано следующим уравнением:

$$G_{Fsp}^e = X_{Ab} X_{San} [X_{Ab} (6560 - 2,486T + 0,074P) + X_{San} (4612 - 2,504T + 0,101P)]. \quad (7)$$

На диаграмме рис. 3 видно, что кривая 5 практически совпадает с кривой 2.

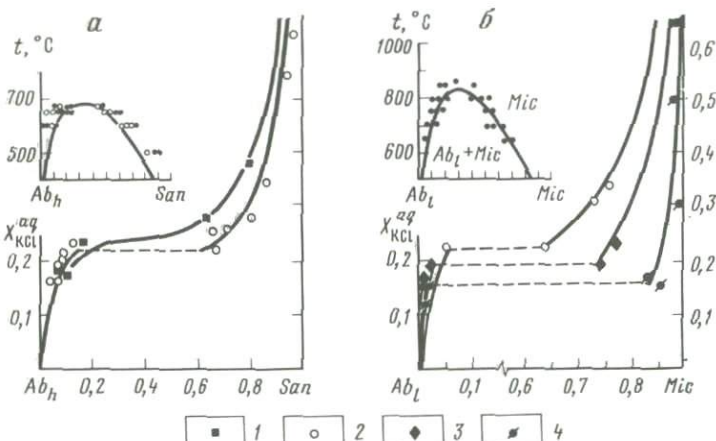
Рассчитанные на основе ионообменных равновесий функции смещения для серии высокий альбит—санидин неплохо описывают как сольвус, так и распределение щелочей между полевыми шпатами и водным раствором хлоридов щелочей. На диаграммах рис. 5 сопоставлены расчетные и экспериментальные данные по фазовым равновесиям в рассматриваемой системе.

Низкий альбит—микроклин. Калориметрические определения термодинамических свойств полевых шпатов этой серии отсутствуют. Имеются лишь измерения объема смещения: Ф. Орвилль [70] описал концентрационную зависимость объема симметричной функцией (1-25) с параметрами $W_{Ab} = W_{Mic}^V = 0,11$ кал/бар. Л.Л. Перчук и В.С. Андрианова [13] аппроксимировали плотностные данные для природных микроклинов асимметричной функцией типа (1-25):

$$V^e = X_{Ab(lo w)} X_{Mic} (0,142 X_{Mic} + 0,074 X_{Ab(lo w)}).$$

Недавно Г. Ховис (личное сообщение) подготовил обзор данных по рентгеновскому изучению объемов элементарных ячеек щелочных полевых шпатов рассматриваемой серии. На основании этого обзора он пришел к выводу, что концентрационная зависимость мольного объема смещения оптимально описывается двухпараметрическим уравнением

$$V^e = X_{Ab(lo w)} X_{Mic} (0,148 X_{Mic} + 0,092 X_{Ab(lo w)}).$$



Р и с. 5. Расчетные (линии) и экспериментальные (точки) данные по фазовым равновесиям разупорядоченных (а) и упорядоченных (б) щелочных полевых шпатов а — для вывода сольвуса и изотерм распределения использованы параметры Маргулеса из уравнения (7); б — для расчета использованы параметры из уравнения (10); 1–4 — изотермы распределения; 1 — 700°С, 2 — 600, 3 — 500, 4 — 400°С

Очевидно, что параметры Маргулеса в этом уравнении практически точно соответствуют рассчитанным Л.Л. Перчуком и В.С. Андриановой [13] на основе плотностных характеристик. Эти параметры могут рекомендоваться к использованию.

Экспериментальные исследования обменных равновесий упорядоченных щелочных полевых шпатов с водными растворами и хлоридными расплавами ограничиваются двумя-тремя работами (см. табл. 2). Ш. Бачински и Г. Мюллер [19] не смогли удачно аппроксимировать изученный ими сольвус микроклиновой серии путем ионного обмена и гомогенизации в хлоридных расплавах. Параметры Маргулеса (W^H и W^S), полученные ими по 22 экспериментальным точкам, приведены в табл. 3, № 6. Авторы показали широкую вариацию этих параметров в зависимости от процедуры термодинамической обработки экспериментальных данных.

В.Н. Зырянов и Л.Л. Перчук [3] провели 19 опытов по ионному обмену микроклиновой серии с водными растворами хлоридов щелочей (см. также [107]) в интервале температуры 400–600°С при $P = 1$ кбар:



На основе этих опытов была найдена величина $\Delta G_T^0(8) = 4291 - 2,502T$, а по уравнениям (I-10) и (I-11) были рассчитаны концентрационные зависимости избыточных энергий Гиббса и табулированы в работе Л.Л. Перчука, К.К. Подлесского и В.Н. Зырянова [74]. Эти зависимости можно аппроксимировать двухпараметрическими уравнениями типа (I-26) и (I-27) с параметрами Маргулеса из табл. 3, № 7:

$$\begin{aligned} W_{Ab(low)}^G &= 7151 - 5,307T + 0,142P, \\ W_{Mic}^G &= 8227 - 3,227T + 0,074P. \end{aligned} \quad (9)$$

Эти результаты удовлетворительно согласуются со значениями параметров, рассчитанных Ш. Бачински и Г. Мюллером [19] по 22 точкам (см. табл. 3, № 6) для сольвуса низкой серии щелочных полевых шпатов, в его высокотемпературной (650–900°C), метастабильной области. Такое взаимосогласование независимых экспериментальных данных, полученных с разными ионообменными средами в разнотемпературных областях, позволяет обобщить параметры Маргулеса на основе 41 опыта (см. табл. 3, № 8):

$$W_{Ab(lov)}^G = 7594 - 5,931 T + 0,142 P,$$

$$W_{Mic}^G = 7832 - 2,657 T + 0,074 P. \quad (10)$$

Концентрационные зависимости функций смещения, рассчитанные по этим параметрам, приведены на диаграммах рис. 3 и 4, где они сопоставлены с аналогичными зависимостями для разупорядоченной серии щелочных полевых шпатов. С помощью этих зависимостей можно удовлетворительно описать как сольвус в рассматриваемой системе, так и распределение щелочей между микроклином и равновесным водным раствором (см. рис. 5, б). Однако с помощью параметров (10) не воспроизводится максимум температуры метастабильной части сольвуса: по данным Ш. Бачински и Г. Мюллера [19] он оценивается в 885°C, а по высокотемпературным опытам В.Н. Зырянова с сотр. [107] – 860°C. В соответствии с параметрами (10) максимум сольвуса приходится на 840°C при $X_{Mic}^{Fsp} = 0,27$. Однако для минералогической термометрии это несущественно, так как для упорядоченных полевых шпатов сольвус является метастабильным при $t > 550^\circ\text{C}$. Вместе с тем параметры (10) позволяют достаточно точно описать свойства твердого раствора серии низкий альбит–микроклин в относительно низкотемпературной области и в широком интервале составов:

$$G_{Fsp(lov)}^e = X_{Ab} X_{Mic} [X_{Ab} (7832 - 2,657 T) + 0,074 P] + X_{Mic} [(7594 - 5,931 T) + 0,142 P]. \quad (11)$$

Измерения В.Н. Зырянова [2] показали, что природный микроклин переходит в ортоклаз при $375 \pm 25^\circ\text{C}$. По экспериментальным данным Э.Э. Сендерова и Г.М. Яськина [17], предел стабильности микроклина около 500°C. По справочным данным, фазовый переход низкого альбита в высокий при давлении 1 атм возможен при 300°C [81] или при 330°C [1]. Очевидно, что термодинамические свойства твердых растворов щелочного полевого шпата должны определяться их составом, P - T параметрами и распределением Al и Si по тетраэдрическим позициям. В первом приближении можно принять, что эти свойства находятся в линейной зависимости от степени упорядочения полевого шпата, и использовать для расчетов параметры χ_{ord} [14, с. 113] или c_k [48]. Вместе с тем рассчитанные по сольвусам и ионному обмену концентрационные зависимости всех термодинамических функций смещения щелочных полевых шпатов при постоянных T и P в действительности должны сопровождаться резкими изменениями этих функций из-за фазового перехода триклинной модификации в моноклинную [46]. Этот переход зависит от T , P и состава полевого шпа-

та. Так, Г. Меркел и Д. Бленко [66] уточнили линейную связь между этими параметрами:

$$X_{Or}^t = 0,474 - 0,361(10^{-3} T) + 0,252P. \quad (12)$$

Однако термодинамические характеристики этого перехода, видимо, лежат в пределах экспериментальных погрешностей.

Твердый раствор плагиоклаза $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8 - \text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$. Изучение термодинамики этого твердого раствора началось с работы Ф. Крацека и К. Нейвонена [56]. Сложность гетеровалентного изоморфизма обусловила появление множества моделей, учитывающих те или иные вклады в термодинамические свойства этого раствора. Так, например, Д. Керрик и Л. Даркен [55] предложили учитывать конфигурационную энтропию в выражении активности идеального раствора, а Д. Прайс [79] и А.Р. Котельников с сотр. [6] усовершенствовали эту модель. В общем случае можно наметить три основных подхода при расчете термодинамических свойств твердого раствора плагиоклаза.

1. Термодинамическая обработка экспериментальных данных по фазовым равновесиям и (или) высокотемпературной калориметрии на основе эмпирической модели Маргулеса либо по уравнениям типа (I-10) и (I-11) [14, 73]. Таким путем, в частности, было установлено [71], что активность альбита в бинарном растворе плагиоклаза при $X_{Ab} = 0,5$ близка к мольной доле (идеальный раствор в отношении альбитового компонента).

2. Расчеты термодинамических свойств плагиоклазового твердого раствора на основе статистических моделей конфигурационной энтропии с учетом принципа локальной электронейтральности или несоседства тетраэдров, занятых атомами алюминия [6, 7, 18, 55].

3. Расчеты функций смещения плагиоклаза, учитывающие фазовый переход второго (или более высокого) порядка от растворов со структурой высокого альбита (C1) к растворам со структурой анортита (I1), обнаруженный в основных плагиоклазах при высоких температурах [2, 6, 28].

Первый подход чисто эмпирический и не требует знания тонкостей структуры твердого раствора плагиоклаза. Точные экспериментальные данные всегда отражают фазовые переходы, связанные со скачками теплоемкостей либо объемов (плотностей) равновесных фаз. Это было продемонстрировано на примере щелочных полевых шпатов разной степени упорядочения в присутствии ионообменных сред [11, 107]. Такие результаты достаточно хорошо аппроксимируются функциями смещения типа (I-10) – (I-14).

В случае плагиоклазового твердого раствора Al/Si упорядочение устанавливается не всегда однозначно. Кроме того, необходимо знать изменение степени заселенности тетраэдрических позиций атомами алюминия с изменением температуры и состава плагиоклаза. Задача статистического описания осложняется тем, что невозможно получить численное выражение для конфигурационной энтропии, которое бы одновременно удовлетворяло правилу тетраэдров Ловенштейна и принципу электронейтральности [7, 55]. Кроме того, ряд многопозиционных моделей плагиоклазового твердого раствора базируется на допущении о равной заселенности атомами алюминия всех четырех тетраэдрических позиций, хотя хорошо известно, что преимущественно заселена лишь одна T_{10} [57]. Уже это допу-

шение приводит к существенному завышению энтропии смешения, поскольку

$$S^m = S^{conf} = -R(X_{Ab} \ln a_{Ab}^{conf} + X_{An} \ln a_{An}^{conf}) = \\ = -R\{X_{Ab} \ln[X_{Ab}(1 - X_{An}^2)] + X_{An} \ln[X_{An}(1 + X_{An})^2/4]\}, \quad (13)$$

где a_i^{conf} — "конфигурационная активность", определяемая степенью заселенности данных позиций компонентом i в упорядоченном твердом растворе плагиоклаза [55]:

$$a_i^{conf} = k_i(\Omega/\Omega_i), \quad (14)$$

где Ω — число возможных конфигураций в растворе; Ω_i — число конфигураций, возникших в результате введения в раствор единицы компонента i ; k_i — коэффициент, определяемый выбранным стандартным состоянием. Уравнения (13) и (14) показывают, что величина энтропии смешения возрастает с увеличением конфигурационной активности.

Расчеты термодинамических свойств твердого раствора плагиоклаза на основе модели фазового перехода $C1-I1$ фактически сводятся к учету фазового перехода первого рода, так как неизвестна область составов этого перехода при каждой данной температуре. Как следствие, возникает неопределенность в оценках энтропии и теплоты смешения для этой области составов [26, 28]. Поскольку в чистом анортите гипотетическая разупорядоченная модификация существует при $T \gtrsim 2000$ К, т.е. выше температуры плавления [27], значение энтальпии упорядочения $\Delta H_{ord} = H(C1) - H(I1)$ получают путем экстраполяции с погрешностью около 1 ккал [28]. То же относится и к оценке энтропии упорядочения, которую получают из условия $\Delta G_{ord} = 0$ при $T = T_{ord}$ для чистого анортита. Предположение об идеальности раствора плагиоклаза на основе разупорядоченной модификации $C1$ весьма упрощенно [27, 114].

Сравнивая все три рассмотренных выше подхода к описанию термодинамических свойств твердого раствора плагиоклаза, можно заключить, что на сегодняшний день наиболее точный результат можно получить лишь на основе эмпирической модели Маргулеса. Фазовые переходы выше первого рода в плагиоклазе не приводят к скачкам в изменении интегральной энергии смешения, а концентрационные зависимости избыточных энтальпии и энтропии следует рассматривать как некоторые эффективные функции. Смесь в плагиоклазе неадекватных по структурному состоянию мишалов альбита ($C1$) и анортита ($I1$) определяет и неадекватность избыточных парциальных свободных энергий Гиббса. При этом в расчет G^e по модели субрегулярного раствора мы вкладываем физический смысл энергетического взаимодействия молекулярных кластеров альбита и анортита с симметрией $C1$ и $I1$ соответственно. Такая модель исключает упомянутые выше противоречия между выполнением принципа локальной электронной нейтральности на тетраэдрических позициях и правилом Ловенштейна. Кроме того, эта модель позволяет наилучшим образом объяснить асимметрию параметров, проста и удобна при использовании в минералогической термобарометрии.

Р. Ньютон с сотр. [68] провел измерения теплот растворения плагиоклазов разного состава в расплаве $Pb_2B_2O_5$ при 970 К и на этой основе расчисли-

тал параметры W_{Ab}^H и W_{An}^H (см. табл. 3, № 9). В отличие от подхода Р. Ньютона с сотр. мы включили в термодинамическую обработку измеренные значения как теплот растворения промежуточных членов твердого раствора, так и его миналов, т.е. альбита и анортита.

В соответствии с моделью субрегулярного раствора (I-25) концентрационная зависимость теплоты растворения определяется уравнением

$$\Delta H_{sol} = \sum_{n=0}^3 B_n(1-x)^n, \quad (15)$$

где

$$x = X_{Ab}^{Pl} = 1 - X_{An}^{Pl}. \quad (16)$$

В соответствии с термохимическими данными коэффициенты B_n в уравнении (15) равны:

$$\begin{aligned} B_0 &= 16,57(\pm 0,38), \\ B_1 &= -2,35(\pm 2,21), \\ B_2 &= -2,90(\pm 0,34), \\ B_3 &= 4,88(\pm 0,46). \end{aligned} \quad (17)$$

Коэффициенты B_n связаны с параметрами Маргулеса и теплотой растворения следующими соотношениями:

$$\Delta H_{sol}(Ab) = B_0, \quad (18)$$

$$\Delta H_{sol}(An) = \sum_{n=0}^3 B_n;$$

$$2W_{An}^H - W_{Ab}^H = B_2, \quad (19)$$

$$W_{Ab}^H - W_{An}^H = B_3.$$

Из уравнений (17) и (19) легко получить

$$\begin{aligned} W_{An}^H &= 1980(\pm 800), \\ W_{Ab}^H &= 6860(\pm 800). \end{aligned} \quad (20)$$

Погрешности параметров (19) больше приведенных в работе Р. Ньютона с сотр. [68]. Однако эти погрешности объективно отражают точность исходных экспериментальных данных по определению теплот растворения.

Калориметрические исследования низкотемпературной теплоемкости твердого раствора плагиоклаза отсутствуют. Поэтому для расчета температурной зависимости избыточных энергий Р. Ньютон с сотр. [68] использовали статистическую модель конфигурационной энтропии Д. Керрика и Л. Даркена [55], т.е. уравнение (13). В выбранных терминах парциальная избыточная свободная энергия Гиббса с учетом параметров из табл. 3, № 9 выражалась так:

$$G_{Ab}^e = (1-x)^2(6746 - 9442x) + RT \ln x^2(2-x); \quad (21)$$

$$G_{An}^e = x^2[2025 + 9442(1-x)] + RT \ln [(1-x)(2-x)^2/4], \quad (22)$$

где $x = X_{Ab}^{Pl}$, а вторые члены правых частей уравнений отражают "конфигурационную активность" идеального раствора.

Оценки конфигурационной энтропии есть смысл использовать, когда отсутствуют какие-либо данные по фазовым равновесиям. Однако в отношении плагиоклаза этого сказать нельзя: имеется множество экспериментальных данных как по твердофазовым реакциям с участием плагиоклазов [103], так и по ионному обмену с водными растворами (см. табл. 1). Следует заметить, что наши первые расчеты избыточных энергий Гиббса [75] на основе данных по ионному обмену плагиоклаза выявили заметное отклонение от идеальности в широком интервале составов и температур:

$$\begin{aligned} \gamma_{Ab}^{PI} &= \exp[(91x^2 - 1211x^2 + 1003)/(T + 1,871x^2 - 1,341x - 0,3733)], \\ \gamma_{An}^{PI} &= \exp[(1068(1-x)^3 + 1525(1-x)^2 - 90,2(1-x)]/(T + 0,186 + \\ &+ 0,7405(1-x) - 2,635(1-x)^2), \end{aligned} \quad (23)$$

где x соответствует уравнению (16).

Калориметрические данные [68] привели к увеличению коэффициентов активности альбита в области анортит-лабрадорových составов, но в натриевой части твердого раствора они оказались меньше единицы, что отрицательно сказалось на работе некоторых минералогических термометров и барометров.

Расчет параметров Маргулеса для избыточной энтропии проведен нами по данным о фазовых равновесиях плагиоклаза из упомянутых выше работ по формуле

$$(G^e - H^e)/T = -S^e. \quad (24)$$

Результаты расчетов представлены в табл. 3, № 10 (рис. 6). Подставляя их в уравнения асимметричного раствора (I-25) – (I-27), находим выражения избыточных энергий Гиббса:

$$G_{Ab}^e = (1-x)^2 [(6860 - 3,874T) + 2x(4880 - 2,348T)]; \quad (25)$$

$$G_{An}^e = x^2 [(1980 - 1,526T) - 2(1-x)(4880 - 2,348T)]; \quad (26)$$

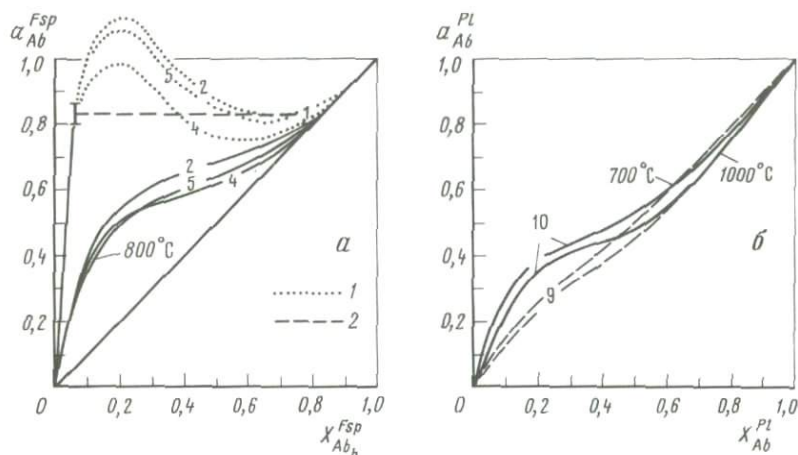
$$S^e = (1-x)x[1,526x + 3,874(1-x)], \quad (27)$$

где x соответствует равенству (16).

Погрешность в определении параметров W_{Ab}^S и W_{An}^S составляет $\pm 0,478$ и $0,916$ соответственно. Это значит, что точность оценки избыточной энтропии для твердого раствора плагиоклаза составляет около 30%, т.е. величина неопределенности довольно значительна, что связано с разбросом исходных экспериментальных данных по фазовым равновесиям. На рис. 7 сопоставлены концентрационные зависимости энтропии смешения, рассчитанные по трем моделям: Керрика–Даркена, субрегулярной с параметрами Маргулеса (см. табл. 3, № 10) и модели со статистически упорядоченным распределением алюминия и кремния по тетраэдрическим позициям, когда одна из четырех (T_{10}) полностью занята атомами алюминия. В соответствии с этой последней моделью формулу плагиоклаза можно представить так:



а концентрационная зависимость конфигурационной энтропии выражается



Р и с. 6. Активности альбита в твердых растворах щелочного полевого шпата (а) и плагиоклаза (б) при разных значениях температуры, рассчитанные по параметрам Маргулеса из табл. 3 при $P = 1$ бар

1, 2, 4, 5, 9, 10 соответствуют порядковым номерам в табл. 3; 1 – концентрационные зависимости в метастабильной области смесимости щелочного полевого шпата; 2 – область распада при 500°C и $a_{San} = 0,83 \pm 0,02$; расчет активности альбита в плагиоклазе для № 10 осуществлялся с помощью формулы (25), а для № 9 – (21)

уравнением

$$S^m = -R\{x \ln x + (1-x) \ln(1-x) + [\ln(1-x) + 2 \ln((2+x)/2)] + 3x \ln[(2+x)/3]\}, \quad (28)$$

где x соответствует равенству (16).

Для статистических моделей избыточная энтропия может быть рассчитана по обычному уравнению

$$S^e = S^m - S^{id} = S^m + R\{x \ln x + (1-x) \ln(1-x)\}. \quad (29)$$

Результаты расчета концентрационной зависимости энтропии смешения для твердого раствора плагиоклаза по трем рассмотренным выше моделям сопоставлены на рис. 7.

Энтропия, рассчитанная по уравнению (28), оказалась промежуточной между зависимостями Керрика–Даркена и моделью энергетической неэквивалентности позиции T_{10} , заполненной атомами алюминия (см. рис. 7).

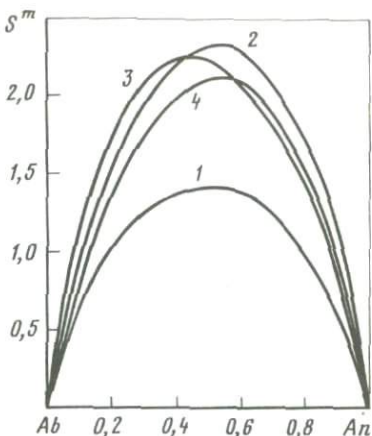
Объем смешения молекул альбита и анортита в твердом растворе плагиоклаза мало отличается от нуля [11, 28, 68].

Тройной твердый раствор полевого шпата. Термодинамические свойства тройного полевого шпата рассчитывались неоднократно (см. табл. 2) на базе экспериментальных данных Й. Ииямы [52] и Х. Сека [86, 87]. Так, например, И.Д. Рябчиков [16] вычислил концентрационную зависимость коэффициента активности анортита при 700°C в тройном растворе путем интегрирования уравнений Гиббса–Дюгема:

$$\ln \gamma_{An} = -\int \frac{X_{Ab}}{X_{An}} d \ln \gamma_{Ab} - \int \frac{X_{Or}}{X_{An}} d \ln \gamma_{Or}. \quad (30)$$

Р и с. 7. Концентрационные зависимости интегральной энтропии смешения для плагиоклазов, рассчитанные по разным моделям

1 — простая идеальная смесь; 2 — по Д. Керрику и Л. Даркену [55]; 3 — по уравнению (28); 4 — по субрегулярной модели с параметрами W_i^s , см. табл. 3, № 10, а также уравнение (27)



Аналогичным образом им рассчитаны активности ортоклазового компонента в твердом растворе плагиоклаза при 800°C . Этот прямой метод термодинамической обработки экспериментальных данных без попытки использования каких-либо теоретических моделей дает наиболее корректные результаты. Публикация прогнозной модели Д. Керриком и Л. Даркеном [55], усовершенствованной Д. Прайсом [79], привела некоторых авторов к расчету некорректных термодинамических свойств твердого раствора тройного полевого штата. Как отмечалось выше, модель конфигурационной энтропии многопозиционного идеального твердого раствора со статистически равным распределением алюминия и кремния по четырем тетраэдрическим позициям явилась хорошим "инструментом" для определения энтропии смешения без знания данных о фазовых равновесиях плагиоклаза и калориметрической оценки его теплоемкости. Это была успешная попытка перестандартизации идеального раствора двух или трех компонентов с заранее заданными структурными характеристиками смеси. Именно на основе этой модели с использованием результатов калориметрических измерений теплот растворения в работе [68] рассчитаны температурные зависимости активностей альбита и анортита в бинарной смеси.

Вместе с тем было бы некорректно осуществлять расчет термодинамических свойств тройного раствора на базе модели конфигурационной энтропии идеального раствора Керрика—Даркена, используя одновременно данные экспериментального изучения фазовых равновесий для выражения концентрационной зависимости избыточной энтропии. Такой подход представляется неоправданным из-за одновременного применения двух неадекватных стандартных состояний.

Например, используя выражения активностей идеального раствора (21), (22) в соответствии с приближением Д. Прайса [79]

$$\begin{aligned} a_{Ab}^{id} &= X_{Ab}(2 - X_{Ab} - X_{Or})(X_{Ab} + X_{Or}), \\ a_{Or}^{id} &= X_{Or}(2 - X_{Ab} - X_{Or})(X_{Ab} + X_{Or}), \\ a_{An}^{id} &= 0,25 X_{An}(1 + X_{An})^3, \end{aligned} \quad (31)$$

в которых уже учтена конфигурационная энтропия многопозиционного

раствора, с точки зрения стандартизации невозможно описывать выражением

$$G_i^m = RT \ln a_i^{id} + G_i^e \quad (31a)$$

концентрационную зависимость G_i^e формулами (I-31)–(I-33): в них величина W_{ij}^G содержит параметр W_{ij}^S , рассчитанный из фазовых равновесий в рамках модели однопозиционного раствора ($S_i^{id} = -R \ln X_i$). Такая "двойная" стандартизация тем не менее была применена в недавних расчетах термодинамики тройного полевого шпата как минералогического термобарометра [37, 39, 80], что привело к значительно завышенной оценке температурной зависимости свободной энергии смешения.

Мы предприняли попытку обобщить описание термодинамических свойств терркомпонентного раствора полевого шпата в рамках модели Маргулеса, используя параметры бинарных смесей альбит–санидин и альбит–анортит из табл. 3, № 5 и 10, а также экспериментальные данные по фазовым равновесиям [52, 54, 86, 87]. Термодинамическая обработка этих данных, однако, не позволила получить устойчивые параметры взаимодействий Маргулеса для системы санидин–анортит.

Твердый раствор нефелина (Ne_{ss}). Достаточно полные структурные и аналитические сведения о твердом растворе нефелина содержатся в справочнике У.А. Дира, Р.А. Хауи и Дж. Зусмана [109], где показана двоякая возможность трактовки миналов. Согласно кристаллографическим исследованиям Г. Доннея с сотр. [113], элементарная ячейка нефелина содержит 32 атома кислорода и твердый раствор нефелина может рассматриваться как смесь таких миналов:

нефелин – $Na_4Na_4 [Al_8Si_8] O_{32}$;

кальсилит – $K_4K_4Al_8Si_8O_{32}$;

анортит – $\square_4Ca_4 [Al_8Si_8] O_{32}$;

"кварц" – $\square_4\square_4 [Si_{16}] O_{32}$,

где \square – пустоты. Дефектность структуры определяется, по-видимому, тем, что Ne_{ss} представляет собой смесь четырех неизоструктурных миналов. При отсутствии калия и кальция в системе предельная растворимость избыточного кремнезема в твердом растворе нефелина определяется уравнениями (1) и (2). Так называемый идеальный нефелин должен иметь кристаллическую формулу $Na_{5,5}K_{1,3}Ca_{0,4}\square_{0,8}Al_{7,6}Si_{8,4}O_{32}$, т.е. $X_K = K : (Na + K) = 0,191$.

Я. Морозевич [67], исходя из широкой распространенности в природе нефелина, близкого по составу к $Na_3KAl_4Si_4O_{16}$, предположил существование промежуточного соединения в системе нефелин–кальсилит. К такому же выводу пришли О. Таттл и Д. Смит [98]. Действительно, при составе $Ne_{75}Ks_{25}$ наблюдается излом линии прямой зависимости объема элементарной ячейки от $X(K, Ne_{ss})$ [91, 113], а также смена знака концентрационной зависимости избыточных энтропии и энтальпии Ne_{ss} [9, 10, 73, 74, 107]. С возрастанием температуры смесимость в системе

$Ne-Ks-Qz$ увеличивается и область стабильности состава, близкого к $Ne_{75}Ks_{25}$, выклинивается [73].

В связи с этим возникает проблема стандартизации, т.е. выбора конечных членов твердого раствора нефелина при описании термодинамических свойств. В этом плане наметились два направления исследований. В упомянутых выше работах Л.Л. Перчука с сотр. [10, 73, 74, 107] в качестве миналов выбраны $NaAlSiO_4$, $KAlSiO_4$ и SiO_2 . Д. Ферри и Г. Бленко [35] экспериментально изучили сольвус и определили концентрационные зависимости функций смешения в системе $KNa_3Al_4Si_4O_{16}-K_4Al_4Si_4O_{16}$. М. Пауэлл и Р. Пауэлл [78] рассчитали термодинамические свойства твердых растворов нефелина в системе нефелин-кальсилит с промежуточным соединением $Ne_{75}Ks_{25}$ в рамках структурной модели О. Таттла и Д. Смита [90, 98].

Обе эти модели не исключают друг друга, но из-за различий в стандартизации сравнения результатов расчетов функций смешения по ним невозможно. Кроме того, состав промежуточного соединения непостоянен и зависит от содержания в нефелине избыточного кремнезема (см. уравнения (1) и (2)). Поэтому при выборе модели расчета термодинамических свойств твердого раствора нефелина необходимо учесть: 1) упорядочение калия и натрия в бинарном растворе $Na_4Al_4Si_4O_{16}-KNa_3Al_4Si_4O_{16}$, уменьшающее энтропию смешения S^m ; 2) образование области распада при $X_K \lesssim 0,25$, отражающееся на увеличении S^m ; 3) наличие вакансий из-за значительной несимметричности, главным образом в ряду $NaAlSiO_4-NaAlSi_3O_8$ [40, 41, 113]; 4) выклинивание промежуточного соединения ("нефелина Морозевича") с возрастанием температуры [73].

Экспериментальные исследования В.Н. Зырянова с сотр. [107] показали, что разрешающая способность нефелин-полевошпатового геотермометра значительно возрастает с увеличением температуры, т.е. в условиях максимального насыщения твердого раствора нефелина избыточным альбитом при $X(Na, Ne_{ss}) > 0,75$ (при $X_{Na} < 0,75$, т.е. в ряду $Ks_{25}Ne_{75}-Ks$, геотермометр малоэффективен). Этот критерий лег в основу выбора модели расчета термодинамических свойств смешения на основе миналов $NaAlSiO_4-KAlSiO_4-NaAlSi_3O_8$.

Для расчета термодинамических свойств твердого раствора нефелина $NaAlSiO_4-KAlSiO_4$ на основе экспериментальных данных Ж. Деброн [29, 30] Л.Л. Перчук [9] использовал ряды Маргулеса в форме (I-12)–(I-14). В рамках двухпараметрической модели субрегулярного раствора эти расчеты могут быть аппроксимированы следующими параметрами взаимодействия:

$$W_{Ne}^G = 6830 - 2,1T, \quad (32)$$

$$W_{Ks}^G = 6015 - 2,4T.$$

Уравнениями (I-26) и (I-27) с параметрами (32) вполне удовлетворительно описывается сольвус рассматриваемой системы [98]. Более того, эти параметры были применены при выводе нефелин-полевошпатового геотермометра при температурах ниже $700^\circ C$ [10, 11].

Большой массив экспериментальных данных по ионному обмену нефелина $(Na, K)_{0,94}Al_{0,9}Si_{1,065}O_4$ с водными растворами и расплавами

(K, Na)Cl [2, 3, 43, 107] был обработан термодинамически с помощью уравнений (I-10) и (I-11), что дало возможность представить результаты в графической и табличной форме [75].

Для удобства расчетов равновесий с участием твердого раствора нефелина экспериментальные данные, как и ранее [9–11], были переобработаны по модели Маргулеса, для чего использовалось трехпараметрическое уравнение. Выражения избыточных интегральных молярных энтальпии и энтропии в рамках этой модели имеют вид

$$H^e = X_{Ne} X_{Ks} [3301 + 5306(X_{Ks} - X_{Ne}) - 2591(X_{Ks} - X_{Ne})^2]; \quad (33)$$

$$S^e = X_{Ne} X_{Ks} [1,1 + 2,204(X_{Ks} - X_{Ne})]. \quad (34)$$

Рассчитанные по этим уравнениям кривые концентрационных зависимостей приведены на рис. 8. Концентрационные зависимости избыточных парциальных величин могут быть рассчитаны по уравнениям (I-13) и (I-14) при $n = 2$:

$$\Phi_{Ks}^e = X_{Ne}^2 [A_0 + A_1 (3X_{Ks} - X_{Ne}) + A_2 (X_{Ks} - X_{Ne})(5X_{Ks} - X_{Ne})]; \quad (35)$$

$$\Phi_{Ne}^e = X_{Ks}^2 [A_0 - A_1 (3X_{Ne} - X_{Ks}) + A_2 (X_{Ne} - X_{Ks})(5X_{Ne} - X_{Ks})], \quad (36)$$

где коэффициенты разложения функций в ряд имеют следующие значения (в кал/моль):

$$\begin{aligned} A_0 &= 3301 - 1,10T, \\ A_1 &= 5306 - 2,201T, \\ A_2 &= -2591. \end{aligned} \quad (37)$$

Эти величины получены путем термодинамической обработки экспериментальных данных по обменным равновесиям твердого раствора нефелина $\text{NaAlSiO}_4 - \text{KAlSiO}_4$ как с хлоридными расплавами, так и с водными растворами хлоридов K и Na. Одновременно рассчитывались значения ΔG^0 . В частности, для реакции



получена следующая зависимость:

$$\Delta G_T^0(38) = \Delta H_T^0(38) - T \Delta S_T^0(38) + P \Delta V^0(38). \quad (39)$$

Значения соответствующих величин из этого уравнения приведены в табл. 5.

На диаграмме рис. 8 четко определяется знакопеременное отклонение твердого раствора нефелина от идеального при составе $X(Ks, Ne_{ss}) \cong 0,25$, что соответствует нашим прежним расчетам [9, 11, 74]. Однако концентрационная зависимость объема смещения, выведенная ранее [107] на основе определений объемов элементарных ячеек природных нефелинов, резко различалась в зависимости от композиционных интервалов: до состава $X_K \leq 0,6$ наблюдалось отрицательное отклонение от идеальности, а при $X_K > 0,6$ — положительное.

Стандартные значения термодинамических констант некоторых реакций, использованных для расчета двуполевошпатового и нефелин-полевошпатового термометров

№ реакции в тексте	Реакция	ΔH_T^0	ΔS_T^0	ΔV^0 , кал/кбар
—	$Ab^h + KCl(aq) = NaCl(aq) + San$	2961	0,268	3
8	$Ab^l + KCl(aq) = NaCl(aq) + Mic$	4291	2,502	3
38	$Ne + KCl(aq) = NaCl(aq) + Ks$	-304	-0,214	1
83	$Ne + San = Ab^h + Ks$	-3265	-0,482	-12
84	$Ne + Mic = Ab^l + Ks$	-4595	-2,716	-29
43	$0,5Ab$ (в Ne_{ss}) = $0,5Ab$ (в Fsp)	-3028	~0	93
75*	$Ab^l = Ab^h$	2600	4,541	9

* Константы рассчитаны при температуре 298 К и давлении 1 бар [81].

Д. Ферри и Г. Бленко [35] изучили концентрационную зависимость мольного объема смешения для синтетических, ионообменных нефелинов. Они также нашли существенное различие в этих зависимостях для указанных выше интервалов состава твердого раствора нефелина, но не обнаружили положительного отклонения от идеальности.

Мы обобщили данные по измерениям параметров элементарной ячейки твердого раствора нефелина, опубликованные в работах Д. Смита и О. Таттла [90], Г. Доннея с сотр. [113], Д. Ферри и Г. Бленко [35] и В.Н. Зырянова с сотр. [107]. Пренебрегая слабым скачком концентрационной зависимости объема элементарной ячейки при $X_K \approx 0,25$ [109, с. 266], концентрационную зависимость мольного объема смешения Ne_{ss} можно описать двумя моделями: 1) на основе уравнения (I-12) с $n = 3$ при $0 < X_K^{Ne_{ss}} < 1$; 2) по уравнению регулярного раствора для нефелиновой ($X_K^{Ne} < 0,6$) и "кальсилитовой" ($X_K^{Ne} > 0,6$) структур [107].

Пусть $x = K/(K + Na)$ в твердом растворе нефелина. Тогда, согласно первой модели

$$V^e = x(1-x) [-0,077 + 0,115(2x-1) - 0,013(2x-1)^2] \quad (40)$$

при $V_{Ne}^0 = 1,2945$ и $V_{Ks}^0 = 1,4461$, $0 > x > 1$.

Согласно второй модели

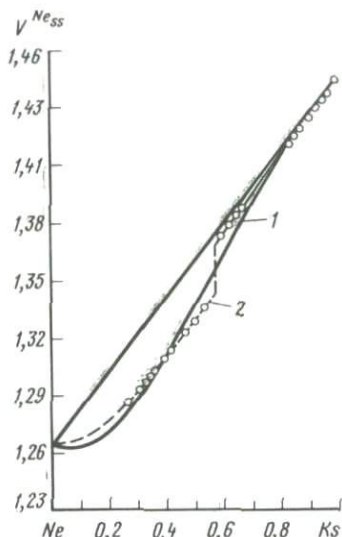
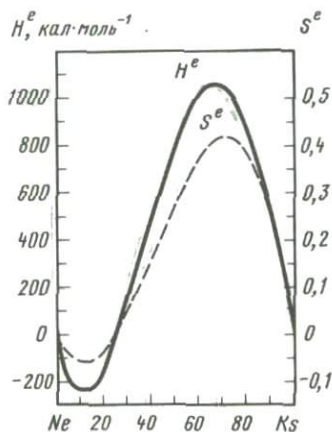
$$V^e = -0,15082x(1-x), \quad (41)$$

где $x < 0,6$; $V_{Ne}^0 = 1,2945$; $V_{Ks}^0 = 1,4726$;

$$V^e \cong 0 \quad (42)$$

при $x > 0,6$; $V_{Ne}^0 = 1,284$; $V_{Ks}^0 = 1,4461$.

Сопоставление рассмотренных зависимостей показано на диаграмме рис. 9.



Р и с. 8. Концентрационные зависимости избыточных интегральных молярных энтальпии (H^e) и энтропии (S^e) для псевдобинарного твердого раствора нефелина (Na, K) $0,94\text{Al}_{0,9}\text{Si}_{1,065}\text{O}_4$, рассчитанные по уравнениям (33) и (34) соответственно

Р и с. 9. Концентрационные зависимости интегрального молярного объема смешения нефелина в системе $\text{Ne}-\text{Ks}$, рассчитанного по двум моделям

1 — по уравнению (40); 2 — по уравнениям (41), (42)

Термодинамические свойства твердого раствора нефелин—кальсилит—кремнезем можно описать в рамках модели смешения миналов $\text{Ks}-\text{Ne}-\text{Ab}$. На основе экспериментальных данных Д. Грейга и Т. Барта [40], Д. Гамильтона и У. Маккензи [41] и Д. Гамильтона [114], применив модель регулярного раствора для равновесия



Ab в Ne_{ss} Ab в Fsp

мы рассчитали следующие значения (в кал/моль):

$$\Delta G_{43}^0 = 3028; \quad (44)$$

$$W_{23}^H = W_{23}^G = -554; \quad (45)$$

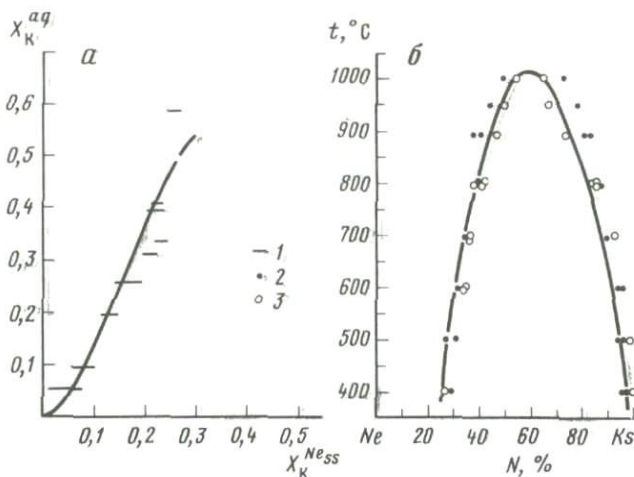
$$W_{12}^H = W_{12}^G = 1013, \quad (46)$$

где 1 — Ks , 2 — Ne , 3 — $1/2\text{Ab}$. С учетом уравнения (43) введем следующие обозначения:

$$X_1 = X(\text{Ks}, \text{Ne}_{ss}) = \text{Ks}/(\text{Ks} + \text{Ne} + 1/2\text{Ab}); \quad (47)$$

$$X_2 = X(\text{Ne}, \text{Ne}_{ss}) = \text{Ne}/(\text{Ks} + \text{Ne} + 1/2\text{Ab}); \quad (48)$$

$$X_3 = X(1/2\text{Ab}, \text{Ne}_{ss}) = \text{Ab}/(\text{Ks} + \text{Ne} + 1/2\text{Ab}). \quad (49)$$



Р и с. 10. Распределение щелочей между хлоридным водным раствором и твердым раствором нефелина при 4,6 мас.% "избыточного" кремнезема, 800°С и 1 кбар (а) и кривая распада твердого раствора нефелина при $P = 0,5$ кбар (б), рассчитанные с помощью уравнений (35) – (47)

1 – по [107]; 2 – $P = 5$ кбар; 3 – $P = 0,5$ кбар

Выражая интегральную избыточную молярную свободную энергию Гиббса для тройного твердого раствора с помощью уравнения Редлиха–Кистера [легко сводимого к (1) – (30)], находим

$$G^e = X_1 X_3 A_0 + A_1(X_1 - X_3) + A_2(X_1 - X_3)^2 + 1013X_1 X_2 - 554X_2 X_3, \quad (50)$$

где $X_1 + X_2 + X_3 = 1$; A_1, A_2, A_3 тождественно равны значениям (37).

С помощью уравнения (47) удовлетворительно описывается распределение щелочей между хлоридными растворами (или расплавами) и твердым раствором нефелина разной кремненасыщенности [107]. Диаграмма на рис. 10 иллюстрирует хорошее взаимосогласование результатов расчета сольвуса в чистой системе нефелин–кальсилит с экспериментальными данными Д. Ферри и Г. Бленко [35], а также расчетом изотермы распределения щелочей между водным раствором и нефелином в сравнении с соответствующими экспериментальными данными В.Н. Зырянова с сотр. [107].

На основе полученных интегральных зависимостей можно найти парциальные

$$Q_1 = X_1 + X_2; \quad (51)$$

$$Q_2 = 4X_1^2 - 3X_1 - 2X_2 + 6X_1 X_2 + 2X_2^2; \quad (52)$$

$$Q_3 = 12X_1^3 - 16X_1^2 + 5X_1 + 3X_2 - 20X_1 X_2 + 15X_1 X_2^2 - 6X_2^2 + 24X_1^2 X_2 + 3X_2^2. \quad (53)$$

Тогда концентрационные зависимости избыточных парциальных молярных величин для нефелинового компонента (NaAlSiO_4) в твердом растворе

Ne_{ss} можно записать в виде рядов Маргулеса:

$$H_{Ne}^e = X_1(3301Q_1 + 5306Q_2 - 2591Q_3) - 1013X_1X_2 - 554X_2Q_1; \quad (54)$$

$$S_{Ne}^e = X_1(1,1Q_1 + 2,201Q_2); \quad (55)$$

$$V_{Ne}^e = -X_1(0,077Q_1 - 0,115Q_2 - 0,013Q_3). \quad (56)$$

А те же функции для кальсилитового компонента определяются следующими уравнениями:

$$H_{Ks}^e = X_3(3301q_1 + 5306q_2 - 2591q_3) - 1013X_2q_1 + 554X_3X_1; \quad (57)$$

$$S_{Ks}^e = X_3(1,1q_1 + 2,201q_2); \quad (58)$$

$$V_{Ks}^e = X_3(0,077q_1 - 0,115q_2 - 0,013q_3), \quad (59)$$

где

$$q_1 = X_3 + X_2; \quad (60)$$

$$q_2 = X_3(3 - 4X_3) + X_2(2 - 6X_3 - 2X_2); \quad (61)$$

$$q_3 = 4X_3^2(3X_3 - 4) + X_3(5 - 20X_2 + 24X_2X_3 + X_2^2(15X_3 - 6 + 3X_2)) \quad (62)$$

и далее

$$H^e(1/2Ab, Ne_{ss}) = -X_1X_3 [3301 + 10612(X_1 - X_3) - 7773(X_1 - X_3)^2] + 1013(X_1^2 + X_1X_2) - 554(X_3^2 - X_1X_3); \quad (63)$$

$$S^e(1/2Ab, Ne_{ss}) = -X_1X_3 [1,1 + 4,40(X_1 - X_3)^2]; \quad (64)$$

$$V^e(1/2Ab, Ne_{ss}) = X_1X_3 [0,077 - 0,23(X_1 - X_3) - 0,039(X_1 - X_3)^2], \quad (65)$$

и в соответствии с данными Д. Гамильтона и У. Маккензи [41] принято, что

$$V^0(1/2Ab) \cong V_{Ne}^0. \quad (66)$$

ДВУПОЛЕВОШПАТОВЫЙ И НЕФЕЛИН-ПОЛЕВОШПАТОВЫЙ ТЕРМОМЕТРЫ

Проведенный выше обзор термодинамических свойств каркасных алюмосиликатов позволяет дать сравнительную оценку точности рассчитанных выше термодинамических свойств твердых растворов полевых шпатов и нефелина. Сделать это можно с помощью уравнений, описывающих зависимость температуры равновесий двух полевых шпатов и щелочного полевого шпата с нефелином от состава этих твердых растворов. Иными словами, необходима взаимосогласованность термодинамических свойств каркасных алюмосиликатов К и Na и Ca и Na в термобарометрических уравнениях.

Двуполевошпатовый термометр

Термодинамика равновесия. Графические варианты двуполевошпатового термометра Т. Барта [21] с учетом неидеальности смешения твердых растворов публиковались неоднократно [12, 15, 73]. Аналитическая форма впервые была предложена Д. Стормером [91], а затем целым рядом других авторов (см. табл. 2). В общем случае коэффициент разделения альбита между полевыми шпатами одинакового структурного состояния определяется соотношением

$$\bar{K}_{Ab} = \frac{X(Ab, Fsp)}{X(Ab, Pl)} = \exp \frac{G^e(Ab, Pl) - G^e(Ab, Fsp)}{RT}, \quad (67)$$

т.е. исключительно разностью избыточных свободных энергий альбита в щелочном полево шпате и плагиоклазе. Если пренебречь растворимостью $KAlSi_3O_8$ в плагиоклазе и $CaAl_2Si_2O_8$ в щелочном полево шпате, то можно воспользоваться избыточными парциальными молярными свободными энергиями для бинарных твердых растворов.

При расчете графического варианта двуполевошпатового геотермометра И.Д. Рябчиков [15] использовал параметры Маргулеса, полученные на основе термодинамической обработки сольвуса разупорядоченной серии щелочного полевого шпата, а для твердого раствора плагиоклаза принял идеальность смешения альбита и анортита. Аналогичные условия были наложены на данную систему Д. Стормером [91]:

$$t, ^\circ C = (\psi/\varphi) - 273, \quad (68)$$

где

$$\begin{aligned} \psi &= 6326,7 - 9963,2x + 943,3x^2 + 2690,2x^3 + \\ &+ (0,0925 - 0,1458x + 0,0141x^2 + 0,0392x^3)P; \\ \varphi &= 4,621 - 1,987 \ln(x/y) - 10,815x + 7,7345x^2 - 1,5512x^3, \\ x &= X_{Ab}^{Fsp}, \quad y = X_{Ab}^{Pl}. \end{aligned} \quad (69)$$

Л.Л. Перчук и А.А. Александров [12] использовали экспериментальные данные Х. Сека [85–87] для расчета зависимости от давления константы разделения альбита между полевыми шпатами с учетом избыточных функций для твердого раствора калиевого полевого шпата и плагиоклаза. В результате было получено аналитическое выражение двуполевошпатового геотермометра и рассчитано 10 изобарических сечений диаграммы распределения альбитового компонента между разупорядоченным щелочным полевым шпатом и плагиоклазом.

Х. Хейселтон с сотр. [42] использовали параметры Маргулеса (см. табл. 3, № 4 и 3) для вывода на основе равенства (67) минералогического термометра в форме уравнения (68):

$$\begin{aligned} \psi &= (1-x)^2 (4496 + 4070,6x + 0,087P) - \\ &- (1-y)^2 (6747,6 - 9446,18y); \end{aligned}$$

$$\varphi = 2,46(1-x)^2 + 1,987 \ln [y^2(2-y)/x],$$

где величинам x и y соответствуют обозначения (69).

Следует обратить внимание на корректность решения задачи Х. Хейселтоном с сотр. [42]. Используя различную стандартизацию энтропии смешения в равновесных полевых шпатах, для каждого конкретного твердого раствора S^m была строго определена экспериментальными данными: для щелочного полевого шпата это данные по сольвусу плюс калориметрически определенная энтропия, а для плагиоклаза — конфигурационная энтропия, рассчитанная по модели Керрика—Даркена плюс калориметрические измерения теплот растворения ([68], см. табл. 3, № 9).

Из уравнения (67) легко найти, что

$$T, \text{ К} = \frac{G^e(Ab, Pl) - G^e(Ab, Fsp)}{1,987 \ln(X_{Ab}^{Fsp}/X_{Ab}^{Pl})}, \quad (70)$$

где

$$G_{Ab}^e = H_{Ab}^e - TS_{Ab}^e + V_{Ab}^e P. \quad (71)$$

Величины, слагающие избыточную парциальную молярную свободную энергию Гиббса, равны:

для щелочного полевого шпата

$$H_{Ab}^e(Fsp) = (1 - X_{Ab}^{Fsp})^2 \{W_{Ab}^H(Fsp) + 2X_{Ab}^{Fsp} [W_{Or}^H(Fsp) - W_{Ab}^H(Fsp)]\},$$

$$S_{Ab}^e(Fsp) = (1 - X_{Ab}^{Fsp})^2 \{W_{Ab}^S(Fsp) + \quad (72)$$

$$+ 2X_{Ab}^{Fsp} [W_{Or}^S(Fsp) - W_{Ab}^S(Fsp)]\},$$

$$V_{Ab}^e(Fsp) = (1 - X_{Ab}^{Fsp})^2 \{W_{Ab}^V(Fsp) + 2X_{Ab}^{Fsp} [W_{Or}^V(Fsp) - W_{Ab}^V(Fsp)]\},$$

для твердого раствора плагиоклаза

$$H_{Ab}^e(Pl) = (1 - X_{Ab}^{Pl})^2 \{W_{Ab}^H(Pl) + 2X_{Ab}^{Pl} [W_{An}^H(Pl) - W_{Ab}^H(Pl)]\},$$

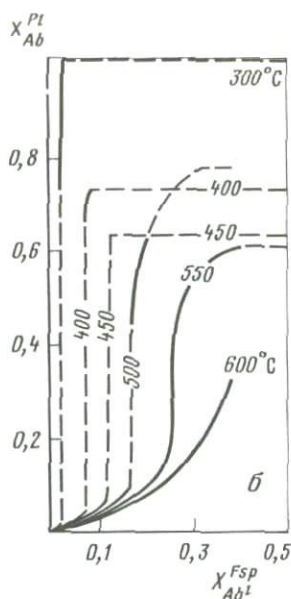
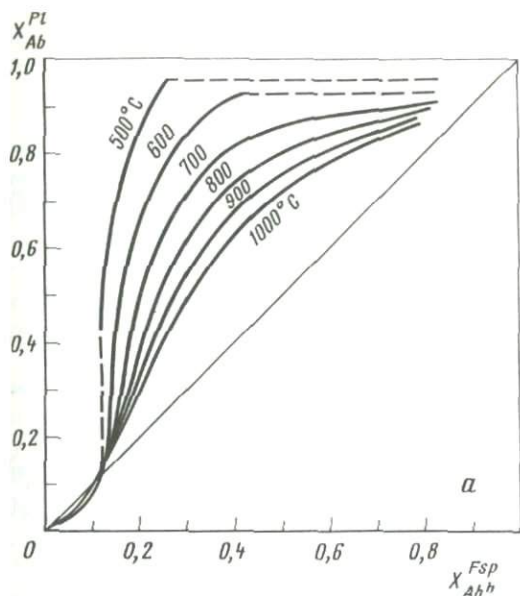
$$S_{Ab}^e(Pl) = (1 - X_{Ab}^{Pl})^2 \{W_{Ab}^S(Pl) + 2X_{Ab}^{Pl} [W_{An}^S(Pl) - W_{Ab}^S(Pl)]\}, \quad (73)$$

$$V_{Ab}^e(Pl) = (1 - X_{Ab}^{Pl})^2 \{W_{Ab}^V(Pl) + 2X_{Ab}^{Pl} [W_{An}^V(Pl) - W_{Ab}^V(Pl)]\}.$$

Подставляем уравнения (2) и (73) в (70) и (71) и находим общее выражение для двуполевошпатового геотермометра:

$$T = \frac{H_{Ab}^e(Pl) - H_{Ab}^e(Fsp^h) - [V_{Ab}^e(Fsp^h) + V_{Ab}^e(Pl)]P, \text{ бар}}{1,987 \ln(X_{Ab}^{Fsp^h}/X_{Ab}^{Pl}) - S_{Ab}^e(Fsp^h) + S_{Ab}^e(Pl)}. \quad (74)$$

Уравнение (74) является компьютерным вариантом двуполевошпатового термометра, где каждый из сосуществующих минералов представлен бинарным раствором либо приведен к таковому. Подстановкой в него уравнений (I-26) и (I-27) с параметрами Маргулеса из табл. 3, № 5 и 10 можно получить температуру равновесия разупорядоченных щелочного полевого шпата и плагиоклаза с точностью, которая может быть оценена по [115]. Такие парагенезисы достаточно широко распространены в метаморфических и сопутствующих магматических породах



Р и с. 11. Графические варианты двухполюшпатового термометра с участием твердых растворов щелочного полевого шпата серий анальбит-сандин (а) и микроклин-низкий альбит (б)

(различные граниты, чарнокиты, некоторые эндербиты). Графический вариант двухполюшпатового геотермометра согласно уравнению (76) представлен на рис. 11, а. Д. Уитни и Д. Стормер [102] использовали уравнение (70) с параметрами для щелочного полевого шпата из табл. 3, № 6 в предположении, что плагиоклаз является идеальным твердым раствором. В результате они [102] получили значения условных температур для парагенезиса низкий полевой щелочной шпат + плагиоклаз из гранулитов Бразилии более высокие, чем для парагенезиса сандин+плагиоклаз. Этот результат является следствием некорректной стандартизации плагиоклазового альбита, так как в этом случае допускается, что в равновесии

$$Ab_{Fsp}^l = Ab_{Pl}^h \quad (75)$$

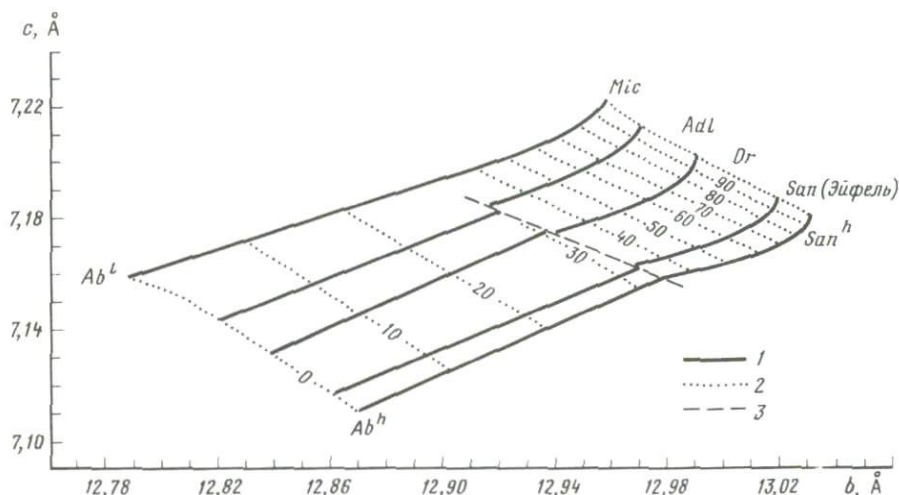
и

$$\mu(Ab_{Fsp}^l) - \mu(Ab_{Pl}^h) = 0.$$

Уравнение (74) следует модифицировать с учетом фазового перехода высокий-низкий альбит. В соответствии с данными Р. Роби с сопр. [81], этот переход характеризуется

$$-\Delta G_{P=0}^0 = 2600 - 4,54T + 0,0086P. \quad (75a)$$

Используя избыточные термодинамические функции для Ab^l и микроклина (см. табл. 3, № 8) и Pl^h (см. табл. 3, № 10) и дополнив уравнение (74) разностью термодинамических потенциалов



Р и с. 12. Корреляция параметров b и c элементарной ячейки щелочных полевых шпатов

1 – одинаковые по степени упорядочения серии; 2 – изоплеты мольной доли ортоклазового компонента в калиевом полевом шпате; 3 – граница фазового перехода триклинной модификации в моноклинную, по [48]

Гиббса (75а), получим

$$T = \frac{H_{Ab}^e(Pl) - H_{Ab}^e(Fsp^I) - 2600 - [0,0086 + V_{Ab}^e(Fsp^I)] P, \text{ бар}}{1,987 \ln(X_{Ab}^{Fsp} / X_{Ab}^{Pl}) - S_{Ab}^e(Fsp^I) + S_{Ab}^e(Pl) - 4,54}. \quad (76)$$

Графический вариант двуполевошпатового геотермометра с упорядоченным полевым шпатом представлен на рис. 11, б. Эта диаграмма, как и уравнение (76), могут использоваться для термометрии полевошпатовых пород, в которых хорошо развит микроклин (некоторые пегматиты, нефелиновые сиениты и др.).

В подавляющем большинстве полевошпатовых пород чаще всего встречается щелочной полевой шпат промежуточной степени упорядочения, а также разной сингонии – триклинной или моноклинной. При выводе уравнения (76) для "низкой серии" мы использовали термодинамические константы фазового перехода. Однако этот переход, точнее, его параметры, зависят от состава полевого шпата. Т. Райт и Д. Стюарт [104] показали, что связь структурного состояния щелочных полевых шпатов с их составом лучше всего отражает диаграмма рис. 11, а в координатах параметров элементарной ячейки c и b . Модифицированная недавно Г. Ховисом [48], эта диаграмма показана на рис. 12 в упрощенном виде. На ней видно, что переход низкого альбита в высокий, как и микроклина в санидин, осуществляется постепенно. Эту связь Л.Л. Перчук и И.Д. Рябчиков [14] описали посредством параметра χ_{Ord}^{Fsp} – степени упорядочения щелочного полевого шпата. Недавно Г. Ховис [48] предложил использовать аналогичную величину Z для определения степени упорядочения алюминия и крем-

ния по тетраэдрическим позициям T_1 и T_2 . Эта величина рассчитывается на основе параметра элементарной ячейки c по формуле

$$Z = -138,575 + 19,1353 c_K, \quad (77)$$

где для любых составов моноклинных щелочных полевых шпатов либо для микроклиновой серии в интервале составов $0,4 < X_{Or}^{Fsp} < 1$ выполняется линейная связь

$$Z = c_{obs} - 137,847 - 0,727 X_{Or}^{Fsp}, \quad (78)$$

где c_{obs} — измеренное значение параметра c для элементарной ячейки полевого шпата.

Г. Ховис [48] показал, что между параметрами c и b для элементарной ячейки полевого шпата *постоянного* состава также осуществляется линейная связь. Причем концентрационные зависимости мольных объемов упорядоченных и разупорядоченных твердых растворов щелочных шпатов приблизительно одинаковы. Это видно и по соответствующим параметрам Маргулеса ($W_{Ab}^V h$ и $W_{Ab}^V i$) в табл. 3. Различия для теплот и энтропий смещения более заметные, но не превышают 30% абсолютной величины. Если учесть, что точность расчета функций смещения составляет 10–15%, то без заметных потерь в точности определения этих функций можно принять линейную связь между параметрами Маргулеса и степенью упорядочения Z :

$$\begin{aligned} W_{Ab}^H &= Z W_{Ab}^H i + (1 - Z) W_{Ab}^H h, \\ W_{Ab}^S &= Z W_{Ab}^S i + (1 - Z) W_{Ab}^S h, \\ W_{Ab}^V &= Z W_{Ab}^V i + (1 - Z) W_{Ab}^V h. \end{aligned} \quad (79)$$

С учетом этих соотношений уравнение (76) может быть записано как общее для равновесия плагиоклазов со щелочными полевыми шпатами любой степени упорядочения в следующем виде:

$$T = \frac{H^e(Ab, Pl) - H^e(Ab, Fsp) - 2600Z - [0,0086Z + V^e(Ab, Fsp)] P}{1,987 \ln(X_{Ab}^{Fsp} / X_{Ab}^{Pl}) - S^e(Ab, Fsp) + S^e(Ab, Pl) - 4,54Z}, \quad (80)$$

где энтропия, энтальпия и объем смещения рассчитываются по уравнениям (72) и (73), а параметры Маргулеса в них — по уравнениям (79). Очевидно, что при $Z = 0$ уравнение (80) становится тождественно равным уравнению (74), а при $Z = 1$ — уравнению (76).

Значения ΔH и ΔS в уравнении (75а) достаточно велики и могут драматически влиять на оценки двуполевошпатовых равновесий. Это следует учитывать при использовании рассматриваемого геотермометра, привлекая данные по степени упорядочения щелочных полевых шпатов.

В уравнении (80) избыточный мольный объем щелочного полевого шпата с высоким содержанием ортоклазового компонента может оказаться достаточно большим, что делает двуполевошпатовое равновесие перспек-

тивным в плане барометрии. Обозначим в уравнении (80) знаменатель через a . Тогда

$$P, \text{ бар} = \frac{Ta - H^e(Ab, Pl) + H^e(Ab, Fsp) + 2600Z}{-0,0086Z - V^e(Ab, Fsp)}, \quad (81)$$

где все термодинамические величины рассчитываются так же, как и для уравнения (80). Очевидно, что точность оценки давления определяется точностью описания концентрационных зависимостей избыточных величин и степени упорядочения щелочного полевого шпата. На основе уравнения (81) может быть проведено наиболее точное взаимосогласование всех функций смещения полевых шпатов. Для этого необходимо обладать набором двуполевошпатовых парагенезисов из пород различных фаций глубинности, для которых имеются оценки P - T параметров по независимым геотермометрам и геобарометрам. По ограниченным данным, наиболее реалистические оценки давления получаются при использовании параметров Маргулеса (см. табл. 3, № 5, 6, 10), в приложении к уравнениям (79), (80) и (81). Это будет продемонстрировано в следующем разделе на примере образцов метаморфических пород из канского комплекса Восточной Сибири.

Испытание двуполевошпатового термометра. Обобщение экспериментальных и термодинамических данных по равновесию полевых шпатов, проведенное в предыдущих разделах, требует испытания двуполевошпатового геотермометра на природных образцах метаморфических и магматических пород. Задача эта специальная и весьма сложная. Здесь возникают две взаимосвязанные проблемы: выбор эталона для сопоставления, т.е. проблема взаимосогласования геотермометров; определение степени упорядочения полевых шпатов, состав которых установлен в конкретных образцах с помощью микронзонда.

Следует также обратить внимание на влияние смесимости трех компонентов в каждом из сосуществующих полевых шпатов, что становится важным для термометрии вулканических пород. Вместе с тем повышенные концентрации K в плагиоклазах или Ca в щелочных полевых шпатах — альтернатива структурного состояния и степени их упорядочения: чем выше содержания этих компонентов в указанных фазах, тем больше вероятность сосуществования полностью разупорядоченных серий твердых растворов. Следовательно, вторая проблема возникает главным образом при решении задачи геотермобарометрии среднетемпературных метаморфических пород, а также некоторых интрузивных гранитоидов, сиенитов и нефелиновых сиенитов.

В табл. 6 сопоставлены значения температур двуполевошпатовых равновесий, определенных по разным вариантам термометра Барта. Большинство образцов представляют породы гранулитовой фации метаморфизма, и лишь часть из них относится к гранитным массивам малой глубинности. Разные версии этого термометра для равновесий топохимически моноклинных щелочных полевых шпатов дают достаточно близкие значения температуры (см. табл. 6, № 1—4). Закономерно отклоняются в область высоких температур лишь показания версии Х. Хейселтона с *сорт.* [42]. Равновесные значения температур для топохимически триклинных полевых шпатов

с плагиоклазами по версии Уитни—Стормера (см. табл. 6, № 5) и нашему варианту (см. табл. 6, № 6) резко различны. Причина этого расхождения указана выше: в версии Уитни—Стормера не учтена энергия перехода высокого альбита в низкий для твердого раствора плагиоклаза [см. уравнения (75) и (75а)].

При выводе двуполюсовчатого геотермометра была показана необходимость учета степени упорядочения алюминия и кремния в щелочных полевых шпатах для получения корректных значений температуры. Это значит, что в каждом конкретном случае необходимо знать величину Z в уравнении (80), т.е. рентгенографически определить параметр c для элементарной ячейки щелочного полевого шпата. Задача эта непростая, так как в гранитоидах и метаморфических породах, переживших эволюцию, нередко встречаются полевые шпаты разной степени упорядочения. Однако в ряде случаев задача может быть решена достаточно корректно.

В качестве примера рассмотрим равновесия полевых шпатов из гранулитовых парагенезисов канского комплекса в Енисейском кряже (см. табл. 6). Эти породы пережили длительную метаморфическую эволюцию и завершили свое развитие в P - T условиях Саяно-Байкальского складчатого пояса. Достаточно подробные сведения об этом комплексе содержатся в работе Т.В. Гери с сотр. [108]. В частности, приводятся результаты детального рентгенометрического исследования щелочных полевых шпатов из кордиерит-гранатовых гнейсов. По этим данным, полевые шпаты близки к ортоклазу с $Z = 0,405-0,475$ при составе $X_{Or}^{Fsp} = 0,87-0,92$. По данным табл. 6, температура минеральных равновесий для высокого калиевого полевого шпата варьирует в пределах $488-664^{\circ}\text{C}$, а для низкого полевого шпата — $454-516^{\circ}\text{C}$. В первом случае среднее значение температуры 552°C (число определений $n = 15$, $\sigma_n = 51^{\circ}$), во втором — 445°C ($\sigma_n = 16,86^{\circ}$). При среднем значении $Z = 0,44$ по уравнению (80) находим $t = 518^{\circ}\text{C}$. Для гнейсов такое низкое значение температуры может показаться ошибочным. Однако в действительности это не так.

В ходе эволюции каждая данная минеральная ассоциация проходит через регрессивный этап метаморфизма или автометаморфизма. Однако различные по составу и структуре минеральные парагенезисы по-разному "откликаются" на снижение P - T параметров. Несомненно, это связано со свойствами конкретных минералов, особенно с транспортными характеристиками ионов, распределение которых фазами зависит от температуры и давления. В приложении к рассматриваемой проблеме эти характеристики особенно контрастны для K-Na-Ca полевых шпатов и железомagneзиальных силикатов. Первые обладают существенно более высокими значениями коэффициентов диффузии соответствующих катионов по сравнению со вторыми. Кроме того, первые достаточно легко могут перекристаллизовываться в присутствии флюидов. Вторые — более консервативные, особенно при низких параметрах ($500-400^{\circ}\text{C}$).

В описанных выше двух образцах гнейсов из канского комплекса (см. табл. 6) в контактах с двумя полевыми шпатами были проанализированы биотит, гранат и кордиерит. Для оценки температур их равновесий использовался экспериментальный вариант биотит-гранатового и кордиерит-гранатового геотермометров. Для оценки явления применен кордиерит-грана-

Таблица 6

Сопоставление температур равновесий полевых шпатов в гранулитах и гранитах по разным вариантам дуполовошпатового геотермометра

№ образца*	P, кбар	N _{Ab}		t, °C	
		Fsp	Pl	1	2
Гнейсы, Ханкайский массив, Приморье					
Хан-15 (1)	4	21	53	732	800
(2)	4	24	57	747	760
(3)	4	15	53	632	650
(4)	4	15	55	620	630
(5)	4	15	58	604	605
(6)	4	17	53	666	700
Хан-73(1)	4	8	59	480	400
(2)	4	11	41	630	560
Хан-71(1)	4	8	60	477	380
(2)	4	7	42	525	400
Хан-81(1)	4	12	58	556	500
(2)	4	12	57	560	520
(3)	4	12	39	669	640
Гнейсы, шарьжалгайский комплекс, Прибайкалье					
BL30M2	3	11	78,4	463	450
	3	8	78,4	419	400
	3	12	78,4	475	470
	3	14	63,2	553	580
Гнейсы, канский комплекс, Енисейский край					
A-115-72	6	11,0	58,3	549	500
	5,8	13,9	57,3	602	610
	5,5	10,5	59,5	532	500
	6,2	10,7	60,2	536	500
	5,9	8,7	59,2	503	470
538	5,6	13,8	72,6	538	510
	4,8	16,2	71,7	571	550
	—	16,2	75,5	557	550
	4,9	9,6	65	500	480
	5,1	10,9	73,7	495	450
	5,3	12,6	67,4	540	510
	4,5	17,6	68,1	604	600
	5,2	11,8	67,1	529	510
	4,6	13,1	74,5	523	510
	4,5	20,7	69,9	684	620
Граниты, Байкальская складчатая область (аналитические данные [12])					
90	1	18,3	75,7	534	540
103	1	33,8	78,5	652	640
109	1	14,9	62,9	544	490
140	1	31,3	78,3	635	620

t, °C				
3	4	5	6	7
Гнейсы, Ханкайский массив, Приморье				
828	775	806	540	672
864	804	837	547	691
665	637	682	506	579
654	628	671	504	573
638	616	655	500	565
718	683	722	519	611
461	457	522	440	450
586	569	668	478	529
459	455	519	439	448
445	441	562	432	437
566	552	602	478	519
571	605	601	480	550
626	605	707	487	553
Гнейсы, шарьжалгайский комплекс, Прибайкалье				
448	451	511	437	444
391	396	465	411	402
465	467	525	444	457
574	559	604	480	524
Гнейсы, канский комплекс, Енисейский край				
555	544	593	477	515
630	611	651	500	562
536	530	577	470	504
540	530	580	472	504
493	488	546	454	473
549	545	590	477	515
596	587	628	492	545
573	569	614	485	532
497	493	545	457	477
490	492	542	456	476
552	627	588	456	552
644	545	664	478	516
537	531	576	472	505
527	526	573	470	501
761	664	755	516	599
Граниты, Байкальская складчатая область (аналитические данные [12])				
551	542	594	472	—
720	696	788	501	—
565	547	595	474	—
595	673	753	500	—

* В скобках – номера контактирующих зерен.

Таблица 6 (окончание)

№ образца	P, кбар	N _{Ab}		t, °C	
		F _{sp}	Pl	1	2
707	1	13,6	78,4	474	485
708	1	32,8	79,3	640	630
709	1	27,1	76,3	613	580
496	1	23,4	81,7	557	560
503	1	42,5	81,9	684	700
508	1	26,3	80,6	585	575
Граниты, Казахстан (аналитические данные [8])					
6391	3	47,1	73,1	855	780
5712	3	49,6	85,0	716	680
507	3	56,0	92,6	642	700
9	5	43,0	94,3	617	595
2	5	20,1	56,0	681	750

1 — по Д. Стормеру [91]; 2 — по Л.Л. Перчуку и А.Л. Александрову [12]; 3 — по Х. Хейселтону с сотр. [42]; 4 — расчет по уравнению (46) с параметрами из табл. 3,

товый барометр, поскольку в обоих образцах присутствуют силлиманит и кварц. Средние оценки P-T параметров и интервалы их изменения приведены в табл. 7. Средние значения температуры, оцененные по биотит-гранатовому и кордиерит-гранатовому термометрам, для обоих образцов практически одинаковые — 579 °C (при $\sigma_n = 26^\circ$ и $n = 38$), что на 60° выше среднего значения (518 °C, $\sigma_n = 33,7$, $n = 15$) по двуполевошпатовому геотермометру при степени упорядочения щелочного полевого шпата $Z = 0,44$ [108]. Соответственно смещены верхние и нижние пределы изменения параметров. В табл. 6 (№ 7) видно, что интервал температуры составляет для Ханкайского массива 691–437, а для Шарыжалгая 524–402 °C. Биотит-гранат-кордиеритовая термометрия для тех же образцов дает для Ханкайского массива 693–432, а для Шарыжалгая 525–420 °C. Однако

Таблица 7

Сравнение оценок P-T параметров в различных минеральных равновесиях в гнейсах канского комплекса (докембрий)

Параметры	Обр. А-115-72	Обр. 538	Равновесие
P, кбар	6,4–4,0	5,6–4,0	$Crd = Grt + Sil + Qz$
t ₁ , °C	603–460	628–530	$Bt + Grt, Crd + Grt$
t ₂	611–488	664–492	$Pl + Fsp^h$
t ₃	562–473	599–476	$Pl + Or$
t ₄	583	578	$Bt + Grt, Crd + Grt$
σ_n , °	14,8	29	
n	9	29	

t, °C				
3	4	5	6	7
466	678	525	499	—
700	678	767	499	—
665	645	707	499	—
576	570	633	478	—
760	731	895	488	—
617	606	673	487	—
Граниты, Казахстан (аналитические данные [8])				
1056	954	1208	515	—
787	754	1018	470	—
664	649	994	425	—
628	624	799	460	—
757	714	778	525	—

№ 5, 10; 5 — по Д. Уитни и Д. Стормеру [102]; 6 — по уравнению (47) с параметрами из табл. 3, № 8, 10; 7 — по уравнению (47) с параметрами из табл. 3, № 7, 10.

при полиметаморфизме двуполевошпатовый геотермометр всегда может показывать более низкие значения температуры, соответствующие самым поздним этапам регрессивной стадии. Можно даже предположить, что в этих случаях подъем метаморфических блоков с больших глубин осуществлялся быстрее, чем для комплексов, в которых не устанавливается различий в температурах равновесий железо-магниевого минералов, с одной стороны, и двух полевых шпатов — с другой. Вероятно, по мере накопления данных по транспортным свойствам ионов в минералах удастся перейти к корректной оценке скоростей воздыманий блоков кристаллических пород в земной коре.

Нефелин-полевошпатовый термометр

Термодинамика равновесия. Л.Л. Перчук [9–11], а затем Л.Л. Перчук и И.Д. Рябчиков [73], В.Н. Зырянов с сотр. [107], М. Пауэлл и Р. Пауэлл [76, 78], Дж. Бленко с сотр. [22] калибровали этот геотермометр на основе экспериментальных данных, относящихся к обменному равновесию



Калибровка эта достаточно сложная, так как приходится учитывать следующие факторы: 1) избыток нормативного кремнезема в твердом растворе нефелина; 2) фазовый переход из нефелина в структуру кальсилита; 3) степень упорядочения щелочного полевого шпата.

К сожалению, пока нет каких-либо экспериментальных данных для учета влияния содержания кальция в полевошпате и нефелине на температуру их равновесий. Следовательно, нефелин-полевошпатовый термометр в этом плане остается несовершенным, особенно для оценки температур минеральных равновесий в вулканических щелочных породах. Одна-

ко для пегматитов, интрузивных нефелиновых сиенитов и других нефелин-полевошпатовых пород он может оказаться достаточно эффективным.

Численные характеристики термодинамических свойств твердых растворов (без учета содержания кальция) и фазовых переходов в них известны. Задача сводится лишь к выводу компьютерного варианта нефелин-полевошпатового геотермометра для плутонических и вулканических пород.

Для разупорядоченной серии твердого раствора полевого шпата обменное равновесие (82) следует записать в таком виде:



а для упорядоченной (низкотемпературной) —



Выразим коэффициент распределения щелочей между твердыми растворами нефелина и калиевого полевого шпата следующим образом:

$$K_D = \left[\frac{X_{Ks}}{1 - X_{Ks}} \right]_{Ne_{ss}} \left[\frac{1 - X_{Or}}{X_{Or}} \right]_{Fsp}. \quad (85)$$

В табл. 5 для реакции (82) находим

$$\begin{aligned} \Delta H_T^0(83) &= \Delta H_{Ab^h}^0 - \Delta H_{San}^0 + \Delta H_{Ks}^0 - \Delta H_{Ne}^0 = -3265, \\ \Delta S_T^0(83) &= S_{Ab^h}^0 - S_{San}^0 + S_{Ks}^0 - S_{Ne}^0 = -0,482, \\ \Delta V^0(83) &= V_{Ab^h}^0 - V_{San}^0 + V_{Ks}^0 - V_{Ne}^0 = -0,0122. \end{aligned} \quad (86)$$

Следовательно,

$$\Delta G_T^0(83) = \Delta G_T^0(83) + RT \ln K_D(83) + \Delta G^e(83) = 0, \quad (87)$$

где

$$\begin{aligned} \Delta G_T^0(83) &= \Delta H_T^0(83) - T \Delta S_T^0(83) + P \Delta V^0(83) = \\ &= -3265 + 0,482T - 0,0122P; \\ \Delta G_T^e(83) &= \Delta H^e(83) - T \Delta S^e(83) + P \Delta V^e(83). \end{aligned} \quad (88)$$

А для реакции (84) в соответствии с данными табл. 5

$$\begin{aligned} \Delta H_T^0(84) &= \Delta H_{Ab^l}^0 - \Delta H_{Mic}^0 + \Delta H_{Ks}^0 - \Delta H_{Ne}^0 = -3987, \\ \Delta S_T^0(84) &= S_{Ab^l}^0 - S_{Mic}^0 + S_{Ks}^0 - S_{Ne}^0 = -2,716, \\ \Delta V^0(84) &= V_{Ab^l}^0 - V_{Mic}^0 + V_{Ks}^0 - V_{Ne}^0 = -0,287, \end{aligned} \quad (89)$$

и, следовательно,

$$\Delta G_T^P(84) = \Delta G^0(84) + RT \ln K_D(84) + \Delta G^0(84) = 0; \quad (90)$$

$$\begin{aligned} \Delta G^0(84) &= \Delta H^0(84) - T \Delta S^0(84) + P \Delta V^0(84) = \\ &= -3987 + 2,716T - 28,683P \text{ кбар}. \end{aligned} \quad (91)$$

Величины $\Delta V_{2,98}^0$ в табл. 5 рассчитаны по данным из справочника [81] (в кал/бар):

$$\begin{aligned} V^0 [Ab^h] &= 2,4162, & V_{San}^0 &= 2,6065, \\ V^0 [Ab^l] &= 2,3919, & V_{Mic}^0 &= 2,5987, \\ V_{Ne}^0 &= 1,2945, & V_{Ks}^0 &= 1,4726. \end{aligned}$$

С участием твердого раствора альбит—санидин аналитический вид нефелин-полевошпатового термометра такой:

$$T(83) = \frac{3265 + \Delta H^e(83) + (0,01286 + \Delta V^e(83))P, \text{ бар}}{-1,987 \ln K_D + 0,482 + \Delta S^e(83)}, \quad (92)$$

где

$$\begin{aligned} \Delta H^e(83) &= H_{Ab^h}^e - H_{San}^e + H_{Ks}^e - H_{Ne}^e, \\ \Delta S^e(83) &= S_{Ab^h}^e - S_{San}^e + S_{Ks}^e - S_{Ne}^e, \\ \Delta V^e(83) &= V_{Ab^h}^e - V_{San}^e + V_{Ks}^e - V_{Ne}^e. \end{aligned} \quad (93)$$

Вариант нефелин-полевошпатового термометра для равновесия с участием твердого раствора низкий альбит—микроклин определяется формулой

$$T = \frac{4595 + \Delta H^e(84) + (0,02868 + \Delta V^e(84))P, \text{ бар}}{-1,87 \ln K_D + 2,716 + \Delta S^e(84)}, \quad (94)$$

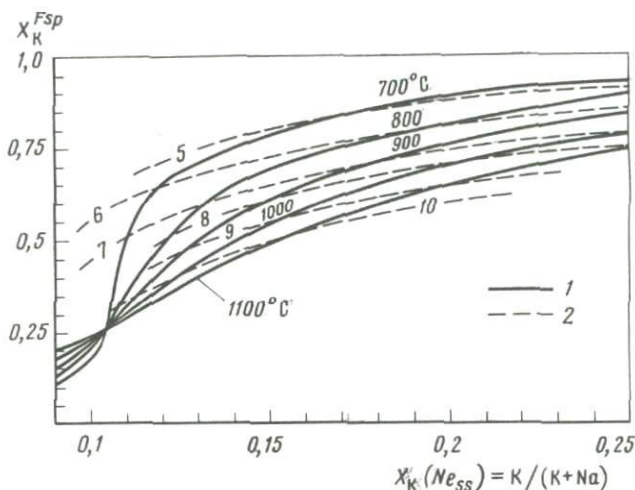
где

$$\begin{aligned} K_D(84) &= [X_{Ks}/(1 - X_{Ks})]^{Ne_{ss}} [(1 - X_{Mic})/X_{Mic}]^{Fsp}; \\ \Delta H^e(84) &= H_{Ab^l}^e - H_{Mic}^e + H_{Ks}^e - H_{Ne}^e, \\ \Delta S^e(84) &= S_{Ab^l}^e - S_{Mic}^e + S_{Ks}^e - S_{Ne}^e, \\ \Delta V^e(84) &= V_{Ab^l}^e - V_{Mic}^e + V_{Ks}^e - V_{Ne}^e. \end{aligned} \quad (95)$$

Параметры Маргулеса для парциальных избыточных функций твердых растворов щелочных полевых шпатов в (93) и (95) однозначно определяются соответствующими значениями в табл. 3, № 5, 8, а твердого раствора нефелина — уравнениями (54)–(59).

С помощью компьютерных вариантов нефелин-полевошпатового термометра [уравнения (92) и (94)] решаются задачи термометрии только высоко- и низкотемпературных пород. Для нефелин-полевошпатовых пород, содержащих калиевый полевой шпат промежуточной степени упорядочения (см. рис. 12), можно применить тот же прием, который использовался при анализе двуполевошпатового равновесия. Для этого на основе рентгенографического определения параметра c (см. рис. 12) по формуле (77) определяется величина Z и при данных составах сосуществующих нефелина и щелочного полевого шпата рассчитывается температура равновесия по формуле

$$T = \frac{\Delta H^0 + \Delta H^e + (\Delta V^0 + \Delta V^e)P, \text{ бар}}{1,987 \ln K_D + \Delta S^0 + \Delta S^e}, \quad (96)$$



Р и с. 13. Изотермы распределения щелочей между калиевым полевым шпатом и твердым раствором нефелина без избытка SiO_2 (1) и на поверхности его насыщения "избыточным" кремнеземом (2). Натриевая часть диаграммы фазового соответствия

Цифры на изоплотах – избыток SiO_2 (в мас.%) ; расчет по уравнению (97)

где

$$\begin{aligned} \Delta H^0 &= 4595Z + 3265(1 - Z), \\ \Delta S^0 &= 2,716Z + 0,482(1 - Z), \\ \Delta V^0 &= 0,02868Z + 0,01286(1 - Z); \end{aligned} \quad (97)$$

$$\begin{aligned} \Delta H^e &= H^e(\text{Ab}, \text{Fsp}) - H^e(\text{Or}, \text{Fsp}) + H_{Ks}^e - H_{Ne}^e, \\ \Delta S^e &= S^e(\text{Ab}, \text{Fsp}) - S^e(\text{Or}, \text{Fsp}) + S_{Ks}^e - S_{Ne}^e, \\ \Delta V^e &= V^e(\text{Ab}, \text{Fsp}) - V^e(\text{Or}, \text{Fsp}) + V_{Ks}^e - V_{Ne}^e, \end{aligned} \quad (98)$$

где избыточные функции для альбитового компонента в твердом растворе щелочного полевого шпата рассчитываются по формулам типа (I-26) и (I-27) с параметрами Маргулеса, вычисленными по формулам (79) (рис. 13). Аналогичные формулы можно записать для ортоклазового компонента в щелочном полево шпате разной степени упорядочения. В обобщенном виде выражение параметра Маргулеса записывается так:

$$W_{Or}^\Phi = ZW^\Phi(\text{Mic}, \text{Fsp}) + (1 - Z)W^\Phi(\text{San}, \text{Fsp}), \quad (99)$$

где Φ – индекс, относящийся к энтальпии, энтропии и объему. Избыточные парциальные молярные величины для нефелинового и кальсилитового компонентов в бинарном твердом растворе нефелина, определяющие его вклад в термодинамику нефелин-полевошпатового равновесия уравнением (98), могут быть рассчитаны по соотношениям (35)–(37) и (40)–(42).

Формулы (92) и (94) учитывают степень кремненасыщенности твердого раствора нефелина, при данных T и P сосуществующего со щелочным

полевым шпатом. Она определяется через функции смешения (54) и (59). Уравнения (1) и (2) отражают зависимость содержания избыточного кремнезема в Ne_{ss} в системе нефелин—альбит, равновесие фаз в которой было записано реакцией (43). С учетом свойств смешения тройного твердого раствора нефелин—кальсилит—альбит, описывающихся уравнениями (44)—(65), и констант для реакции (43) из табл. 5 можно независимо рассчитать равновесия нефелина с разупорядоченным полевым шпатом произвольного состава по формуле

$$T = \frac{\Delta H^0 + H^e(Ab^h, Ne_{ss}) - 0,5H^e(Ab^h, Fsp) + P\Delta V}{\Delta S^0 + S^e(Ab^h, Ne_{ss}) - 0,5S^e(Ab^h, Fsp) + R(0,5 \ln X_{Ab}^{Fsp} + \ln X_{Na}^{Ne})}, \quad (100)$$

где $X_{Na}^{Ne} = Na/(Na + K)$ в Ne_{ss} ; $\Delta V = \Delta V^0 + V^e(Ab^h, Ne_{ss}) - 0,5V^e(Ab^h, Fsp)$; $\Delta \Phi^0 = -1/2\Delta \Phi^0(75) - \Delta \Phi^0(43)$; $H^e(Ab^h, Ne_{ss})$, $S^e(Ab^h, Fsp)$ — избыточные парциальные энтальпия и энтропия альбитового минала (в расчете на 4 кислорода) в твердом растворе нефелин—кальсилит—альбит в соответствии с формулами (63) и (64).

В случае равновесия твердого раствора нефелина с упорядоченным полевым шпатом серии микроклин—низкий альбит

$$0,5(Ab^h, Ne_{ss}) = 0,5(Ab^l, Ne_{ss}) \quad (101)$$

в пределах точности исходных данных можно принять

$$H^e(Ab^l, Ne_{ss}) \approx H^e(Ab^h, Ne_{ss}), \quad (102)$$

$$S^e(Ab^l, Ne_{ss}) \approx S^e(Ab^h, Ne_{ss}).$$

Тогда с учетом данных из табл. 5 для реакций (43) и (75) $\Delta H^0(101) = 4328$, $\Delta S^0(101) = 2,271$ и геотермометрическое уравнение может быть записано так:

$$T = \frac{4328 + H^e(Ab^l, Ne_{ss}) - 0,5H^e(Ab^l, Fsp) + 0,084P, \text{ бар}}{2,271 + S^e(Ab^l, Ne_{ss}) - 0,5S^e(Ab^l, Fsp) - 0,9935(\ln X_{Ab^l}^{Fsp} + 2 \ln X_{Na}^{Ne})}. \quad (103)$$

Для равновесия твердого раствора нефелина и щелочного полевого шпата промежуточной степени упорядочения можно записать следующую формулу:

$$T = \frac{\Delta H^0 + H^e(Ab, Ne_{ss}) - 0,5H^e(Ab, Fsp) + \Delta V^0 P, \text{ бар}}{2,271Z + S^e(Ab, Ne_{ss}) - 0,5S^e(Ab, Fsp) - 0,9935(\ln X_{Ab}^{Fsp} + 2 \ln X_{Na}^{Ne})}, \quad (104)$$

где $\Delta H^0 = 4328Z + 3028(1 - Z)$.

В идеальном случае, т.е. когда точно определены составы сосуществующих нефелина и полевого шпата, а также при данных T и P достигнуто равновесие по всем компонентам системы, должны выполняться следующие равенства:

$$T(92) = T(100),$$

$$T(94) = T(103), \quad (105)$$

$$T(96) = T(100),$$

где цифры в скобках — номера уравнений.

Однако кинетика субсолидных реакций в твердом растворе нефелина такова, что эти равенства выполняются далеко не всегда. Нередко, особенно для интрузивных пород и пегматитов, определяются следующие неравенства:

$$T(92) \gg T(100),$$

$$T(94) > T(103),$$

$$T(96) > T(104).$$

(106)

Примеры такого явления рассматривались и ранее [10, 78, 107]. В следующем разделе оно будет проиллюстрировано на новом аналитическом материале.

Испытания нефелин-полевошпатового геотермометра. Проверка работы нефелин-полевошпатового геотермометра осуществлялась на парагенезисах из плутонических и вулканических пород. Для первых в литературе имеется достаточно большое число анализов сосуществующих минералов, для вторых такие анализы единичны.

В табл. 8 приведены оценки температур кристаллизации нефелин-полевошпатового парагенезиса из интрузивных пород. Температуры определялись по двум версиям термометра — по уравнениям (92) и (73). Они оказались достаточно близкими к тем, которые определялись ранее для таких пород [2, 9, 10, 73, 78], но в любом случае выполняется неравенство (103).

Достаточно реалистические оценки температур получены для нефелин-полевошпатовых ассоциаций вулканических пород. Два образца из рейнского грабена были тщательно изучены под микроскопом и на микрозонде. Особенно интересные результаты получены по району Фогельсберга. Этот комплекс неоднократно изучался (например, [112]). Здесь в радиусе 30 км широко представлены вулканические породы — толеитовые и щелочные базальты, излившиеся на поверхность 10–19 млн лет назад. Щелочные базальты претерпели значительную дифференциацию, которая дошла до трахитов и нефелинов. Нередко в них встречаются ксенолиты перидотитов.

Обр. G-18 представляет собой щелочной базальт. Во вкрапленниках преобладают оливины, авгит и плагиоклаз. Содержание альбита в плагиоклазе 39–57 мол.%, а форстеритового компонента в оливине — 91,8 мол.%. Щелочные полевые шпаты и нефелин обнаружены только в основной массе, где они образуют микролиты в свежем стекле. Вместе с ними встречается пироксен, реже наблюдаются мелкие кристаллики оливина. Химический анализ нефелина и полевого шпата из основной массы проводился с помощью микрозонда. Составы сосуществующих минералов приведены в табл. 8. Там же указаны значения температуры нефелин-полевошпатового равновесия для различных этапов кристаллизации породы. Из множества аналитических данных приведены лишь те, для которых выполняется условие (102). Иными словами, подобраны лишь те минеральные пары, составы которых соответствуют условию термодинамического равновесия при данных T и P .

Максимальное значение температуры кристаллизации нефелин-полевошпатового парагенезиса достаточно высокое (1305 °C). Оно должно

Таблица 8

Составы и температуры сосуществования нефелин-полевошпатовой ассоциации в магматических щелочных породах

№ образца	Мол.%			Мас.%				t, °C по уравнению	
	Ab	San	An	Ne	Ks	An	Qz	(92)	(100)
Плутонические породы*									
71-1-38	39,4	57,2	3,4	71,1	15,0	4,9	9	899	948
71-1-61	33,6	64,0	2,4	74,3	17,1	4,5	4,1	914	467
71-1-62	31,7	65,9	2,4	74,4	18,0	3,5	4,1	897	470
71-1-63	31,1	68,6	0,2	74,5	18,0	4,0	3,5	900	415
71-1-75	2,7	93,3	0,0	71,9	26,5	0,1	1,5	558	224
71-1-76	38,2	61,8	0,0	80,2	11,8	7,2	0,8	587	111
71-1-80	4,5	93,7	1,6	54,2	44,5	0,7	0,6	-121	757
71-1-87	11,2	88,8	0,0	65,7	23,1	8,9	2,4	775	389
71-1-100	31,0	62,9	5,9	67,6	16,8	12,2	3,3	945	396
76-1-9	8,1	91,7	0,2	74,3	24,4	1,2	0,2	682	213
76-1-10	7,2	92,6	0,2	74,0	24,2	1,8	0,0	662	355
Щелочные базальты из района Фогельсберга, ФРГ									
G-18/1/12	67,0	28,2	4,7	70,57	9,95	6,0	13,46	1305	1225
G-18/2/11	67,1	25,1	7,9	73,42	9,52	5,06	11,98	1086	1058
G-18/3/9	67,3	19,6	13,1	76,79	8,99	4,49	9,71	849	836
G-18/4/15	65,0	20,4	14,6	76,57	9,29	4,17	9,93	869	853
G-3/1	70,15	25,1	4,8	75,36	12,26	6,53	5,83	1307	600
G-3/2	70,15	25,1	4,8	76,44	12,46	5,18	5,90	1314	602
G-3/3	70,15	25,1	4,8	74,95	11,68	6,29	7,08	1290	681

* Из справочника [111].

быть ниже температуры ликвидуса, оценить которую можно по основе валового состава базальта и уравнения (13) из работы Л.Л. Перчука [116]. Анализ породы был проведен с помощью микрозонда. Для этой цели использовали предварительно сплавленный с тетраборатом лития порошок базальта обр. G-18. Результаты анализа следующие (в мас.%): SiO_2 — 43,60; TiO_2 — 4,65; Al_2O_3 — 12,14; FeO — 10,25; MgO — 12,41; MnO — 0,15; CaO — 9,95; Na_2O — 3,33; K_2O — 2,15. Расчетная температура ликвидуса при давлении 1 бар равна 1311 °С.

Обр. G-3 отобран из дайки (карьер, Обершафтхаузен). Это порода, по составу близкая к эссекситу, во вкрапленниках содержит оливин и клинопироксен. В табл. 8 приведены составы нефелина и щелочного полевого шпата из основной массы породы. Видно, что химическое равновесие здесь не выполняется из-за условий (106).

ВЫВОДЫ

1. На основании экспериментальных данных по фазовым равновесиям (распад твердых растворов и ионный обмен) в рамках двухпараметрической модели описаны термодинамические свойства упорядоченного и разупорядоченного твердых растворов системы $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ — KAlSi_3O_8 .

2. Корректность расчета параметров Маргулеса для твердых растворов K-Na-Ca каркасных силикатов проверена с помощью двуполевошпатового термометра. Аналитический вариант термометра с учетом переменной степени упорядочения щелочного полевого шпата рекомендуется для практического использования.

3. Создана термодинамическая модель твердого раствора нефелина в пределах системы $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ — KAlSi_3O_4 — KAlSiO_4 .

4. Термодинамические свойства твердых растворов щелочного полевого шпата и нефелина вместе со стандартными значениями их обменных равновесий легли в основу вывода аналитического варианта геотермометра, учитывающего растворимость избытка кремнезема в нефелине и степень упорядочения равновесного щелочного полевого шпата.

5. Осуществлена проверка двуполевошпатового и нефелин-полевошпатового геотермометров на образцах изверженных и метаморфических пород; обсуждены ограничения при их использовании и точность оценок температуры.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Условные обозначения

Термодинамические величины

1. Общие для системы

C_p — теплоемкость, кал/моль/град

G — свободная энергия Гиббса, кал/моль

S — энтропия, кал/моль/К

V — объем, кал/бар

H — энтальпия, кал/бар

P – общее давление, бар

T – температура, К

t – температура, °С

R – газовая постоянная, равная 1,987 кал/моль/К

$\Delta G(i)$, $\Delta S(i)$, $\Delta H(i)$, $\Delta V(i)$ – изменение соответствующих параметров в ходе i -й реакции

ΔH_{sol} – теплота растворения

ΔH_{ord} – энтальпия упорядочения

ΔG_{ord} – энергия упорядочения

K_D – коэффициент распределения

II. Парциальные для компонента i в фазе α

$N_i^\alpha = N(i, \alpha)$ – мольный процент

$m_i^\alpha = m(i, \alpha)$ – масса, г

$X_i^\alpha = X(i, \alpha)$ – мольная доля

$\mu_i^\alpha = \mu(i, \alpha)$ – химический потенциал

$f_i^\alpha = f(i, \alpha)$ – летучесть, бар

$a_i^\alpha = a(i, \alpha)$ – активность

$\gamma_i^\alpha = \gamma(i, \alpha)$ – коэффициент активности

a_i^{id} – активность компонента i в идеальном многопозиционном растворе

Функции смешения:

$G_i^m(\alpha) = G^m(i, \alpha)$ – свободная энергия Гиббса, кал/моль

$S_i^m(\alpha) = S^m(i, \alpha)$ – энтропия, кал/моль/К

$V_i^m(\alpha) = V^m(i, \alpha)$ – объем, кал/бар/К

$H_i^m(\alpha) = H^m(i, \alpha)$ – энтальпия, кал/моль

S^{conf} – конфигурационная энтропия

Избыточные функции:

$G_i^e(\alpha) = G^e(i, \alpha)$ – свободная энергия Гиббса, кал/моль

$S_i^e(\alpha) = S^e(i, \alpha)$ – энтропия, кал/моль/К

$V_i^e(\alpha) = V^e(i, \alpha)$ – объем, кал/бар/моль

$H_i^e(\alpha) = H^e(i, \alpha)$ – энтальпия, кал/моль

$W_i^\Phi(i, \alpha)$ – параметр Маргулеса для компонента i в бинарном растворе (в кал/моль), соответствующий данной избыточной функции (Φ)

$W_{ij}^\Phi(\alpha)$ – параметр Маргулеса для расчета функций смешения компонентов i и j в тройном твердом растворе, кал/моль

$W_{123}^\Phi(\alpha)$ – то же для трех компонентов

Минералы

Anb – анальбит

Adl – адуляр

Ab^l – низкий, упорядоченный альбит

Ab^h – высокий, разупорядоченный альбит

An – анортит

Bt – биотит

Crd – кордиерит

Fsp – калиевый полевой шпат

Ks – кальсилит

Ne – нефелин и его твердый раствор (*Ne_{ss}*)

Or – ортоклаз

Oz – кварц

Sil – силлиманит

Pl₂₅ – плагиоклаз и содержание в нем анортита (в мол.%)

Некоторые общие термодинамические соотношения и формулы

Все приведенные ниже термодинамические соотношения общеизвестны, и с ними можно ознакомиться в учебной литературе (например, [9, 14, 83]).

Идеальный раствор (*id*):

$$G_i^m(\alpha) = RT \sum_i \ln X_i^\alpha; \quad (I-1)$$

$$S_i^m(\alpha) = -R \sum_i \ln X_i^\alpha. \quad (I-2)$$

Неидеальный раствор α :

$$a_i^\alpha = \gamma_i^\alpha X_i^\alpha; \quad (I-3)$$

$$G_i^e = RT \ln \gamma_i^\alpha = G_i^m(\alpha) - RT \ln X_i^\alpha. \quad (I-4)$$

Связь интегральных величин $\Phi(\alpha)$ с парциальными $\Phi(i, \alpha)$:

$$\Phi^m(\alpha) = \sum_k X_k \Phi_k^m(\alpha); \quad (I-5)$$

$$\Phi^e(\alpha) = \sum_k X_k \Phi_k^e(\alpha); \quad (I-6)$$

$$\bar{K}_i = \frac{X_i^\alpha}{X_i^\beta}; \quad (I-7)$$

$$K_D = \left[\frac{X_i}{1 - X_i} \right]_\alpha \left[\frac{1 - X_i}{X_i} \right]_\beta; \quad (I-8)$$

$$RT \ln K_D = \Delta G_i^0 + \Delta G_i^e + \Delta V_i^0 + \Delta V_i^e P, \quad (I-9)$$

где любое из приращений $\Delta\Phi$ определяет разность соответствующих функций между правой и левой сторонами уравнения любой реакции.

Если $\Delta G_\beta^e = G^e(1, \beta) - G^e(2, \beta)$ известна, то справедливы уравнения

$$G^e(1, \alpha) = X_2^\alpha (\Delta G_\beta^e + RT \ln K_D) + \int_0^{X_1^\alpha} (\Delta G_\beta^e + RT \ln K_D) dX_1^\alpha. \quad (I-10)$$

$$G^e(2, \alpha) = X_1^\alpha (\Delta G_\beta^e + RT \ln K_D) - \int_0^{X_2^\alpha} (\Delta G_\beta^e + RT \ln K_D) dX_2^\alpha. \quad (I-11)$$

Любые избыточные молярные функции смешения (Φ) в бинарных смесях могут также описываться степенными рядами

$$\Phi^e = (1 - X_1)X_1 \sum_n B_n^\alpha (2X_1 - 1)^n; \quad (I-12)$$

$$\Phi_1^e = (1 - X_1)^2 \left\{ B_1^\Phi + \sum_n B_n^\Phi [(2n + 1)X_1 - (1 - X_1)](2X_1 - 1)^{n-1} \right\}; \quad (I-13)$$

$$\Phi_2^e = X_1^2 \left\{ B_2^\Phi + \sum_n B_n^\Phi [X_1 - (2n + 1)(1 - X_1)](2X_1 - 1)^{n-1} \right\}, \quad (I-14)$$

где $\Phi^e(\Phi_i^e)$ — любая величина из числа $G^e(G_i^e)$, $H_i^e(H^e)$ и т.д. При $n = 0$ и $S^e = 0$ растворы регулярные или однопараметрические (при наличии кривых распада $B_0^G = 2RT_{crit}$ при $X_1 = 0,5$).

Широкое применение в термодинамике минералов нашли асимметричные двухпараметрические модели, получаемые путем комбинации уравнения Дюгема ($X_1 + X_2 = 1$)

$$X_1 d\Phi_1 + X_2 d\Phi_2 = 0 \quad (I-15)$$

со степенными рядами Тейлора $\Phi_i = f(X_j)$ при постоянстве T и P .

Концентрационные зависимости любых избыточных термодинамических функций, согласно модели Маргулеса, могут быть представлены степенными рядами

$$\Phi_i^e = B_1 + B_{11}X_2 + B_{21}X_2^2 + B_{31}X_2^3 \dots; \quad (I-16)$$

$$\Phi_2^e = B_2 + B_{12}X_1 + B_{22}X_1^2 + B_{32}X_1^3 \dots, \quad (I-17)$$

где B_{ij} — константы разложения в ряд Тейлора.

Так, например, для твердых растворов со знакопеременным отклонением от идеальности, помимо группировок атомов типа AB , можно рассматривать взаимодействие A_2B и AB_2 . Полагая, что вероятность возникновения сочетаний A_2B пропорциональна произведению $X_1X_2^2$, и пренебрегая влиянием ближнего порядка на энтропию смешения, можно получить выражение для избыточной интегральной свободной энергии твердого раствора:

$$G^e = Q_1 X_1^2 X_2 + Q_{12} X_1 X_2 + Q_{22} X_1 X_2^2, \quad (I-18)$$

где Q_{12} , подобно регулярным растворам, учитывает замену связей 1-1 и 2-2 на связи 1-2; Q_1 отражает энергию замены сочетаний AB группировками A_2B , Q_2 — группировками AB_2 . Параметры субрегулярной модели связаны с (I-18) соотношениями

$$W_1^G = Q_1 + Q_{12} = W_1^H - W_1^S T + W_1^V P; \quad (I-19)$$

$$W_2^G = Q_2 + Q_{12} = W_2^H - W_2^S T + W_2^V P. \quad (I-20)$$

Интегральная избыточная энергия Гиббса имеет выражение

$$G_i^e = H_i^e - S_i^e T + V_i^e P, \quad (I-21)$$

в котором H_i^e , S_i^e и V_i^e могут быть представлены рядами Маргулеса (I-16) и (I-17):

$$H_i^e = B_{01}^H + B_{11}^H X_2 + B_{21}^H X_2^2 + B_{31}^H X_2^3,$$

$$S_i^e = B_{01}^S + B_{11}^S X_2 + B_{21}^S X_2^2 + B_{31}^S X_2^3 \quad (\text{I-22})$$

$$V_i^e = B_{01}^V + B_{11}^V X_2 + B_{21}^V X_2^2 + B_{31}^V X_2^3,$$

а константы разложения в ряд B_{ij} связаны с параметрами (I-19) и (I-20) следующими соотношениями:

$$\begin{aligned} B_{01}^H &= W_1^H; & B_{11}^H &= 2(W_2^H - 2W_1^H), \\ B_{01}^S &= W_1^S; & B_{11}^S &= 2(W_2^S - 2W_1^S), \end{aligned} \quad (\text{I-23})$$

$$\begin{aligned} B_{01}^V &= W_1^V; & B_{11}^V &= 2(W_2^V - 2W_1^V); \\ B_{21}^H &= 5W_1^H - 4W_2^H; & B_{31}^H &= 2(W_2^H - W_1^H), \\ B_{21}^S &= 5W_1^S - 4W_2^S; & B_{31}^S &= 2(W_2^S - W_1^S), \end{aligned} \quad (\text{I-24})$$

$$B_{21}^V = 5W_1^V - 4W_2^V; \quad B_{31}^V = 2(W_2^V - W_1^V).$$

С учетом равенств (I-22)–(I-24) связь избыточных свободных энергий Гиббса с параметрами Маргулеса такова:

$$G^e = W_1^G X_1 X_2^2 + W_2^G X_1^2 X_2; \quad (\text{I-25})$$

$$G_1^e = X_2^2 [W_1^G + 2X_1(W_2^G - W_1^G)]; \quad (\text{I-26})$$

$$G_2^e = X_1^2 [W_2^G + 2X_2(W_1^G - W_2^G)]. \quad (\text{I-27})$$

Для тройных и более твердых растворов идеальная смесимость подчиняется закону

$$S_\alpha^m = -R \sum_i X_i^\alpha \ln X_i^\alpha; \quad (\text{I-28})$$

$$G_\alpha^m = RT \sum_i X_i^\alpha \ln X_i^\alpha. \quad (\text{I-29})$$

В случае неидеальности смеси, например для трехкомпонентной системы, избыточная интегральная молярная энергия Гиббса выражается следующим образом:

$$\begin{aligned} G^e &= X_1(X_2^2 W_{12} + X_3^2 W_{13}) + X_2(X_1^2 W_{21} + X_3^2 W_{23}) + \\ &+ X_3(X_1^2 W_{31} + X_2^2 W_{32}) + X_1 X_2 X_3 [(W_{12} + W_{21} + W_{13} W_{31} + \\ &+ W_{23} + W_{32})/2 + W_{123}]; \end{aligned} \quad (\text{I-30})$$

избыточные парциальные молярные свободные энергии Гиббса в смеси трех компонентов:

$$\begin{aligned} G_1^e &= X_2^2 [W_{12} + 2X_1(W_{21} - W_{12})] + X_3^2 [W_{13} + 2X_1(W_{31} - W_{13})] + \\ &+ X_2 X_3 [(W_{12} + W_{21} + W_{31} + W_{13} - W_{32} - W_{23})/2 + X_1(W_{21} - W_{12} + \\ &+ W_{31} - W_{13}) + (X_2 - X_3)(W_{23} - W_{32})] + X_3 X_2^2 W_{123}; \end{aligned} \quad (\text{I-31})$$

$$\begin{aligned} G_2^e &= X_1^2 [W_{21} + 2X_2(W_{12} - W_{21})] + X_3^2 [W_{23} + 2X_2(W_{32} - W_{23})] + \\ &+ X_1 X_3 [(W_{32} + W_{23} + W_{21} + W_{12} - W_{31} - W_{13})/2 + X_2(W_{32} - W_{23} + \\ &+ W_{12} - W_{21}) + (X_3 - X_1)(W_{31} - W_{13})] + X_1 X_3^2 W_{123}; \end{aligned} \quad (\text{I-32})$$

$$G_3^e = X_2^2[W_{32} + 2X_3(W_{23} - W_{32})] + X_1^2[W_{31} + 2X_3(W_{13} - W_{31})] + X_1X_2[(W_{32} + W_{23} + W_{13} + W_{31} - W_{12} - W_{21})/2 + X_3(W_{23} - W_{32} + W_{13} - W_{31})] + (X_1 - X_2)(W_{12} - W_{21}) + X_2X_1^2W_{123}, \quad (I-33)$$

где $X_1 + X_2 + X_3 = 1$, $W = W_{ij}^G$ и

$$W_{ij}^G = W_{ij}^H - W_{ij}^S T + W_{ij}^V P. \quad (I-34)$$

В случае $S^e = 0$, т.е. для регулярного трехкомпонентного твердого раствора, справедливы соотношения

$$G_1^e = X_2^2W_{12} + X_3^2W_{13} + X_3X_3(W_{12} + W_{13} - W_{23}); \quad (I-35)$$

$$G_2^e = X_1^2W_{12} + X_3^2W_{23} + X_1X_3(W_{12} + W_{23} + W_{13}); \quad (I-36)$$

$$G_3^e = X_2^2W_{32} + X_1^2W_{13} + X_2X_3(W_{13} + W_{23} + W_{12}). \quad (I-37)$$

ЛИТЕРАТУРА

1. Дорогокупец П.И., Карнов И.К. Термодинамика минералов и минеральных равновесий. Новосибирск: Наука, 1984. 184 с.
2. Зырянов В.Н. Фазовое соответствие в системах щелочных полевых шпатов и фельдшпатоидов. М.: Наука, 1981. 220 с.
3. Зырянов В.Н., Перчук Л.Л. Экспериментальное исследование фазового соответствия в системе нефелин—щелочной полевой шпат // Очерки физико-химической петрологии. М.: Наука, 1975. Вып. 5. С. 51–78.
4. Котельников А.Р. Расчет функций смешения твердого раствора плагиоклаза // Геохимия. 1980. № 2. С. 226–230.
5. Котельников А.Р., Бычков А.М., Чернавина Н.И. Экспериментальное изучение распределения кальция между плагиоклазом и водно-солевым флюидом при 700°C и $P_f = 1000$ кг/см² // Там же. 1981. № 5. С. 707–720.
6. Котельников А.Р., Виноград В.Л., Петухов П.А. Экспериментальное исследование равновесий скаполита и плагиоклаза в гидротермальных условиях // Эксперимент в решении актуальных задач геологии. М.: Наука, 1986. С. 399–418.
7. Курепин В.А. Термодинамика минералов переменного состава и геологическая термобарометрия. Киев: Наук. думка, 1981. 160 с.
8. Летников Ф.А. Гранитоиды глыбовых областей. Новосибирск; М.: Наука, 1975. 214 с.
9. Перчук Л.Л. Парагенезис нефелина со щелочным полевым шпатом как показатель термодинамических условий минеральных равновесий // Докл. АН СССР. 1965. Т. 161, № 4. С. 132–135.
10. Перчук Л.Л. Фазовое соответствие в системе нефелин—щелочной полевой шпат—водный раствор // Метасоматизм и другие вопросы физико-химической петрологии. М.: Наука, 1968. С. 53–69.
11. Перчук Л.Л. Равновесия породообразующих минералов. М.: Наука, 1970. 301 с.
12. Перчук Л.Л., Александров А.Л. Расчет изобарических диаграмм для двуполевошпатового равновесия // Современные методы петрологических исследований. М.: Наука, 1976. С. 5–10.
13. Перчук Л.Л., Андрианова З.С. Термодинамика равновесия щелочного полевого шпата (K, Na)AlSi₃O₈ с водным раствором (K, Na)Cl при 500–800°C и давлении 2000–1000 бар // Теоретические и экспериментальные исследования минеральных равновесий. М.: Наука, 1968. С. 37–72.
14. Перчук Л.Л., Рябчиков И.Д. Фазовое соответствие в минеральных системах. М.: Наука, 1976. 287 с.
15. Рябчиков И.Д. Новая диаграмма для двуполевошпатового геологического термометра, построенная при помощи термодинамической обработки экспериментальных данных // Докл. АН СССР. 1965. Т. 165, № 3. С. 435–437.

16. *Рябчиков И.Д.* Термодинамика флюидной фазы гранитоидных магм. М.: Наука, 1975. 230 с.
- ✓ 17. *Сендеров Э.Э., Яськин Г.М.* Устойчивость моноклинных щелочных полевых шпатов // Геохимия, 1976. № 7. С. 1038–1054.
18. *Andersen G.R., Mazo R.M.* Statistical mechanical models for aluminium-silicon disorder in plagioclase // Amer. Miner. 1980. Vol. 65. P. 75–80.
19. *Bachinski S.W., Müller G.* Experimental determination of the microcline–low albite solvus // J. Petrol. 1971. Vol. 12. P. 329–356.
20. *Barron L.M.* A comparison of two models of ternary feldspars excess a free energy // Contrib. Miner. and Petrol. 1976. Vol. 57. P. 71–81.
21. *Barth T.F.W.* Polymorphic phenomena and crystal structure // Amer. J. Sci. 1934. Vol. 277. P. 273–286.
22. *Blencoe J.G., Ferry J.M.* An alkali feldspar–nepheline geothermometer // Geol. Soc. Amer. Abstr. with Programs. 1977. Vol. 9. P. 900–901.
23. *Blencoe J.G., Merkel G.A., Sei M.K.* Thermodynamics of crystal–fluid equilibria, with applications to the system $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ – $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ – SiO_2 – NaCl – CaCl_2 – H_2O // Adv. Phys. Geochem. 1982. Vol. 2. P. 191–222.
- ✓ 24. *Brown W.L., Parsons I.* Towards a more practical two-feldspar geothermometer // Contrib. Miner. and Petrol. 1981. Vol. 76. P. 369–377.
25. *Brown W.L., Parsons I.* Calorimetric and phase diagram approaches to two-feldspar geothermometry: A critique // Amer. Miner. 1985. Vol. 70. P. 356–361.
26. *Carpenter M.A., Ferry J.M.* Constraints on the thermodynamic mixing properties of plagioclase feldspars // Contrib. Miner. and Petrol. 1984. Vol. 87. P. 138–148.
27. *Carpenter M.A., McConnell J.D.C.* Experimental delineation of the $\text{C}\bar{1} = \text{I}\bar{1}$ transformation in intermediate plagioclase feldspars // Amer. Miner. 1984. Vol. 69. P. 112–121.
28. *Carpenter M.A., Navrotsky A., McConnell J.D.C.* Enthalpies of ordering in the plagioclase feldspar solid solution // Geochim. et cosmochim. acta. 1985. Vol. 49. P. 947–966.
29. *Debron G.* Contribution à l'étude reactions d'échange des ions alcalino-terreux dans les feldspathoïdes // Bull. Soc. franç. miner. et cristallogr. 1965. Vol. 88. P. 69–96.
30. *Debron G., Donnay G., Wyart J., Sabatier G.* Réaction d'échange des ions sodium par les ions potassium dans la néphéline. Application à l'étude du système néphéline–kalsilite // C. r. Acad. sci. 1961. Vol. 252. P. 1255–1257.
31. *Delbove F.* Équilibria d'échange d'ions entre feldspaths alcalins et halogénures sodi-potassiques fondus. Application au calcul des propriétés thermodynamiques de la série des feldspaths alcalins // Bull. Soc. franç. miner. et cristallogr. 1971. Vol. 94. P. 456–466.
32. *Delbove F.* Excess Gibbs energy of microcline–low albite alkali feldspars at 800°C and 1 bar, based on fused alkali bromide ion exchange experiments // Amer. Miner. 1975. Vol. 60. P. 972–984.
33. *Donnay G., Donnay D.H.* The symmetry change in the high-temperature alkali feldspar series // Amer. J. Sci. A. 1952. Vol. 250. P. 115–132.
34. *Edgar A.D.* Phase-equilibrium relations in the system nepheline–albite–water at 1000 kg/cm² // J. Geol. 1964. Vol. 72. P. 448.
35. *Ferry J.M., Blencoe G.J.* Subsolidus phase relations in the nepheline–kalsilite system at 0.5, 2.0, and 5.0 kbar // Amer. Miner. 1978. Vol. 63. P. 1225–1240.
36. *Fey Y., Saxena S.K., Eriksson G.* Some binary and ternary silicate solution models // Contrib. Miner. and Petrol. 1986. Vol. 94. P. 221–229.
37. *Ghiorso M.S.* Activity / composition relations in the ternary feldspars // Ibid. 1984. Vol. 87. P. 282–296.
38. *Goldsmith J.R., Newton R.C.* An experimental determination of the alkali feldspar solvus // The feldspars / Ed. W.S. MacKenzie, J. Zussman. Manchester: Manchester Univ. press, 1974. P. 337–359.
- ✓ 39. *Green N.L., Usdansky S.I.* Ternary-feldspar mixing relations and thermobarometry // Amer. Miner. 1986. Vol. 71. P. 1100–1108.
40. *Greig J.W., Barth T.E.W.* The system Na_2O – Al_2O_3 – 2SiO_2 (nepheline, carnegieite)– $\text{Na}_2\text{OAl}_2\text{O}_36\text{SiO}_2$ (albite) // Amer. J. Sci. A. 1938. Vol. 35. P. 93–108.

41. *Hamilton D.L., MacKenzie W.S.* Nepheline solid solution in the system $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8 - \text{KAlSi}_3\text{O}_8 - \text{SiO}_2$ // *J. Petrol.* 1960. Vol. 1. P. 56–72.
42. *Haselton H.T., Hovis G.L., Hemingway B.S., Robie R.A.* Calorimetric investigation of the excess entropy of mixing in analbite–sanidine solid solutions: lack of evidence for two-feldspar thermometry // *Amer. Miner.* 1983. Vol. 68. P. 398–413.
43. *Hersh L.S., Kleppa O.J.* Enthalpies of mixing in some binary liquid halide mixtures // *J. Chem. Phys.* 1965. Vol. 42. P. 1309.
44. *Hovis G.L.* Unit-cell dimensions and molar volumes for a sanidine-analbite ion exchange series // *Amer. Miner.* 1977. Vol. 62. P. 672–679.
45. *Hovis G.L.* A solution calorimetric investigation of K-Na mixing in a sanidine-analbite ion exchange series: Corrections // *Ibid.* 1979. Vol. 64. P. 925.
46. *Hovis G.L.* Angular relations of alkali feldspar series and the triclinic-monoclinic displacive transformation // *Ibid.* 1980. Vol. 65. P. 770–778.
47. *Hovis G.L.* Thermodynamic mixing properties and a calculated solvus for low albite–microcline crystalline solutions // *Geol. Soc. Amer. Abstr. with Programs.* 1983. Vol. 15. P. 519.
48. *Hovis G.L.* Behavior of alkali feldspars: crystallographic properties and characterization of composition and Al-Si distribution // *Amer. Miner.* 1986. Vol. 71. P. 869–890.
49. *Hovis G.L., Peckins E.* A new X-ray investigation of maximum microcline crystalline solutions // *Contrib. Miner. and Petrol.* 1978. Vol. 66. P. 345–349.
50. *Hovis G.L., Waldbaum D.R.* A solution calorimetric investigation of K-Na mixing in a sanidine-analbite ion-exchange series // *Amer. Miner.* 1977. Vol. 62. P. 680–686.
51. *Iiyama J.T.* Influence des anions sur les équilibres d'échange d'ions Na-K dans les feldspaths alcalins à 6000°C sous une pression de 1000 bars // *Bull. Soc. franç. miner. et cristallogr.* 1965. Vol. 88. P. 618–622.
52. *Iiyama J.T.* Contribution à l'étude des équilibres sub-solidus du système ternaire orthoclase–albite–anorthite à l'aide réactions d'échanges d'ions Na-K au contact d'une solution hydrothermale // *Ibid.* 1966, Vol. 89. P. 442–454.
53. *Iiyama J.T., Wyart J., Sabatier G.* Équilibre des feldspaths alcalins et des plagioclases à 500, 600, 700 et 800°C sous une pression d'eau de 1000 bars // *C. r. Acad. sci.* 1963. Vol. 256. P. 5016.
54. *Johannes W.* Ternary feldspar: kinetics and possible equilibria at 800°C // *Contrib. Miner. and Petrol.* 1979. Vol. 68. P. 221–230.
55. *Kerrick D.M., Darken L.S.* Statistical thermodynamic models for ideal oxide and silicate solid solutions, with application to plagioclase // *Geochim. et cosmochim. acta.* 1975. Vol. 39. P. 1431–1442.
56. *Kracek F.C., Neuvonen K.J.* Thermochemistry of plagioclase and alkali feldspars // *Amer. J. Sci.* 1952. The Bowen Vol., pt 1. P. 293–318.
57. *Kroll H., Ribbe P.H.* Determinative diagrams for Al-Si order in plagioclases // *Amer. Miner.* 1980. Vol. 65. P. 449–457.
58. *Kroll H., Schmiemann I., Colln G.* Feldspar solid solution // *Ibid.* 1986. Vol. 71. P. 1–17.
59. *Kushiro I.* Clinopyroxene solid solutions at high pressure // *Carnegie Inst. Wash. Yb.* 1965. Vol. 64. P. 112–117.
60. *Lagache M., Weisbrod A.* The system: two alkali feldspar–KCl–NaCl–H₂O // *Contrib. Miner. and Petrol.* 1977. Vol. 62. P. 77–101.
61. *Luth W.C., Fenn P.M.* Calculation of binary solvi with special reference to the sanidine–high albite solvus // *Amer. Miner.* 1973. Vol. 58. P. 1009–1015.
62. *Luth W.C., Querol-Suve F.* An alkali feldspar series // *Contrib. Miner. and Petrol.* 1970. Vol. 25. P. 25–40.
63. *Luth W.C., Tuttle O.F.* The alkali feldspar solvus in the system $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ // *Amer. Miner.* 1966. Vol. 51, N 9/10. P. 1359–1373.
64. *Margules M.* Über die Zusammensetzung der gesättigten Dämpfe von Mischungen // *S.-Ber. Akad. Wiss. Wien. Mat.-naturwiss. Kl.* 1985. Bd. 104, Abt. 11a. S. 1243.
65. *Martin R.F.* The alkali feldspar solvus: the case for a firstorder break on the K-limb // *Bull. Soc. franç. miner. et cristallogr.* 1974. Vol. 97. P. 346–355.
66. *Merkel G.A., Blencoe J.G.* Thermodynamic procedures for treating the monoclinic/triclinic inversion in equations of state for binary analbite–sanidine feldspars // *Adv. Phys. Geochem.* 1982. Vol. 2. P. 243–285.
67. *Morozewicz J.* Der Mariupolit und seine Blutsverwandten // *Miner. Petrogr. Mitt.* 1930. Bd. 40, N 5/6. P. 335–356.

68. *Newton R.C., Charlu T.V., Kleppa O.J.* Thermochemistry of high structural state plagioclases // *Geochim. et cosmochim. acta.* 1980. Vol. 44. P. 933–941.
69. *Orville P.M.* Alkali ion exchange between vapor and feldspar phase//*Amer. J. Sci.* 1963. Vol. 261. P. 201–237.
70. *Orville P.M.* Unit-cell parameters of the microcline–low albite and sanidine–high albite solid solution series//*Amer. Miner.* 1967. Vol. 52. P. 55–86.
71. *Orville P.M.* Plagioclase cation exchange equilibria with aqueous chloride solution. Results at 700 °C and 2000 bars in the presence of quartz//*Amer. J. Sci.* 1972. Vol. 272. P. 234–272.
72. *Perchuk L.L.* Pyroxene-garnet equilibrium and the depth facies of eclogites//*Intern. Geol. Rev.* 1968. Vol. 10. P. 280–318.
73. *Perchuk L.L., Ryabchikov I.D.* Mineral equilibria in the system nepheline–alkali feldspar–plagioclase and their petrological significance//*J. Petrool.* 1968. Vol. 9. P. 123–167.
74. *Perchuk L.L., Podlesskii K.K., Zyrianov V.N.* Thermodynamic mixing functions for the nepheline and feldspar solid solutions at $1000 > T > 400$ °C//*Intern. Geochem.* 1978. Vol. 20. P. 116–124.
75. *Perchuk L.L., Zyrianov V.N., Podlesskii K.K.* et al. Excess mixing energies of minerals of variable composition//*Phys. and Chem. Miner.* 1978. Vol. 3. P. 301–307.
76. *Powell R.* Geothermometry and geobarometry: a discussion//*J. Geol. Soc.* 1985. Vol. 142. P. 29–38.
77. *Powell R., Powell M.* Plagioclase-alkali feldspar geothermometry revisited//*Miner. Mag.* 1977. Vol. 41. P. 253–256.
78. *Powell M., Powell R.* A nepheline-alkali feldspar geothermometer//*Contrib. Miner. and Petrol.* 1977. Vol. 62. P. 193–204.
79. *Price J.G.* Ideal site mixing in solid solutions, with application to two-feldspar geothermometry//*Amer. Miner.* 1985. Vol. 70. P. 696–701.
80. *Rahman S., MacKenzie W.S.* The crystallization of ternary feldspars: a study from natural rocks//*Amer. J. Sci. A.* 1969. Vol. 267. P. 391–406.
81. *Robie R.A., Hemingway B.S., Fisher J.R.* Thermodynamic properties and related substances at 298 °C and 1 bar pressure and at higher temperatures. Wash. (D.C.): US gov. print. off., 1978. 456 p.
82. *Roux J.* Etude des solutions solides des nephelines (Na, K)AlSiO₄//*Geochim. et cosmochim. acta.* 1974. Vol. 38. P. 1213–1224.
83. *Saxena S.K.* Thermodynamics of rock-forming crystalline solutions. Heidelberg; N.Y.: Springer, 1973. 203 p.
84. *Saxena S.K., Ribbe P.H.* Activity-composition relations in feldspars//*Contrib. Miner. and Petrol.* 1972. Vol. 37. P. 131–138.
85. *Seck H.A.* Der Einfluss des Drucks auf die Zusammensetzung koexistierender Alkali-feldspate und Plagioklase im System NaAlSi₃O₈–KAlSi₃O₈–CaAl₂Si₂O₈–H₂O//*Ibid.* 1971. Vol. 31. P. 67–86.
86. *Seck H.A.* Koexistierende Alkalifeldspate und Plagioklase im System NaAlSi₃O₈–KAlSi₃O₈–H₂O bei Temperaturen von 650 °C bis 900 °C//*Neues Yb. Miner. Abh.* 1971. Bd. 115. S. 315–345.
87. *Seck H.A.* The influence of pressure on the alkali feldspar solvus form peraluminous and peraluminous materials//*Fortschr. Miner.* 1972. Bd. 49. S. 31–49.
88. *Seil M.K., Blencoe J.G.* Activity-composition relations of NaAlSi₃O₈–CaAl₂Si₂O₈ feldspar at 2 kb, 600–800 °C//*Geol. Soc. Amer. Abstr. with Programs.* 1979. Vol. 11. P. 513.
89. *Smith P., Parsons I.* The alkali-feldspar solvus at 1 kilobar water-vapor pressure//*Miner. Mag.* 1974. Vol. 39. P. 747–767.
90. *Smith J.V., Tuttle O.F.* The nepheline–kalsilite system. 1. X-ray data for the crystalline phases//*Amer. J. Sci.* 1957. Vol. 255. P. 282–305.
91. *Stromer J.C.* A practical two-feldspar geothermometer//*Amer. Miner.* 1975. Vol. 60. P. 667–674.
92. *Stromer J.C., Whitney J.A.* Two-feldspar geothermometry in granulite facies metamorphic rocks//*Contrib. Miner. and Petrol.* 1977. Vol. 65. P. 123–133.
93. *Thompson J.B., Hovis G.L.* Entropy of mixing in sanidine//*Amer. Miner.* 1979. Vol. 64. P. 57–65.
94. *Thompson J.B., Waldbaum D.K.* Mixing properties of sanidine solutions. I. Calculations based on ion exchange data//*Ibid.* 1968. Vol. 53. P. 1965–1999.

95. *Thompson J.B., Waldbaum D.K.* Mixing properties of sanidine crystalline solutions. 3. Calculations based on two-phase data // *Ibid.* 1969. Vol. 54. P. 811–838.
96. *Tilley C.E.* Nepheline–alkali feldspar paragenesis // *Amer. J. Sci.* 1954. Vol. 252. P. 65–75.
97. *Traetteberg A., Flood H.* Alkali ion exchange equilibria between feldspar phases and molten mixtures of potassium and sodium chloride // *Kngl. Tekn. Hogskolans Handl. Norsk.* 1972. Vol. 296. P. 609–618.
98. *Tuttle O.E., Smith J.V.* The nepheline–kalsilite system. 2. Phase relations // *Amer. J. Sci.* 1958. Vol. 256.
99. *Wagner C.* Thermodynamics of alloys. Cambridge (Mass.): Addison-Wesley, 1952.
100. *Waldbaum D.R., Robie R.A.* Calorimetric investigation of Na-K mixing and polymorphism in the alkali feldspars // *Ztschr. Kristallogr.* 1971. Bd. 134. S. 381–420.
101. *Wellman T.R.* The stability of sodalite in a synthetic syenite and aqueous chloride fluid system // *J. Petrol.* 1970. Vol. 11. P. 48–71.
102. *Whitney J.A., Stromer J.C.* The distribution of $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ between coexisting microcline and plagioclase and its effects on geothermometric calculations // *Amer. Miner.* 1977. Vol. 62. P. 678–691.
103. *Windom K.E., Boettcher A.L.* The effect of reduced activity of anorthite on the reaction grossular + quartz = anorthite + wollastonite: a model for plagioclase in the Earth's crust and upper mantle // *Ibid.* 1976. Vol. 61. P. 889–896.
104. *Wright T.L., Stewart D.B.* X-ray and optical study of alkali feldspar. 1. Determination of composition and structural state from refined unit cell parameters and 2V // *Ibid.* 1968. Vol. 53. P. 38–87.
105. *Wyart J., Sabatier G.* Transformation mutuelles des feldspars alcalins; reproduction du mickrokline et de l'albite // *Bull. Soc. franc. miner. et cristallogr.* 1956. Vol. 79. P. 574–581.
106. *Wyart J., Sabatier G.* Sur le probleme de l'equilibre des feldspaths alcalins et des plagioclases // *C. r. Acad. sci.* 1962. Vol. 255. P. 1551–1556.
107. *Zyriyanov V.N., Perchuk L.L., Podlesskij K.K.* Nepheline–alkali feldspar equilibria. 1. Experimental data and thermodynamic calculations // *J. Petrol.* 1978. Vol. 19. P. 1–44.

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ЛИТЕРАТУРА

108. *Геря Т.В., Доценко В.М., Заболоцкий К.А.* и др. Докембрийские кристаллические комплексы Енисейского кряжа // VII Всесоюз. петрогр. совещ.: Путеводитель Енисейской экскурсии. Новосибирск: Наука, 1986.
109. *Дир У.А., Хауи Р.А., Зусман Дж.* Породообразующие минералы. Т. 4. Каркасные силикаты. М.: Мир, 1966. 480 с.
110. *Перчук Л.Л.* Физико-химическая петрология гранитоидных и щелочных интрузий Центрального Туркестано-Алая. М.: Наука, 1964. 241 с.
111. *Перчук Л.Л.* Сосуществующие минералы. М.: Недра, 1971. 424 с.
112. *Тилли С.Э.* Лейцит-нефелиновый долерит из Мейхеса, Фогельсберг, Гессен // Вопросы теоретической и экспериментальной петрологии. М.: Изд-во иностр. лит., 1963. С. 62–65.
113. *Donnay G., Schrajer J.F., Donnay J.D.H.* Nepheline solid solutions // *Miner. Mag.* 1959. Vol. 32. P. 93–109.
114. *Hamilton D.L.* Nepheline as crystallization temperature indicator // *J. Geol.* 1961. Vol. 69. P. 321–329.
115. *Hodges K.V., Growley P.D.* Error estimation and empirical geothermobarometry for pelitic systems // *Amer. Miner.* 1985. Vol. 70. P. 702–709.
116. *Perchuk L.L.* Studies of volcanic series related to the origin of some marginal sea floors // *Magmatic processes: Physicochemical principles*. Wash. (D.C.), 1987. P. 209–230. (*Geochem. Soc. Spec. Publ.*; N 1).
117. *Roux J.* Sur l'equilibre de la reaction d'echange d'ions Na-K dans la nepheline 600°C–2000 bars // *C. r. Acad. sci.* 1971. Vol. 272. P. 3225–3227.
118. *Yund R.A., McCallister R.A., Savin S.M.* An experimental study of nepheline-kalsilite exsolution // *J. Petrol.* 1972. Vol. 13. P. 255–272.

В.И. Фонарев, А.А. Графчиков, А.Н. Коншлов

СИСТЕМА СОГЛАСОВАННЫХ МИНЕРАЛОГИЧЕСКИХ ТЕРМОМЕТРОВ ДЛЯ МЕТАМОРФИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСОВ

ВВЕДЕНИЕ

Геологическая термобарометрия, основанная на закономерностях распределения компонентов между сосуществующими минералами, в настоящее время является основным источником количественной информации о физико-химических параметрах природных процессов. Появление первых минералогических термометров и барометров более 20 лет назад было встречено с большим энтузиазмом и надеждой. За эти годы было создано значительное их количество. В том числе нередко для одной и той же минеральной ассоциации предложено несколько вариантов, основанных на разных экспериментальных, термодинамических, природных и т.д. данных. Однако различия в их показаниях часто столь существенны, что теряется значимость оценок. Поэтому в последнее время наметилась тенденция к некоторому критическому отношению к термобарометрическим исследованиям. Эта тенденция отражает необходимость ревизии всех имеющихся геотермометров и геобарометров, объективного выбора из них наиболее надежных и достоверных и, самое главное, необходимость создания единой согласованной системы минералогических термометров и барометров. Только тогда появится возможность правильных петрогенетических и геодинамических построений, сопоставления результатов исследований в разных регионах и, следовательно, достаточно широких обобщений. Объективные предпосылки такой ревизии в настоящее время уже существуют и определяются многочисленными экспериментальными данными, полученными в последние годы для ряда минеральных ассоциаций. Настоящая статья – вторая из серии работ, в которой представлены результаты критического анализа и согласования четырех минералогических термометров: двупироксенового (*OpCr*), гранат-клинопироксенового (*GC*), биотит-гранатового (*BG*) и кордиерит-гранатового (*CoG*).

Проведение работы потребовало создания компьютерной программы и банков минералогических термометров и барометров ("TRF") и химических составов сосуществующих минералов. В настоящее время банк "TRF" содержит около 200 различных типов геотермометров и геобарометров и продолжает пополняться. Программа обеспечения позволяет выполнять расчеты T , P , f_{O_2} с использованием составов минералов для широкого круга минеральных ассоциаций. Эти расчеты могут проводиться по всем содержащимся в банке "TRF" вариантам геотермометров и геобарометров или выборочно. Программа написана на языке ПАСКАЛЬ и реализована на ЭВМ типа СМ-4.

Первая статья [15] была целиком посвящена двупироксеновой геотермометрии. В ней мы несколько уточнили предложенный ранее [14] биминеральный геотермометр, особенно в области температур более 800 °С,

и вывели новый — мономинеральный. Уточнение потребовалось в связи с появлением новых экспериментальных данных [66, 87], хотя они в общем несущественно изменили полученные нами ранее зависимости. В работе был выполнен тщательный критический анализ "работоспособности" всех известных в настоящее время вариантов двупироксенового термометра (около 20), за исключением некоторых графических. Анализ был основан главным образом на статистическом сопоставлении показаний геотермометров с экспериментальными данными. Кроме того, для оценки влияния примесей в составе пироксенов на работу геотермометров использовались аналитические данные большого количества различных природных парагенезисов. Анализ показал, что двупироксеновая геотермометрия является достаточно эффективным методом оценки условий минералообразования в метаморфических и некоторых магматических комплексах пород. При этом целый ряд ранних традиционных вариантов геотермометров (и некоторые из новых) в настоящее время не могут быть уверенно использованы для термометрии при 700–1200 °С. Это — геотермометры [7, 10, 45, 62, 88, 91 и др.]. Для оценки температур выше 900 °С рекомендованы геотермометры *FG* [15], *BM* [24], *DL* [33]¹. Относительные сложности при этом возникают при применении геотермометров *DL* [33], поскольку они не представлены в явном аналитическом виде относительно температуры. Ниже температур 850–900 °С могут быть использованы только геотермометры *FG* [14, 15]. Было также найдено, что погрешность почти всех геотермометров увеличивается при высоких температурах и магнизиальных составах минералов и при $X_{Cpx}^{Fe(1)} < 0,1$ практически невозможно гарантировать более высокую точность, чем 50–100°. Примеси дополнительных компонентов не оказывают существенного влияния на работу двупироксеновых геотермометров (по крайней мере в количестве не более 5 вес.%).

ГРАНАТ-КЛИНОПИРОКСЕНОВЫЙ ГЕОТЕРМОМЕТР

Гранат-клинопироксеновое равновесие издавна рассматривалось в качестве потенциального геотермометра [23 и др.], особенно в применении к породам мантийного происхождения. Однако недостаток экспериментальных данных долгое время не позволял выполнить корректную калибровку этого геотермометра. Одной из первых таких попыток было построение графических зависимостей [6, 70]. Данные [70] были впоследствии представлены в виде линейной зависимости $T = f(\ln K^D)$ [59]. С появлением экспериментальных данных [78] возникла и возможность объективной количественной калибровки *GC* геотермометра. С тех пор было предложено более 10 вариантов, показания которых нередко различаются весьма значительно. В табл. 1 представлены наиболее известные аналитические варианты *GC* геотермометра, которые в общем могут быть разбиты на четыре группы (естественно, в ряде случаев без достаточно резких границ между ними). Первая группа включает разделенные почти десятилетием геотермометры *MH* и *D*. В их основу положены анализы *Grt* и *Cpx* из природных парагенезисов, для которых температуры образования определялись различными

¹ Разъяснение всех обозначений и сокращений дано в Приложении.

косвенными способами, включая общерегиональные температурные оценки, полученные с помощью других геотермометров.

Вторая, наиболее обширная группа *GC* геотермометров получена обработкой (в большинстве случаев полуэмпирической) непосредственных результатов экспериментов. Сюда могут быть отнесены геотермометры *RG, RRG, MG, EG, W, Sl, Pow, Kr*. Геотермометры *RG, RRG² и Sl* основаны исключительно на экспериментальных данных [78], в то время как в геотермометрах *EG, Pow* и *Kr³* использованы также результаты исследований [36]. При этом геотермометр *Pow* отличается от геотермометра *EG* существенно более высоким уровнем статистической обработки в общем одного и того же первичного материала, а геотермометр *Kr* — квадратичной поправкой на X_{Grt}^{Ca} вместо линейной. Последнее, по мнению [81], отражает эффект неидеальности граната и пироксена, особенно в присутствии богатого Na омфацита. Геотермометр *MG* — результат простейшей (даже без учета поправки на давление) обработки исключительно экспериментальных данных этих авторов [68]. Полученные зависимости *RG* и *MG* заметно различаются, что объясняется [68] различиями в составе исходных для экспериментов смесей, особенно в отношении Al и Na. И наконец, геотермометр *W* получен обработкой экспериментальных данных. В ранних геотермометрах этой группы (*RG, MG, W*) температура выражена как функция константы распределения только Fe и Mg между *Grt* и *Cpx*, в более поздних (*EG, Sl, Pow, Kr*) учитывается также содержание кальция и марганца в гранате.

К третьей группе могут быть отнесены геотермометры, основанные на более строгих термодинамических соотношениях, в том числе и описывающих неидеальность минералов, — *Gan, Sax*. При этом использовались термодинамические данные, а также термодинамические функции минералов, полученные как в результате непосредственного изучения гранат-клинопироксеновой ассоциации, так и пересчетом других гранат- или клинопироксенсодержащих равновесий. В геотермометре *Gan*, кроме концентраций Fe и Mg в минералах, учтены также Ca и Mn в гранате; в *Sax* — наряду с этим представлен более сложный состав клинопироксена.

Промежуточное положение между первой и третьей группами занимает однопироксеновый геотермометр *Mer* [67], при выводе которого использовались данные по составам минералов в природных ассоциациях с учетом Fe, Mg, Ca, Al, Cr, Na, Mn в клинопироксенах. Термодинамические параметры для аналитического выражения геотермометра получены из различных источников, в которых в большинстве случаев система гранат-клинопироксен непосредственно не изучалась.

Появление большого числа различных вариантов *GC* геотермометра при-

² В [79] предлагается при использовании геотермометра *RG* учитывать Fe^{3+} в виде $Fe^{3+} = 4 - 2Si - 2Ti - Al - Cr + Na + K$.

³ После подготовки настоящей работы к печати вышла статья [63], в которой предлагается несколько измененный по сравнению с опубликованным в [81] вариант геотермометра — *Kro*. Сопоставление этих вариантов с использованием данных из [63] показало практически полную их идентичность: при $X_{Grt}^{Ca} < 0,33$ температурные различия не превышают 2–3° и доходят лишь до 8–11° при максимальных значениях $X_{Grt}^{Ca} = 0,44–0,46$. Поэтому ясно, что все сделанные ниже выводы о первом варианте геотермометра *Kr* относятся и ко второму.

Гранат-клинопироксеновые геотермометры

№ п/п	Термометр	Основа	Учитываемые компоненты	Примечания
1	<i>MH</i> [70]	Различные оценки T образования эклогитов (литературные данные для разных районов)	Fe^{2+} , Mg в <i>Grt</i> и <i>Cpx</i>	Нет зависимости от давления
2	<i>RG</i> [78]	Экспериментальные данные [78] при $T = 600-1500^{\circ}C$ и $P = 20-40$ кбар	Fe, Mg в <i>Grt</i> и <i>Cpx</i>	Для эклогитов
3	<i>RRG</i> [79]	Экспериментальные данные [78]	Fe^{2+} , Mg, учет Fe^{2+} при расчете кристаллохимических формул	" "
4	<i>MG</i> [68]	Экспериментальные данные [68] при $T = 950-1500^{\circ}C$, $P = 30$ и 40 кбар	Fe, Mg в <i>Grt</i> и <i>Cpx</i>	Для гранатовых лерцолитов. Нет зависимости от давления
5	<i>EG</i> [36]	Экспериментальные данные [36] при $T = 750-1300^{\circ}C$ и $P = 24-30$ кбар, некоторые данные [78, 68]	Fe^{2+} , Mg в <i>Cpx</i> , Fe^{2+} , Mg, Ca в <i>Grt</i>	—
6	<i>W</i> [89]	Экспериментальные данные [18-20, 46, 78]	Fe, Mg в <i>Cpx</i> и <i>Grt</i>	—
7	<i>Gan</i> [38]	Экспериментальные данные [90] при $T = 1100-1400^{\circ}C$, $P = 20-45$ кбар; термодинамические данные	Fe, Mg в <i>Cpx</i> , Fe, Mg, Ca, Mn в <i>Grt</i>	При низких содержаниях натрия
8	<i>Sax</i> [80]	Экспериментальные данные [17, 57, 78, 90]; термодинамические данные	Fe, Mg, Ca, Al, Na, Cr в <i>Cpx</i> , Fe, Mg, Ca, Mn в <i>Grt</i>	Возможна ошибка в публикации
9	<i>D</i> [32]	Аналитические данные для метаморфических пород; оценки температур минералообразования; термодинамические данные	Fe, Mg в <i>Cpx</i> , Fe, Mg, Ca, Mn в <i>Grt</i>	Верхи амфиболитовой-низы гранулитовой фации метаморфизма
10	<i>Mer</i> [67]	Термодинамические и аналитические данные	Fe, Mg, Ca, Al, Cr, Na, Mn в <i>Cpx</i>	Для фации гранатовых лерцолитов
11	<i>Sl</i> [11]	Экспериментальные данные [78]	Fe, Mg, Ca в <i>Grt</i> и <i>Cpx</i>	—

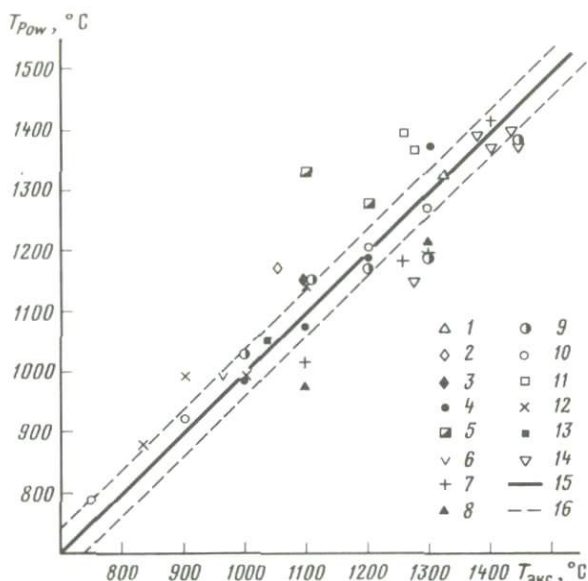
Таблица 1 (окончание)

№ п/п	Термометр	Основа	Учитываемые компоненты	Примечания
12	<i>Pow</i> [75]	Экспериментальные данные [36, 78]	Fe, Mg в <i>Cpx</i> , Fe, Mg, Ca в <i>Grt</i>	—
13	<i>Kr</i> [81]	Скорректированный термометр [36]	Fe ²⁺ , Mg в <i>Cpx</i> , Fe ²⁺ , Mg, Ca в <i>Grt</i>	Для <i>Cpx</i> , богатых Na
14	<i>Kro</i> [63]	Экспериментальные данные [36, 68, 78]	Fe ²⁺ , Mg в <i>Cpx</i> , Fe ²⁺ , Mg, Ca в <i>Grt</i>	—

вело к необходимости их критического анализа. Среди последних работ такой анализ наиболее полон в публикациях [29, 59]. В работе [59] рассмотрены семь геотермометров (*MH*, *RG*, *MG*, *EG*, *Gan*, *Sax*, *D*) и дана критическая оценка возможности использования четырех из них (*EG*, *Gan*, *Sax*, *D*) для гранулитовых комплексов. В основу такой оценки положены главным образом аналитические данные авторов для гранулитов Адирондака и температуры минералообразования, полученные по двуполевошпатовой и магнетит-ильменитовой термометрии [27]. Кроме того, были рассмотрены опубликованные результаты анализов пары *Grt*–*Cpx* по пяти другим районам, для которых имелись независимые температурные оценки. Авторы приходят к заключению о наибольшей достоверности показаний геотермометра *EG*; другие геотермометры не рекомендуются для использования.

В работе [29] анализ геотермометров выполнен в приложении к гранатовым лерцолитам. В отличие от ранней публикации [28], где сопоставление геотермометров было сделано по данным анализов минералов из кимберлитов Лесото (Южная Африка), в работе [29] в качестве эталонов использовались экспериментальные данные, причем полученные исключительно с использованием природного материала, отвечающего гранатовым лерцолитам [17, 64, 68, 72]. Авторами рассмотрены геотермометры *MG*, *EG*, *Gan*, *Sax*, *Pow* и сделано заключение о предпочтительности применения геотермометра *EG* при $T > 1200$ °C и геотермометра *Pow* при более низких температурах.

Нами рассматривается гораздо более широкий круг различных вариантов *GC* геотермометра, чем в предыдущих работах (см. табл. 1). Кроме того, нас интересовало главным образом применение *GC* термометрии в *T*–*P* области, характерной для метаморфических пород. Сопоставление *GC* геотермометров выполнялось на основе экспериментальных данных в общем так же, как в работах [15, 29]. Для этого на первых этапах анализа использовались результаты практически всех известных в настоящее время экспериментов [17–20, 34, 36, 46, 57, 60, 68, 78, 82, 90]: рассчитывались отклонения получаемых по геотермометрам температур от заданных в опыте ($\Delta T = T_{\text{расч}} - T_{\text{экс}}$), для каждого геотермометра определялось среднее значение ΔT и среднеквадратичное отклонение (σ). Полученная информация использовалась для выявления экспериментов и отдельных их

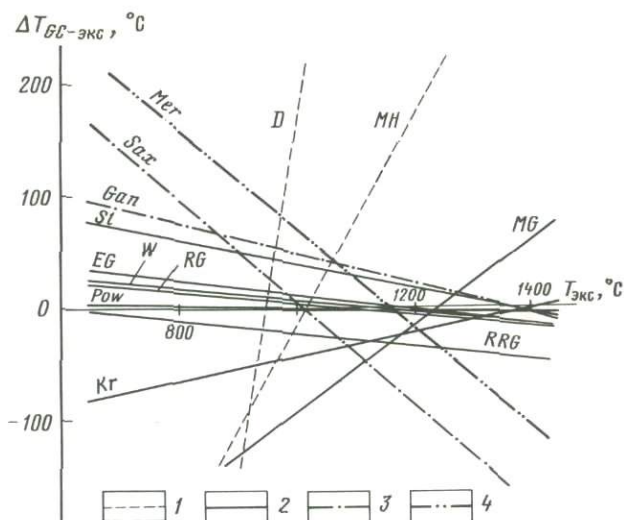


Р и с. 1. Сопоставление экспериментальных данных по равновесию $Grt-Cpx$ с показаниями геотермометра Pow [75]

1 - [86]; 2 - [18]; 3 - [19]; 4 - [78]; 5 - [57]; 6 - [22]; 7 - [90]; 8 - [17]; 9 - [68]; 10 - [36]; 11 - [34]; 12 - [82]; 13 - [21]; 14 - [60]; 15 - полное (теоретическое) совпадение показаний геотермометра Pow и экспериментальных данных; 16 - среднеквадратичное отклонение геотермометра Pow от экспериментальных данных, принятых в качестве калибровочных

серий, которые наименее соответствуют имеющимся аналитическим зависимостям геотермометров (в пределах погрешности 50° не описываются подавляющим большинством зависимостей): [18] - $1050^\circ C$, [19] - 1100 , [57] - 1100 и 1200 , [17] - 1100 , [36, 90] - 1300 , [34] - 1260 и 1275 , [82] - 830 , 900 и 1100 , [60] - 1275 , 1400 и $1450^\circ C$. Очевидно, что такие экспериментальные данные не могут служить в качестве эталонных, и для повышения корректности статистического сопоставления геотермометров они были исключены из рассмотрения. На рис. 1 сопоставлены температурные оценки по GC геотермометру Pow [75] и температуры экспериментов. Существенная часть перечисленных экспериментальных данных исключается другими экспериментами (обычно при той же температуре) и не отвечает общей термометрической зависимости. Однако некоторые из них [60] вполне соответствуют геотермометру Pow и, очевидно, подтверждают его корректность.

При дальнейшей оценке различных вариантов GC геотермометра определялись коэффициенты корреляции и параметры линейной регрессии $\Delta T_{GC-экc} = f(T_{экc}, ^\circ C)$. Лучшими на этом этапе, естественно, считались геотермометры, с наибольшей точностью соответствующие оставшимся экспериментальным данным. На рис. 2, где представлены графики этой линейной регрессии, заметно выделяется группа геотермометров (RG, W, EG, Pow), с наибольшей точностью отвечающая экспериментальным данным



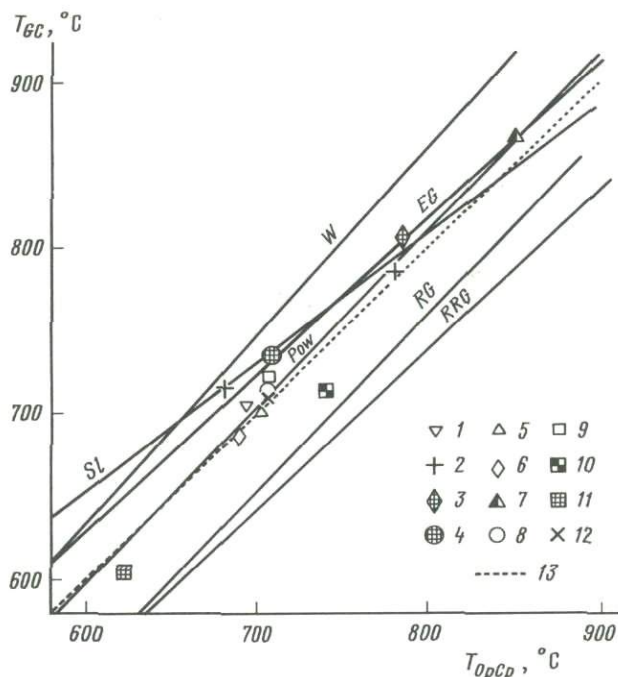
Р и с. 2. Графики линейной регрессии $\Delta T_{GC-экс} = f(T_{экс}, ^\circ C)$ для различных вариантов GC геотермометра
 1–4 – группы геотермометров (см. текст)

во всей области температур 700–1300 °C. Среди них несомненно лучшим является геотермометр *Pow*, который наиболее корректно описывает результаты экспериментов в общем с наименьшими стандартными отклонениями и характеризуется практическим отсутствием корреляции ΔT с температурой экспериментов ($r_{XY} = -0,068$). Показания остальных трех геотермометров в общем близки варианту *Pow* при $T > 900$ °C. Характерно, что аналитические зависимости всех этих геотермометров не только хорошо описывают те серии экспериментов, на которых базируются (см. табл. 1), но и подтверждаются многими другими экспериментальными данными.

Геотермометры *Sl*, *Gan*, *RRG* хуже соответствуют, а *MH*, *D*, *MG*, *Sax*⁴, *Kp*, *Mer* совсем не соответствуют большинству экспериментальных данных и поэтому не могут быть использованы для геологической термометрии. При этом наибольшую ошибку содержат геотермометры первой группы, при выводе которых экспериментальные данные не учитывались, а для природных парагенезисов принимались в общем-то случайные температурные оценки.

Сопоставление показаний различных вариантов GC геотермометра было выполнено также с использованием опубликованных данных по составам сосуществующих минералов из различных, главным образом метаморфических, комплексов пород. При этом отбирались данные, которые можно было бы проконтролировать и сопоставить с показаниями двупироксенового геотермометра, критически рассмотренного нами ранее [15]. В неко-

⁴ Следует отметить, что для геотермометра *Sax* [80] в оригинале возможна опечатка, поскольку самим автором приводятся гораздо лучшие результаты сопоставления работы своего геотермометра (табл. 2), чем получено нами и [28].

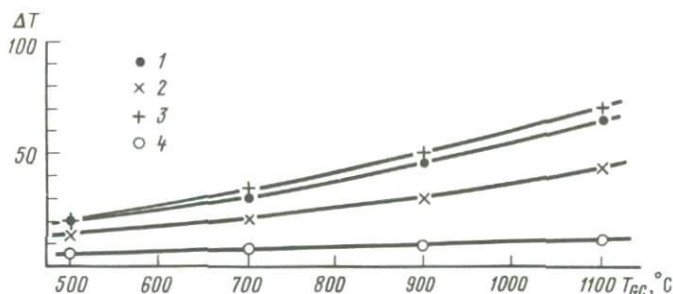


Р и с. 3. Температурные оценки по GC и $OrCp$ геотермометрам. Построены графики линейной регрессии. $T_{GC} = f(T_{OrCp})$ для различных вариантов GC геотермометра 1 - 12 - температурные оценки по геотермометрам Pow [75] и FG [15]: 1 - [32], 2 - [54], 3 - [76], 4 - [44], 5 - [58], 6 - [42], 7 - [13], 8 - [69], 9 - [65], 10 - [12], 11 - [25], 12 - наши данные (обр. 10/2-3); 13 - линия равных температур

торых случаях это были образцы, содержащие двупироксен-гранатовый парагенезис, в других - двупироксеносодержащие породы, сингенетичные и тесно ассоциировавшие с гранат-клинопироксеносодержащими. Для обр. 20/2-3 из кража Зверева (Южная Якутия), предоставленного Н.Б. Заборовской, были выполнены специальные детальные микросондовые исследования. На рис. 3 нанесены результаты температурных оценок по гранат-клинопироксеновому геотермометру Pow [75] и двупироксеновому геотермометру FG [15]⁵. Эти результаты хорошо описываются линейной зависимостью $T_{GC} = -43 + 1,069T_{OrCp}$ со среднеквадратичной ошибкой $\sigma = \pm 16$. Как следует из рис. 3, эта зависимость указывает на незначительную разницу показаний GC и $OrCp$ геотермометров Pow и FG в широком интервале температур (в среднем 5-15°). На рис. 3 приведены также аналогичные линейные зависимости для геотермометров RG , RRG , EG , W , Gan , SL , которые гораздо хуже согласуются с двупироксеновым. При этом по геотермометрам RG и RRG температуры значительно занижаются, а по геотермометрам W и EG завышаются, особенно в области температур ниже 800 °C, представляющих наибольший интерес для метаморфической петрологии.

⁵ Для упрощения среднеквадратичные ошибки температурных оценок по использованным данным на рисунке не показаны.

Следует отметить, что мы отдаем себе отчет в том, что оценка надежности какого-либо геотермометра по природным парагенезисам не может считаться абсолютно объективной. Это, по сути, согласование различных типов геотермометров (здесь *OpCr* и *GC*), и в каждом из них не исключены неточности. Однако в рассматриваемом случае совершенно независимо было показано, что при $T < 850\text{--}900^\circ\text{C}$ из двупироксеновых наиболее надежны геотермометры *FG* [14, 15]. С другой стороны, эталонированием по экспериментальным данным также независимо найдено, что из гранат-клинопироксеновых более предпочтителен геотермометр *Pow* [75]. Поэтому близкое совпадение показаний этих геотермометров в области температур $600\text{--}900^\circ\text{C}$ для природных парагенезисов является, как нам кажется, достаточно веским аргументом в пользу надежности как того, так и другого. При этом, естественно, при сопоставлении и применении этих геотермометров необходима полная определенность в отношении используемого природного материала: насколько составы минералов отвечают условиям равновесного распределения компонентов, какова точность и статистическая представительность анализов, насколько гомогенны составы минералов и отвечают ли они одному или нескольким температурным этапам минералообразования и др. Без учета всех этих сведений вероятны как ошибки в температурных оценках, так и заметные необъяснимые расхождения в показаниях рекомендуемых вариантов геотермометров. Например, специальные детальные микронзондовые исследования обр. 20/2-3 показали, что наилучшее соответствие между геотермометрами *FG* [15] и *Pow* [75] достигается при использовании анализов контактирующих частей всех трех минералов — *Grt*, *Opx* и *Cpx* соответственно: 705 и 708°C при $X_{Grt}^{Fe} = 0,724$, $X_{Opx}^{Fe(1)} = 0,425$ и $X_{Cpx}^{Fe(1)} = 0,173$. Когда использовались средние (по шлифу) составы минералов с анализами граната только для краевых частей ($X_{Grt}^{Fe} = 0,716$; $X_{Opx}^{Fe(1)} = 0,437$; $X_{Cpx}^{Fe(1)} = 0,175$), разница показаний уже достигала 35° (соответственно 695 и 730°C). Другими словами, небольшие (даже в пределах допустимых аналитических ошибок) различия в составах сосуществующих минералов могут привести к заметно различным температурным оценкам. Поэтому при использовании любых геотермометров необходимо всегда иметь правильное представление об их точности. Нами ранее [15] рассматривалась "чувствительность" *OpCr* геотермометра, т.е. отклонение его показаний при вариациях составов сосуществующих минералов. Аналогичные расчеты были выполнены и для *GC* термометров, результаты которых для геотермометра *Pow* представлены на рис. 4. Допустимая ошибка в железистости граната ± 1 мол.%, т.е. вполне в пределах аналитической точности, приводит к возрастающей с температурой погрешности показаний геотермометра от $25\text{--}30$ при $T = 600^\circ\text{C}$ до $45\text{--}70^\circ$ при $T = 1100^\circ\text{C}$. Причем эта погрешность заметно меньше в средних (по железистости) составах минералов. Повышение кальциевости граната (без одновременного изменения соотношения Fe/Mg в минералах) также на 1 мол.% ($X_{Grt}^{Ca} = Ca/(Fe + Mg + Ca)$) значительно меньше сказывается на показаниях *GC* геотермометра *Pow* [75] (см. рис. 4). Эта погрешность слабо зависит от температуры и не зависит от железистости граната. Следует отметить, что в общем относительные ошибки в показаниях геотермометра при допустимой погрешности в железистости граната ± 1 мол.% не очень существенны



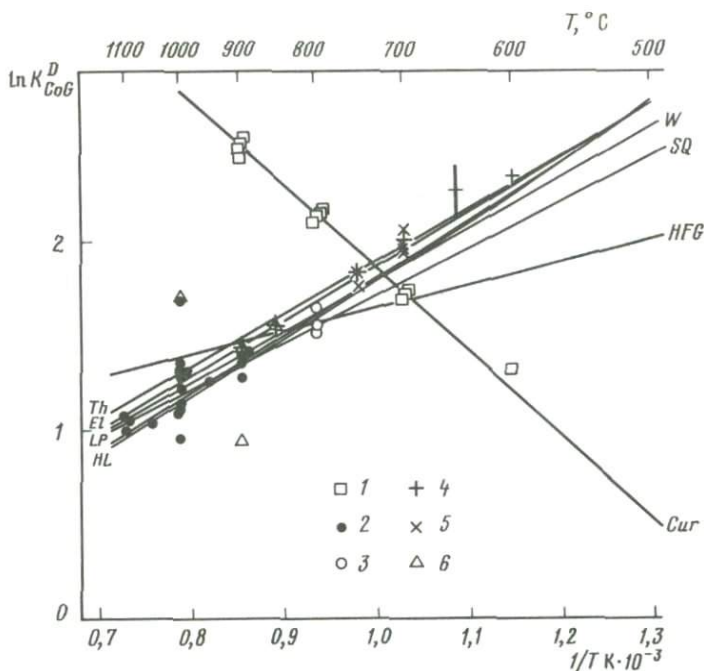
Р и с. 4. "Чувствительность" геотермометра Pow [75] (пояснения в тексте)

1–4 – отклонение показаний ($\Delta T = T_{расч} - T_{исх}$) геотермометра при изменении $X_{Cpx}^{Fe(1)}$ (1–3) и X_{Grt}^{Ca} (4) на + 1 мол.%. 1 – $X_{Gpx}^{Fe(1)} = 0,1-0,11$, 2 – $X_{Cpx}^{Fe(1)} = 0,3-0,31$, 3 – $X_{Cpx}^{Fe(1)} = 0,4-0,41$ (все при $X_{Grt}^{Ca} = 0,25$ и $X_{Cpx}^{Ca} = 0,5$), 4 – $X_{Grt}^{Ca} = 0,25-0,26$ при $X_{Cpx}^{Fe(1)} = 0,1, 0,3, 0,4$

и не превышают 4–6% для интервала 600–1000 °С. Естественно, они возрастают при больших аналитических ошибках. "Чувствительность" геотермометров *RG*, *RRG*, *W*, *EG*, *SI* мало отличается от рассмотренной. Таким образом, в настоящее время из всех вариантов *GC* геотермометра наиболее надежен геотермометр *Pow* [75]. Он достаточно прост, лучше всех других модификаций описывает имеющиеся экспериментальные данные в области как высоких, так и относительно более низких температур, дает вполне реальные температурные оценки минералообразования для различных метаморфических и магматических комплексов, хорошо согласуется с двупироксеновым геотермометром *FG* [15] – наиболее надежным из различных его вариантов для условий метаморфизма.

КОРДИЕРИТ-ГРАНАТОВАЯ ТЕРМОМЕТРИЯ

Первые попытки использовать кордиерит-гранатовое равновесие для геологической термометрии известны с начала 60-х годов. Однако конкретный вид этого геотермометра был впервые предложен в работе Л.Л. Перчука [6] – графический вариант и К. Керри [31] – аналитический вариант (рис. 5). Геотермометр К. Керри был основан на полученных им экспериментальных данных в интервале 600–900 °С. Опыты проводились методом синтеза, а состав фаз определялся рентгеновским методом, вероятно, поэтому эти данные не были подтверждены последующими исследованиями [2, 4, 35, 47–49, 53]. Противоречия экспериментальных данных [31, 48, 49] заставили И. Хатчен и др. [55] предпринять попытку теоретического вывода *CoG* геотермометра на базе имевшихся в то время ограниченных и недостаточно корректных термодинамических данных. Выполненные построения при всей их неточности все-таки показали несостоятельность полученных К. Керри [31] результатов. Это было подтверждено А. Томпсоном [85], использовавшим для вывода *CoG* геотермометра составы сосуществующих кордиерита и граната из различных метаморфических комп-



Р и с. 5. Показания различных вариантов кордиерит-гранатового геотермометра в сравнении с экспериментальными данными

1 — [31]; 2 — [47–49]; 3 — [52]; 4 — [4, 73]; 5 — [2, 73]; 6 — [35]

лексов и косвенные оценки температур их кристаллизации. Модернизацию этого геотермометра выполнили М. Холдуэй и С. Ли [53]. Их вариант полностью основан на данных [85] с небольшой (+30°) поправкой при низких температурах.

Еще один эмпирический вариант *CoG* геотермометра предложили Хи Шаоюан и Фанг Кингхао [83].

Калибровка следующих трех геотермометров была выполнена главным образом на базе экспериментальных данных. Геотермометр *W* [89] основан на результатах высокотемпературных (800–1000°С) исследований [47–49, 53]. В геотермометре *LP* [4] использованы собственные экспериментальные результаты (см. рис. 5) в широком температурном интервале (600–900°С). Геотермометр *El* [35] также базируется на собственных экспериментальных данных, полученных при высоких температурах (850–1000°С) и давлениях (6–30 кбар) в присутствии расплава. Коэффициенты распределения Fe и Mg между *Grt* и *Crd* оценивались не только по составам непосредственно сосуществующих минералов, но и сопоставлением данных по составам равновесий гранат–расплав и кордиерит–расплав.

На рис. 5 приведены все экспериментальные данные по составам сосуществующих *Grt* и *Crd*, а также зависимости $\ln K_{CoG}^D$ от обратной температуры, которые для всех геотермометров имеют линейный характер и подчиняются обычному выражению

$$\ln K_{CoG}^D = -(\Delta H^0/RT) + (\Delta S^0/R) - (\Delta V^0P/RT), \quad (1)$$

где

$$K_{CoG}^D = (X_{Grt}^{Fe} X_{Crd}^{Mg}) / (X_{Grt}^{Mg} X_{Crd}^{Fe}). \quad (2)$$

Экспериментальные данные К. Керри [31] и соответственно предложенный им вариант *CoG* геотермометра (см. рис. 5, 1) находятся в резком противоречии со всеми остальными исследованиями и, естественно, не могут быть использованы. Остальные экспериментальные результаты, исключая некоторые опыты Б. Хенсена и Д. Грина [47–49] и Д. Элписа [35], в общем отвечают единой закономерности – уменьшению коэффициента распределения Fe и Mg между *Grt* и *Crd* с повышением температуры. Этой закономерности плохо соответствуют геотермометры *HFG* [55], а также *W* [89] и *SQ* [83] (два последних главным образом при низких температурах). Остальные варианты геотермометров (*Th* [85], *HL* [53], *LP* [4], *El* [35]) в пределах имеющейся погрешности в общем отвечают результатам экспериментальных исследований. При этом показания всех этих геотермометров совпадают при температуре порядка 600 °С, а показания геотермометров *HL* и *LP* практически идентичны и при более высоких температурах (см. рис. 5). На рис. 6 приведены результаты статистического сопоставления показаний *CoG* геотермометра с экспериментальными данными. Это сопоставление выполнялось аналогично описанному выше для гранат-клинопироксенового геотермометра⁶ (см. рис. 2). Наименьшие отклонения (ΔT) от экспериментальных данных характеризуют геотермометры *Th*, *HL*, *LP* и *El*; средние для них значения ΔT соответствуют +26; –25; –20; +2. Эти отклонения лежат в пределах допустимых экспериментальных ошибок, и очевидно, что для геологической термометрии рационально использовать средние из показаний названных четырех геотермометров. Обобщенное выражение *CoG* геотермометра имеет следующий вид⁷:

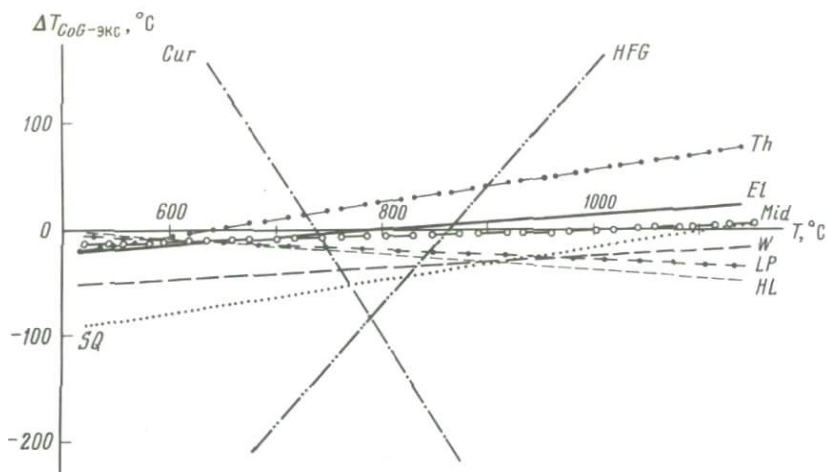
$$T, ^\circ\text{C} = (2930 + 0,0162P) / (\ln K_{CoG}^D + 1,1342) - 273. \quad (3)$$

На рис. 6 видно, что выражение описывает все имеющиеся экспериментальные данные с высокой точностью: в интервале 600–1100 °С среднее значение $\Delta T = -4^\circ$. Следует отметить, что кордиерит-гранатовый термометр является, очевидно, достаточно надежным инструментом для геологической термометрии. Полученные более 10 лет назад зависимости [53, 85] не только хорошо отвечают более ранним экспериментальным данным [47–49], которые не были использованы при их выводе, но и полностью подтверждаются более поздними независимыми исследованиями [2, 4, 35].

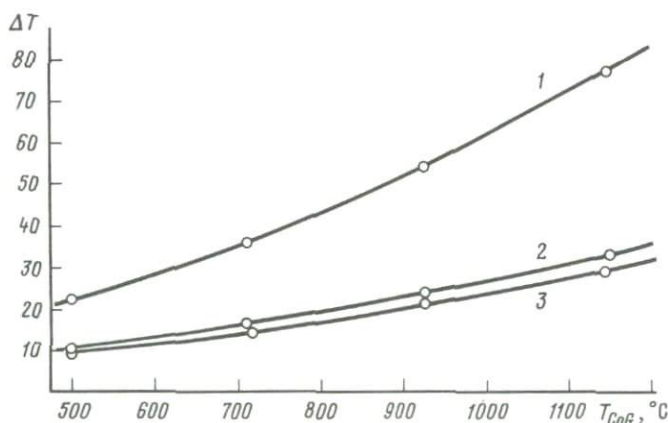
“Чувствительность” кордиерит-гранатового геотермометра (обобщенного) представлена на рис. 7. Ошибка его показаний даже в высокомагнетизальной области составов не превышает 4–6% в интервале 500–1100 °С и заметно уменьшается (до 2–3%) уже при железистости кордиерита порядка 0,3. С ростом температуры, как обычно, погрешность термометрических определений возрастает.

⁶ При нахождении регрессивных зависимостей для рис. 6 использовались данные Б. Хенсена, рекомендованные им в сводке [47].

⁷ При высокой марганцовистости минералов оценки по выражению (3) могут несколько отличаться от усредненных показаний геотермометров *Th*, *HL*, *LP* и *El* из-за представления $X_{Grt(Crd)}^{Mg} = \text{Mg} / (\text{Mg} + \text{Fe} + \text{Mn})$ и $X_{Grt(Crd)}^{Fe} = 1 - X_{Grt(Crd)}^{Mg}$ для геотермометра *LP* по [8].



Р и с. 6. Графики линейной регрессии $\Delta T_{CoG-экс} = f(T_{экс}, ^\circ C)$ для различных вариантов CoG геотермометра. Mid – средние показания между геотермометрами Th, HL, LP, El [см. уравнение (3)]



Р и с. 7. "Чувствительность" кордиерит-гранатового геотермометра (обобщенный вариант геотермометров Th [85], HL [53], LP [4] и El [35]). $\Delta T = T_{расч} - T_{исх}$ – отклонение показаний геотермометра при изменении $X_{Crд}^{Fe}$ на i мол.%.
 $X_{Crд}^{Fe}$: 1 – 0,1–0,11, 2 – 0,3–0,31, 3 – 0,6–0,61

БИОТИТ-ГРАНОВАЯ ТЕРМОМЕТРИЯ

Бiotит-гранатовая ассоциация – одна из самых распространенных в природе, что определяет естественный интерес к ней как источнику термометрических данных. Это привело к появлению за последние 20 лет большого числа (более 20) различных вариантов BG геотермометра. Однако, к сожалению, экспериментальные исследования перераспределения компонентов между биотитом и гранатом сравнительно немногочисленны. Первая

экспериментальная работа [37] выполнена в интервале 550–800 °С при $P = 2,07$ кбар с синтетическими *Bt* и *Grt* строго железо-магнезиальных составов. Во второй работе [5] представлены результаты исследования в интервале 575–900 °С при $P = 6$ кбар. Опыты проводились с природными минералами; содержание СаО и МпО в гранате не более 2–3 мас.%, средняя глиноземистость биотита порядка 0,245. Результаты этих двух экспериментальных работ совпадают при $T = 600$ °С, но заметно различаются при высоких температурах.

Эмпирическая калибровка *BG* геотермометра выполнялась многими исследователями (например, [6]), но А. Томпсоном [85] впервые представлено достаточно простое аналитическое выражение, отвечающее приведенной выше зависимости $\ln K^D$ от T . В основу калибровки [85], так же как и для *CoG* геотермометра, положены аналитические данные и косвенные температурные оценки для биотит-гранатового парагенезиса из различных метаморфических комплексов. Аналогично в варианте *BG* геотермометра М. Холдуэй и С. Ли [53] полностью использованы данные [85] с поправкой +30° при низких (около 500 °С) температурах. В обоих вариантах геотермометра учтено только соотношение Fe и Mg в минералах. Составы сосуществующих природных *Bt* и *Grt* использовали также Д. Голдмени и А. Альби [41]. Однако калибровка геотермометра была ими выполнена по оригинальным данным перераспределения изотопов ^{18}O и ^{16}O между кварцем и магнетитом. Геотермометр [41], кроме Fe и Mg, учитывает также концентрации Са и Мп в *Grt* и Al^{VI} и Ti в *Bt*. Еще один вариант *BG* геотермометра, основанный на анализе природных парагенезисов и косвенных температурных оценках, был предложен В.А. Глебовицким и Г.М. Друговой [3]. Из дополнительных компонентов в этом варианте учтены содержания Мп и Са в гранате. Большая группа *BG* геотермометров [37, 40, 50, 51, 56, 74] основана на экспериментальных данных Дж. Ферри и Ф. Спира [37]. Первый геотермометр [37] отвечает авторской обработке полученных результатов. В этом варианте учтено только соотношение Mg и Fe между *Bt* и *Grt*, и авторы рекомендуют его использовать только при $(\text{Ca} + \text{Mn})/(\text{Ca} + \text{Mn} + \text{Fe} + \text{Mg}) \leq 0,2$ в *Grt* и $(\text{Al}^{\text{VI}} + \text{Ti})/(\text{Al}^{\text{VI}} + \text{Ti} + \text{Fe} + \text{Mg}) \leq 0,15$ в *Bt*. Поэтому дальнейшее совершенствование этого геотермометра было направлено главным образом на учет примесей дополнительных компонентов. При этом использовались как теоретические построения и данные об избыточных функциях минералов, так и эмпирические зависимости. В работах [50, 74] предложена поправка к K_{BG}^D на содержание Мп и Са. При этом в первой работе параметр неидеального взаимодействия между Mg и Са принят по [71], а во втором – неидеальное поведение Мп и Са описано по [38]. Данные [71] вместе с эмпирическими соотношениями для природных парагенезисов были использованы в [56] для корректировки *BG* термометра *FS* – учета концентраций Са и Мп в *Grt* и Al^{VI} и Ti в биотите. Экспериментальные данные Дж. Ферри и Ф. Спира были положены также в основу варианта *BG* геотермометра Ю. Гангули и С. Саксены [40]. В работе предложены достаточно строгие термодинамические соотношения для учета неидеальности граната; параметры взаимодействия Fe, Mg, Са и Мп в нем определены авторами на основе различных природных и экспериментальных данных. И наконец, в варианте Г. Хойнкеса [51] использована полностью эмпирическая поправка

на содержание Са в *Grt*, полученная автором для образцов из среднетемпературного метаморфического комплекса Шнееберг (Австрийские Альпы).

Экспериментальные данные И.В. Лаврентьевой и Л.Л. Перчука [5, 9] явились основой другой серии геотермометров. Это — их же четыре варианта, различающиеся величиной и знаком объемной поправки на давление и иногда энталпийным членом, и два варианта, в которых учтено содержание фтора в биотите и Са в гранате.

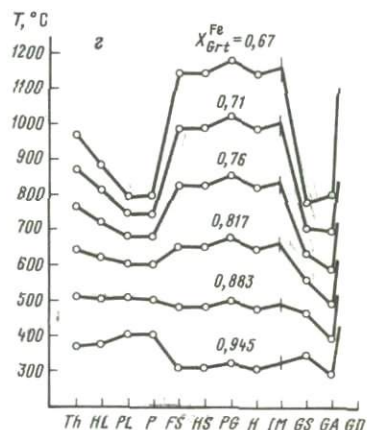
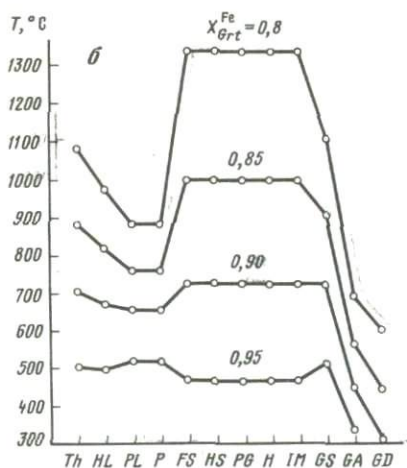
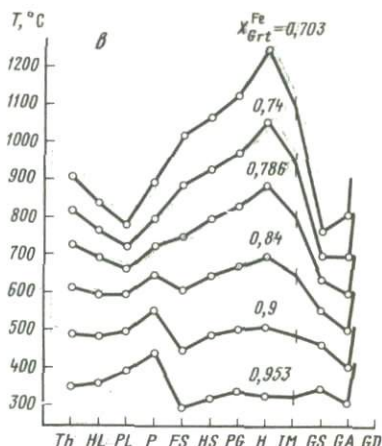
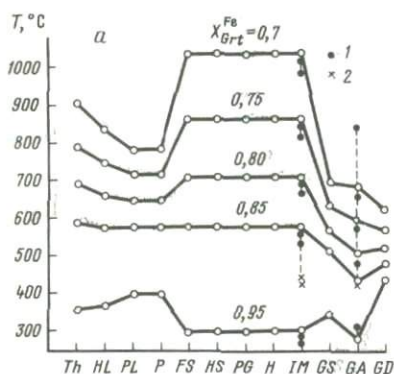
Во втором варианте — геотермометре *P* [8] (поправки на фтор в биотите и Са в гранате выполнены по данным [1]) также по согласованию с автором нами предлагается использовать объемный параметр не $0,0755/R$, как в оригинале работы, а $0,0238/R$, близкий предыдущему. Это, естественно, влечет за собой и изменение величины энталпийного члена с 3720 на 3876.

Различия в исходных данных, положенных в основу названных выше *BG* термометров, являются, очевидно, главной причиной расхождения их показаний. Насколько эти расхождения существенны, можно видеть из диаграмм, полученных для искусственных (модельных) *Bt-Grt* парагенезисов. На рис. 8, *a, б* показаны данные для "чистых" железо-магнезиальных составов минералов. Здесь при $T \approx 600^\circ\text{C}$ все варианты геотермометров, кроме *GA, GD* и *CS*, дают близкие результаты. По мере удаления от этой температуры (соответственно при понижении—повышении железистости граната) разница в показаниях геотермометров заметно увеличивается.

При этом геотермометры *GA, Gd* и *GS* (последний при $X_{Bt}^{\text{Fe}} < 0,7$) систематически занижают показания в области средних и высоких температур, а геотермометры *HL* и *PL (P)* дают близкие результаты (по крайней мере в температурном интервале $400\text{--}800^\circ\text{C}$). При $T > 600^\circ\text{C}$ заметно более высокие показания (разница может достигать $200\text{--}250^\circ\text{C}$) у геотермометров *FS, HS, PG, H, IM*, основанных на данных Дж.Ферри и Ф.Спира, а также (в меньшей степени) у геотермометра А. Томпсона.

Принципиально эти соотношения не меняются также для Са-Мн-содержащих гранатов (см. рис. 8, *в, г*). Однако температурные оценки геотермометров, учитывающих эти компоненты, заметно возрастают, особенно при $T > 500^\circ\text{C}$. В зависимости от использованных поправок на Са и Мн это возрастание для разных геотермометров различно, но наиболее существенно для варианта Г.Хойнкеса [51] (геотермометр *GD* для этих условий дает совершенно нереальные результаты). Заметное влияние на показания *BG* геотермометров должны, очевидно, оказывать Al^{VI} и Ti в биотитах. Однако учет этих компонентов (только в геотермометрах *IM, GA* и *GD*), как показано на рис. 8, *a*, не однозначен и по величине, и по знаку температурной поправки.

Из приведенного выше краткого анализа различных вариантов *BG* геотермометра совершенно очевидна необходимость критического отбора наиболее достоверного из них (по крайней мере на данной стадии изученности этой ассоциации). К сожалению, имеющиеся немногочисленные и противоречивые экспериментальные данные не могут пока служить эталонами для такого отбора — они сами нуждаются в арбитражных экспериментальных исследованиях, включающих более широкий спектр дополнительных компонентов. Недостаточны и также неоднозначны и термодинамические данные. Поэтому для сравнительного анализа "работоспособнос-



Р и с. 8. Показания различных вариантов *BG* геотермометра для искусственных (модельных) составов *Bt* и *Grt*

X_{Bt}^{Fe} , X_{Grt}^{Ca} , X_{Grt}^{Mn} соответственно: а — 0,5, 0, 0; б — 0,7, 0, 0; в — 0,5, 0, 1, 0; г — 0,5, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0; во всех случаях $X_{Bt}^{Al^{VI}} = 0$ и $X_{Bt}^{Ti} = 0$; на рис. 8, а для примера приведены данные для $X_{Bt}^{Al^{VI}} = 0,1$ (1) и $X_{Bt}^{Ti} = 0,1$ (2)

ти” *BG* геотермометров мы вынуждены были использовать аналитические данные для ряда природных комплексов совместно с температурными оценками по другим относительно наиболее надежным геотермометрам. Очевидно, что такой подход имеет целый ряд недостатков, в первую очередь неопределенность в равновесности составов биотита и граната, а также сингенетичности сопоставляемых минеральных пар. Поэтому из большого числа опубликованных анализов были выбраны с этой точки зрения наиболее достоверные, по крайней мере исходя из авторского описания. Наши аналитические данные для Центрально-Кольского района [18] были тща-

Таблица 2

Сопоставление показаний различных вариантов биотит-гранатового геотермометра с данными двупироксеновой и кордиерит-гранатовой термометрии

№ п/п	Показатели	BG						
		Th	HL	PL	P	FS	HS	PG
1	T	716	681	662	636	741	750	766
	Δ1	48	13	-6	-32	73	82	98
2	T	585	569	571	548	565	575	591
	Δ2	14	-2	0	-23	-6	4	20
3	T	642	618	611	608	638	664	688
	Δ1	14	-10	-17	-20	10	36	60
4	T	747	707	683	661	783	797	813
	Δ1	67	27	3	-19	103	117	133
5	T	911	842	783	757	1035	1046	1067
	Δ1	113	44	-15	-41	237	248	269
6	T	763	713	678	712	789	842	911
	Δ1	81	31	-4	30	107	160	229
7	T	719	687	665	641	753	763	782
	Δ2	3	-29	-51	-75	37	47	66
8	T	759	721	689	670	809	825	851
	Δ2	35	-3	-35	-54	85	101	127
9	T	1014	923	832	811	1184	1229	1291
	Δ2	110	19	-72	-93	280	325	387
Δ1	65	21	-9	-16	106	129	158	
	(37)	(21)	(8)	(27)	(83)	(81)	(88)	
Δ2	41	-4	-40	-61	99	119	150	
	(48)	(20)	(30)	(30)	(126)	(143)	(164)	
Δ3	54	10	-22	-36	103	124	154	
	(41)	(23)	(26)	(36)	(97)	(105)	(118)	

* Данные для усредненных показаний этих геотермометров.

Примечания. Источники аналитических данных: 1, 2 - [16]; 3-5 - [54]; 6 - [84]; 7 - [61]; 8 - [43]; 9 - [83]. T - средние температурные оценки; различия в показаниях геотермометров: Δ1, Δ1 (средние) - BG и OpCr; Δ2, Δ2 (средние) - BG и

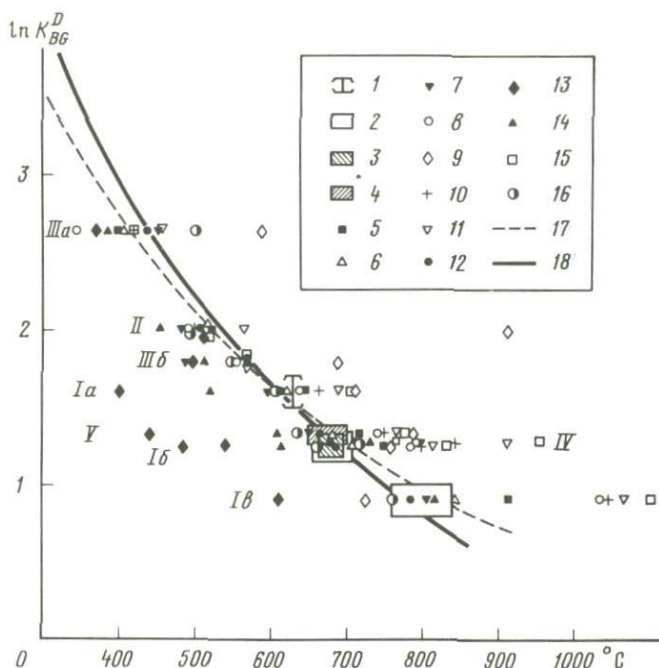
	BG						OpCr	CoG	ln K _{BG} ^D
	H	IM	GS	GA	GD	HL, PL*			
	773	606	442	650	777	672	668	-	1,329
	105	-62	-226	-18	109	4			
	588	480	334	557	790	570	-	571	1,770
	17	-91	-237	-14	219	-1			
	706	518	399	597	708	615	628	-	1,579
	78	-110	-229	-31	80	-14			
	831	611	481	666	756	695	680	-	1,242
	151	-69	-199	-14	76	15			
	1101	814	605	807	724	813	798	-	0,913
	303	16	-193	9	-74	15			
	954	728	537	788	707	696	682	-	1,253
	272	46	-145	106	25	14			
	790	669	598	617	755	676	-	716	1,303
	74	-47	-118	-99	39	-40			
	867	685	584	691	742	705	-	724	1,186
	143	-39	-140	-33	18	-19			
	1343	1052	1000	892	901	878	-	904	0,666
	439	148	96	-12	-3	-27			
Δ1	182	-36	-198	10	43	7			
	(101)	(65)	(34)	(55)	(72)	(13)			
Δ2	168	-7	-100	-40	68	-22			
	(188)	(106)	(140)	(41)	(102)	(16)			
Δ3	176	-23	-155	-12	54	-6			
	(135)	(81)	(103)	(53)	(82)	(20)			

CoG; Δ3 - средние значения этих различий по совокупности всех данных; в скобках соответствующие величины среднеквадратичных отклонений; для Центрально-Кольского района [16] и Финской Лапландии [54] выделены температурные этапы минералообразования.

тельно и критически рассмотрены, и их достоверность также не вызывает сомнений.

В табл. 2 представлены результаты сопоставления показаний различных вариантов BG геотермометра с данными двупироксеновой и кордиерит-гранатовой термометрии. Для сопоставления использованы рассмотренные выше геотермометры: двупироксеновый - FG-87 [15] и кордиерит-гранатовый - предложенная выше зависимость (средние показания геотермометров Th, HL, LP, El [85, 53, 4, 35]). Эта таблица иллюстрируется и дополняется рис. 9 и 10, на которых показаны средние значения ln K_{BG}^D

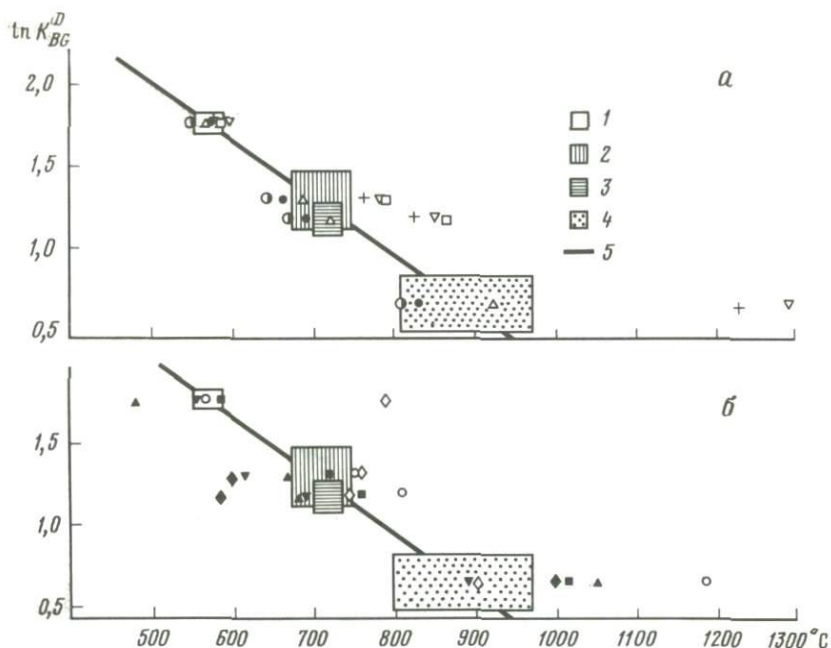
и температурные оценки по всем названным выше вариантам BG геотермометра. Выделенные участки диаграмм отвечают совпадению (пересечению) значений ln K_{BG}^D и температур (с учетом стандартных отклонений) по результатам двупироксеновой (см. рис. 9) и кордиерит-гранатовой (см. рис. 10) термометрии. Кроме того, на рис. 9 для сопоставления различных вариантов BG геотермометра в более низкотемпературной области представлены температурные оценки для некоторых комплексов, не содержащих двупироксеновую ассоциацию [50, 51]. Различия в показаниях BG геотермометров с данными CoG термометрии наглядно демонстрируют-



Р и с. 9. Сопоставление показаний биотит-гранатовых геотермометров и данных двупироксеновой термометрии

Ia–*Iв* – [54]; *II* – [50]; *IIIa* (для высококальциевых гранатов), *IIIб* (для низкокальциевых гранатов) – [51]; *IV* – [84]; *V* – [16]; *I–IV* – диапазоны (среднеквадратичные отклонения) значений $\ln K_{BG}^D$ и температур по *OpCr* геотермометру *FG* [15] для *I* (1, 2), *IV* (3) и *V* (4) групп анализов; 5–16 – варианты геотермометров: 5 – *Th* [85], 6 – *HL* [53], 7 – *GA* [41], 8 – *FS* [37], 9 – *GD* [3], 10 – *HS* [50], 11 – *PG* [74], 12 – *PL* [73], 13 – *GS* [40], 14 – *IM* [56], 15 – *H* [51], 16 – *P* [8]; 17, 18 – температурные зависимости $\ln K_{BG}^D$ по *HL* [17] и *PL* [18]

ся на рис. 11. Из анализа всех приведенных данных следует, что наилучшее соответствие показаний *BG* геотермометров с двупироксеновой термометрией характеризует варианты *HL* и *PL*. Показания геотермометров *GA* и *P* также в среднем достаточно близко отвечают данным *OpCr* геотермометра, однако их среднеквадратичные отклонения заметно больше. Кордиерит-гранатовая термометрия практически абсолютно точно отвечает геотермометр *HL*. Варианты *PL* и *GA* – следующие по сопоставимости – отличаются более существенно, хотя и в пределах диапазона неопределенности показаний *CoG* геотермометра для использованных составов минералов (см. рис. 10, 11). По отношению ко всей совокупности температурных оценок по *OpCr* и *CoG* геотермометрам лучшее соответствие достигается геотермометрами *HL* и *PL* (по значениям $\bar{\Delta}$ (1+2) и дисперсии). Практически идеальное совпадение с этими оценками характерно для усредненных показаний геотермометров *HL* и *PL*, которые и могут быть рекомендованы для использования при $T > 550$ – 600°C . Геотермометры *FS*, *HS*, *PG* и *H*, основанные на экспериментальных данных Фж.Ферри, Ф.Спира [37], существ-

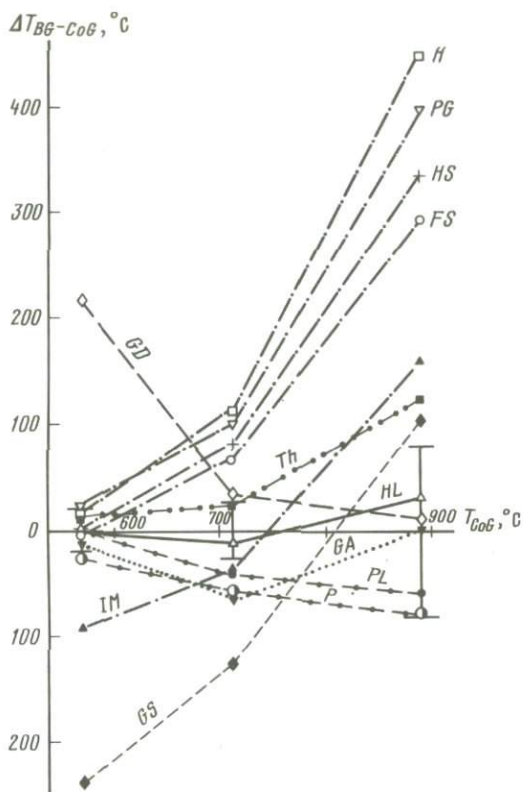


Р и с. 10. Сравнительная оценка показаний биотит-гранатовых геотермометров (*a* – *HL, HS, PG, PL, H, P*; *б* – *Th, GA, FS, GD, GS, JM*) и данных кордиерит-гранатовой геотермометрии

1–4 – диапазоны (среднеквадратичные отклонения) значений $\ln K_{BG}^D$ и температур по *CoG* геотермометру: 1 – [16], 2 – [61], 3 – [43], 4 – [77]; 5 – линейная регрессия $\ln K_{BG}^D = f(T_{CoG})$; остальные условные обозначения см. на рис. 9

венно завышают показания и для природных образцов, и для рассмотренных выше модельных составов. Особенно это ощутимо в области высоких температур (см. табл. 2, рис. 9–11). В несколько меньшей степени систематически завышаются показания также геотермометра *Th*. Учет содержания Al^{VI} и *Ti* в биотитах в среднем сближает оценки по геотермометрам *IM* и *GA* с данными *OpCr* и *CoG* термометрии. Однако дисперсии при этом существенно больше, чем у вариантов *HL* и *PL* (см. табл. 2). Нереально низкие температуры минералообразования для рассматриваемых метаморфических комплексов практически постоянно следуют из показаний геотермометра *GS*.

Интервал температур 400–500°C (см. рис. 9) характеризуется близкими показаниями многих геотермометров (*HL, PL, Th, P, HS, H*), основанных, что необходимо отметить, на различных исходных данных (см. выше). Однако, как показал статистический анализ, для этого температурного диапазона в целом наименее различаются оценки по геотермометрам *HL, PL, HS* и *H* (не более чем на 15–20°). Средние температурные показания этих геотермометров, очевидно, и являются наиболее достоверными, во всяком случае, при не очень высоких содержаниях *Ca* и *Mn* в гранатах (не более 2–4 мас.%), Al^{VI} и *Ti* в биотитах.



Р и с. 11. Сопоставление показаний биотит-гранатовых геотермометров и данных кордиерит-гранатовой термометрии (T_{CoG}) [16, 43, 61, 77]

ΔT_{BG-CoG} — разница показаний BG и CoG геотермометров (показаны интервалы неопределенности оценок CoG термометрии); остальные условные обозначения см. на рис. 9

В настоящее время трудно достаточно уверенно количественно оценить степень влияния всех этих компонентов на биотит-гранатовую термометрию. Экспериментальные данные для такой оценки практически отсутствуют, а попытки теоретических (термодинамических) и эмпирических построений, как было показано выше, весьма противоречивы, а нередко и очевидно неудачны. Естественно, не вызывает сомнений, что примеси дополнительных компонентов должны оказывать заметное влияние на показания BG геотермометра. Однако мы согласны с мнением С.Чипера и Д.Перкинса [30], что пока полностью не будут установлены эффекты этого влияния, геотермометры, основанные на "чистых" (железо-магнезиальных) значениях $\ln K_{BG}^D$, будут давать относительно более точные и согласованные результаты. Нам представляется это тем более оправданным, что эффекты воздействия различных примесей в Bt и Grt на температурные показания BG геотермометра могут иметь различные знаки и в значительной степени компенсировать друг друга. Это, как показано выше, хорошо демонстри-

руется на примере Са и Мп в гранате, с одной стороны, и Al^{VI} и Ti в биотите — с другой. Поэтому можно допускать существенные ошибки, если учитывать, например, только Са [51] или Са и Мп [40, 50, 74] в гранате и не рассматривать Al^{VI} , Ti, а возможно, и другие компоненты в биотите. С учетом изложенного использование биотит-гранатовой термометрии необходимо ограничить разумными концентрациями примесных компонентов в минералах. Трудно в настоящее время уверенно представить эти границы, но содержание Са и Мп в гранате не более 2–4 мас.%, как нам кажется, не должно исказить показания рекомендованных нами геотермометров при допустимых ошибках 20–30°. При больших содержаниях Са и Мп и не очень высокой глиноземистости биотита, вероятно, ближе будут (при $T < 550^\circ C$) усредненные показания геотермометров *HS*, *PG*, *H* и *P*. Однако очевидно, что окончательное решение этих вопросов требует дополнительных, главным образом экспериментальных исследований.

В интервале железистости биотита 0,1–0,6 и температур 400–800°С "чувствительность" *BG* термометров относительно невелика: температурные вариации не превышают 10–25° при изменении железистости минералов на 1 моль. Это позволяет избежать заметных ошибок в температурных оценках за счет аналитических погрешностей. С увеличением (уменьшением) железистости минералов "чувствительность" термометра и соответственно возможные температурные ошибки, естественно, возрастают.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, выполнен критический анализ известных в настоящее время разновидностей двупироксенового, гранат-клинопироксенового, кордиерит-гранатового и биотит-гранатового геотермометров. В основу анализа было положено статистическое сопоставление показаний геотермометров (за исключением биотит-гранатового) с известными экспериментальными данными. Дополнительно использовались также термометрические исследования природных парагенезисов, иногда специально для этого подобранных и проанализированных. В результате получена согласованная система важнейших геотермометров, которая в дальнейшем будет расширяться. Эта система наиболее полно соответствует экспериментальным данным и достаточно логично описывает условия природного минералообразования. Расхождения показаний всех рекомендуемых геотермометров не превышают 20–30° для равновесных (это особенно важно) минеральных ассоциаций. Ниже приведена система согласованных геотермометров и их аналитические зависимости (табл. 3, уравнения (4)–(22), см. Приложение). В настоящей работе не ставилась задача получения каких-либо собственных вариантов геотермометров. Мы полагаем, прежде чем увеличивать и так значительное количество уже имеющихся, необходимо выбрать из них наиболее корректные. И только в случае явной неудачи правомочен был бы вопрос о создании новых вариантов. Такой неудачи не произошло, и предлагаемая система, как нам кажется, обладает еще одним достоинством. Она не является, как нередко, "внутрисамосогласованной" в какой-то од-

Согласованная схема геотермометров

Термометры		Температурный интервал использования, °С
типы	варианты	
<i>OpCp</i>	<i>BM, DL</i>	
	<i>FG-87</i>	
	<i>FG-87</i>	
<i>GC</i>	<i>Pow</i>	
<i>CoG</i>	Средние показания <i>Th, HL, LP, EL</i>	
<i>BG</i>	Средние показания <i>HL, PL</i>	
	Средние показания <i>HL, HS, PL, M</i> (Са в <i>Grt</i> < (2–4) мас.%)	
	Средние показания <i>HS, PG, H, P</i> (Са в <i>Grt</i> > (2–4) мас.%)	

ной системе экспериментальных или термодинамических данных, неточность которых может привести к разрушению всех построений. Предлагаемая система отвечает самым разнообразным методикам построения геологических термометров и отражает усилия и труд многих исследователей. Естественно, как эта система, так и объединенные в ней геотермометры будут в дальнейшем совершенствоваться. Особенно это касается учета дополнительных (по отношению к Fe и Mg) компонентов, более уверенного описания области относительно низких температур, увеличения корректности термометрических данных в области краевых (в частности, магниевых) составов и др. Однако мы полагаем, что каждый вновь созданный геотермометр должен быть уверенно и доказательно лучше предыдущих. В противном случае неограниченное их появление дискредитирует геологическую термометрию.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Символы минералов

Bt – биотит; *Cpx* – клинопироксен; *Crd* – кордиерит; *Grt* – гранат; *Opx* – ортопироксен.

Геотермометры

Двупироксеновые (*OpCp*):

FG – Фонарев, Графчиков: *FG-82* [14], *FG-87* [15];

BM – Bertrand, Mercier [24]; *DL* – Davidson, Lindsley [33].

Гранат-клинопироксеновые (*GC*):

Sl – Славинский [11]; *D* – Dahl [32]; *EG* – Ellis, Green [36];

Gan – Ganguly [38]; *Kr* – Krogh [по 81]; *Kro* – Krogh [63]; *Mer* – Mercier [67]; *MG* – Mori, Green [68]; *MH* – Mysen, Heier [70];

Pow – Powell [75]; *RG* – Raheim, Green [78]; *RRG* – Ryburn, Raheim, Green [79]; *Sax* – Saxena [80]; *W* – Wells [89].

Кордиерит-гранатовые (*CoG*):

LP – Лаврентьева, Перчук [4]; *Cur* – Currie [31]; *El* – Ellis [35];

HL – Holdaway, Lee [53]; *HFG* – Hutcheon, Froese, Gordon [55];

SQ – Shaoyuan, Qinghao [83]; *Th* – Thompson [85]; *W* – Wells [89].

Биотит-гранатовые (*BG*):

GD – Глебовицкий, Другова [3]; *P* – Перчук [8]; *FS* – Ferry, Spear [37];

GS – Ganguly, Saxena [40]; *GA* – Goldman, Albee [41];

HS – Hodges, Spear [50]; *H* – Hoinkes [51]; *HL* – Holdaway, Lee [53];

IM – Indares, Martignole [56]; *PL* – Perchuk, Lavrent'eva [73];

PG – Pigage, Greenwood [74]; *Th* – Thompson [85].

Мольные доли

$$X^{\text{Fe}} = \text{Fe}/(\text{Fe} + \text{Mg})$$

$$X^{\text{Fe}(1)} = \text{Fe}/(\text{Fe} + \text{Mg} + \text{Ca})$$

$$X^{\text{Ca}} = \text{Ca}/(\text{Fe} + \text{Mg} + \text{Ca})$$

$$X^{\text{Ca}(1)} = \text{Ca}/(\text{Fe} + \text{Mg} + \text{Ca} + \text{Mn})$$

$$X^{\text{Mn}} = \text{Mn}/(\text{Fe} + \text{Mg} + \text{Mn})$$

$$X^{\text{Mn}(1)} = \text{Mn}/(\text{Fe} + \text{Mg} + \text{Mn} + \text{Ca})$$

$$X^{\text{Ti}} = \text{Ti}/(\text{Fe} + \text{Mg} + \text{Ti})$$

$$X^{\text{Al}^{\text{VI}}} = \text{Al}^{\text{VI}}/(\text{Fe} + \text{Mg} + \text{Al}^{\text{VI}})$$

$$\text{Fe} = \text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+}$$

T – температура (°C, K)

P – давление (бар)

K^D – константа распределения

R – универсальная газовая постоянная

Система согласованных геотермометров

Двупироксеновый геотермометр [15].

$$T, \text{ } ^\circ\text{C} = 2\gamma \cdot 10^3 / (-\beta + \sqrt{\beta^2 - 4\gamma\alpha}) - 273. \quad (4)$$

А. Выражение, основанное на соотношении железистости сосуществующих *Орх* и *Срх*:

$$\alpha = a_0X + a_1X^2 + a_2X^3 + a_3X^4 - nX_{\text{Opx}}^{\text{Fe}(1)}; \quad (5)$$

$$\beta = b_0X + b_1X^2 + b_2X^3 + b_3X^4; \quad (6)$$

$$\gamma = c_0X + c_1X^2 + c_2X^3 + c_3X^4, \quad (7)$$

где $X = X_{\text{Cpx}}^{\text{Fe}(1)}$; $n = 1 - (0,35 - X)P \cdot 10^{-5}$ – для низкотемпературной части; $n = 1 - (0,5 - X)P \cdot 10^{-5}$ – для высокотемпературной части.

Значения коэффициентов a_i, b_i, c_i даны в табл. 4. При использовании геотермометра проверяются сначала показания его низкотемпературной части (с коэффициентами для 600–850°C), которые и принимаются, если они соответствуют $T < 850^\circ\text{C}$. В противном случае проверяется высоко-

Значения коэффициентов двуиоксенового геотермометра

Коэффициенты	Уравнения (4)–(7) для 600–850°С	Уравнения (4)–(7) для 900–1200°С	Уравнения (4), (8)– (10) для 900–1200°С
a_0	5,6066	-15,9135	0,0435
a_1	13,6767	112,8452	-2,0422
a_2	-23,6366	-232,7006	14,2661
a_3	-60,7866	156,3120	-38,4323
a_4	—	—	34,4206
b_0	-9,9203	44,2986	0,6859
b_1	-25,1949	-313,6564	1,2269
b_2	30,5070	660,4657	-37,7330
b_3	148,9344	-446,5655	119,7173
b_4	—	—	-109,3990
c_0	6,9830	-27,1202	-0,2832
c_1	10,0505	212,7500	0,9887
c_2	-9,1097	-462,5763	27,5921
c_3	-85,1719	316,4015	-97,3991
c_4	—	—	88,8668

температурная часть (с коэффициентами для 900–1200°С) и принимаются значения $T \geq 900^\circ\text{C}$. В интервале 850–900°С лучшие результаты получаются при использовании средних значений, найденных по низко- и высоко-температурной частям геотермометра.

Б. Выражение, основанное на соотношении железистости и кальциевости S_{px} , сосуществующего с O_{px} :

$$\alpha = a_0 + a_1 X + a_2 X^2 + a_3 X^3 + a_4 X^4 - n X_{C_{px}}^{Ca}; \quad (8)$$

$$\beta = b_0 + b_1 X + b_2 X^2 + b_3 X^3 + b_4 X^4; \quad (9)$$

$$\gamma = c_0 + c_1 X + c_2 X^2 + c_3 X^3 + c_4 X^4, \quad (10)$$

где $X = X_{C_{px}}^{Fe(1)}$; $n = 1 - (0,5 - X)P \cdot 1,2 \cdot 10^{-5}$.

Значения коэффициентов a_i , b_i , c_i даны в табл. 4. Поскольку изменение кальциевости S_{px} с температурой ниже 900°С становится незначительным, то данный вариант геотермометра применим лишь в интервале 900–1200°С.

Клинопироксен-гранатовый геотермометр [75].

$$T, ^\circ\text{C} = (2790 + 0,01P + 3140 X_{Grt}^{Ca(1)}) / (1,735 + \ln K^D) - 273, \quad (11)$$

где $K = (\text{Fe}/\text{Mg})^{Grt} / (\text{Fe}/\text{Mg})^{C_{px}}$.

Кордиерит-гранатовый геотермометр.

⁹ В соответствии с [75] и [63] мольная доля Са в Grt рассчитывается в виде $X_{Grt}^{Ca(1)}$. Полученные нами данные для ряда метаморфических комплексов, содержащих высокомарганцевые минералы (> 10–15 мас.% в Grt), позволяют рекомендовать расчет мольной доли Са и виде $X_{Grt}^{Ca} = \text{Ca}/(\text{Fe} + \text{Mg} + \text{Ca})$.

Таблица 5

Системы минералов, используемых для проверки предлагаемой системы геотермометров

Оксиды	<i>Opх</i>	<i>Cpx 1</i>	<i>Cpx 2</i>	<i>Grt 1</i>	<i>Grt 2</i>	<i>Crд</i>	<i>Bt 1</i>	<i>Bt 2</i>
SiO_2	51,5	51,0	51,0	38,1	39,5	50,7	39,0	42,0
Al_2O_3	1,2	2,0	3,0	21,9	23,0	34,1	11,0	12,0
FeO	26,0	9,5	17,0	27,0	25,0	3,2	20,0	7,0
MgO	21,0	13,5	15,0	6,0	12,0	12,0	14,0	23,0
CaO	0,3	24,0	14,0	7,0	0,5	—	—	—
K_2O	—	—	—	—	—	—	10,0	11,0

Таблица 6

Значения температур, полученные по согласованной системе геотермометров для составов минералов из табл. 5

Минеральная пара	$T, ^\circ\text{C}$	Геотермометр
<i>Opх</i> + <i>Cpx 1</i>	655	<i>OpCp</i> , уравнения (4) – (7)
<i>Opх</i> + <i>Cpx 2</i>	1069	То же
<i>Opх</i> + <i>Cpx 2</i>	1082	<i>OpCp</i> , уравнения (4), (8) – (10)
<i>Cpx 1</i> + <i>Grt 1</i>	686	<i>GC</i>
<i>Grt 1</i> + <i>Crд</i>	482	<i>CoG</i>
<i>Grt 1</i> + <i>Bt 1</i>	722	<i>BG-A</i>
<i>Grt 2</i> + <i>Bt 2</i>	534	<i>BG-B</i>
<i>Grt 1</i> + <i>Bt 2</i>	434	<i>BG-B</i>

Используется среднее значение температуры, полученное из вариантов [4, 35, 53, 85]. Уравнения геотермометров:

$$LP [4]: T, ^\circ\text{C} = (3019 + 0,0178P)/(1,287 + \ln K^{D*}) - 273; \quad (12)$$

$$El [35]: T, ^\circ\text{C} = 2879/(1,0 + \ln K^D) - 273; \quad (13)$$

$$HL [53]: T, ^\circ\text{C} = (3095 + 0,0152P)/(1,353 + \ln K^D) - 273; \quad (14)$$

$$Th [85]: T, ^\circ\text{C} = (2725 + 0,0155P)/(0,896 + \ln K^D) - 273, \quad (15)$$

где $K^D = (\text{Fe}/\text{Mg})^{Grt}/(\text{Fe}/\text{Mg})^{Crд}$; $K^{D*} = ((\text{Fe} + \text{Mn})/\text{Mg})^{Grt}/((\text{Fe} + \text{Mn})/\text{Mg})^{Crд}$. При низкой марганцовистости минералов можно использовать выражение, полученное усреднением приведенных выше зависимостей:

$$T, ^\circ\text{C} = (2930 + 0,0162P)/(\ln K + 1,1342), \quad (16)$$

где $K^D = (\text{Fe}/\text{Mg})^{Grt}/(\text{Fe}/\text{Mg})^{Crд}$.

Гранат-биотитовый геотермометр.

А. Для температур более 500°C принимается среднее значение из вариантов *PL* [73] и *HL* [53].

Б. Для температур менее 550°C и содержаний CaO в гранате менее 2–4 вес.% принимается среднее значение из вариантов *PL* [73], [50], *H* [51] и *HL* [53].

В. Для температур менее 550°C и содержаний CaO в гранате более 2–4 вес.% принимается среднее значение из вариантов *P* [8], *HS* [50], *H* [51] и *PG* [74].

$$HL [53]: T, ^\circ C = (3094,8 + 0,0124P)/(1,9776 - \ln K^D) - 273; \quad (17)$$

$$PL [73]: T, ^\circ C = (3873 + 0,0124P)/(2,868 - \ln K^{D*}) - 273; \quad (18)$$

$$HS [50]: T, ^\circ C = (2089 + 0,00956P + 1661X_{Grt}^{Ca(1)})/(0,782 - \ln K^D + 0,755X_{Grt}^{Ca(1)}) - 273; \quad (19)$$

$$H [51]: T, ^\circ C = (2089 + 0,00956P)/(0,782 - \ln K^D - 2,978X_{Grt}^{Ca(1)} + 5,906(X_{Grt}^{Ca(1)})^2) - 273; \quad (20)$$

$$PG [71]: T, ^\circ C = (2089 + 0,00956P + 1586X_{Grt}^{Ca(1)} + 1308X_{Grt}^{Mn(1)})/(0,782 - \ln K^D) - 273; \quad (21)$$

$$P [8]: T, ^\circ C = (3720 + 2871X_{Grt}^{Ca(1)} + (0,012 - 0,01F/(Fe + Mg))P + 1234F/(Fe + Mg))/(2,868 - \ln K^{D*} + 0,625X_{Grt}^{Ca(1)} - 1,63F/(Fe + Mg)) - 273, \quad (22)$$

где $K^D = (Fe/Mg)^{Bt}/(Fe/Mg)^{Grt}$; $K^{D*} = ((Fe + Mn)/Mg)^{Bt}/((Fe + Mn)/Mg)^{Grt}$; *F* – формульное количество фтора в *Bt*.

Чтобы избежать случайных ошибок, в табл. 5 для проверки даны составы минералов, а в табл. 6 – полученные значения температур по предлагаемой согласованной системе геотермометров. Все расчеты проведены при давлении 5000 бар.

ЛИТЕРАТУРА

1. Аранович Л.Я. Биотит-гранатовые равновесия в метapelитах. 1. Термодинамика твердых растворов и минеральных реакций // Очерки физико-химической петрологии. М.: Наука, 1983. Вып. 11. С. 121–136.
2. Аранович Л.Я., Подлесский К.К. Экспериментальное изучение равновесия гранат + силлиманит + кварц = кордиерит // Докл. АН СССР. 1981. Т. 259, № 6. С. 1440–1443.
3. Глебовицкий В.А., Другова Г.М. Границы фаций и субфаций пород, бедных СаО, по данным гранат-биотитовой термо- и барометрии // Проблемы физико-химической петрологии. М.: Наука, 1979. Т. 1. С. 34–46.
4. Лаврентьева И.В., Перчук Л.Л. Кордиерит-гранатовый термометр // Докл. АН СССР. 1981. Т. 259, № 3. С. 697–700.
5. Лаврентьева И.В., Перчук Л.Л. Фазовое соответствие в системе биотит–гранат: Экспериментальные данные // Там же. Т. 260, № 3. С. 731–734.
6. Перчук Л.Л. Равновесия породообразующих минералов. М.: Наука, 1970. 391 с.
7. Перчук Л.Л. Пироксеновый барометр и "пироксеновые геотермы" // Докл. АН СССР. 1977. Т. 233, № 6. С. 1196–1199.
8. Перчук Л.Л. Эволюция метаморфизма // Эксперимент в решении актуальных задач геологии. М.: Наука, 1986. С. 151–174.
9. Перчук Л.Л., Лаврентьева И.В., Аранович Л.Я., Подлесский К.К. Биотит-гранат-кордиеритовые равновесия и эволюция метаморфизма. М.: Наука, 1983. 197 с.
10. Рябчиков И.Д. Двупироксеновая геотермометрия мантийных перцолитов на основе учета избыточных свободных энергий // Изв. АН СССР. Сер. геол. 1983. № 12. С. 18–22.
11. Славинский В.В. Распределение трех компонентов между сосуществующими ми-

- нералами и геотермометрия гранат-двупироксеновых равновесий // Там же. 1980. № 1. С. 72–85.
12. Соляник А.Н., Авченко О.В., Октябрьский Р.А. Условия метаморфизма основных пород Чогарского блока // Тихоокеан. геология. 1987. № 5. С. 109–116.
 13. Соляник А.Н., Коханова В.Г., Сапин В.И., Соляник В.А. Физико-химические условия формирования железо-титановых рудопоявлений Джунджурского и Калдарского анатозитовых массивов // Геология руд. месторождений. 1984. Т. 26, № 4. С. 27–33.
 14. Фонарев В.И., Графчиков А.А. Двупироксеновый геотермометр // Минерал. журн. 1982. № 5. С. 3–12.
 15. Фонарев В.И., Графчиков А.А. Двупироксеновая геотермометрия: (Критический анализ) // Очерки физико-химической петрологии. М.: Наука, 1987. Вып. 14. С. 118–136.
 16. Фонарев В.И., Коншлов А.Н., Графчиков А.А., Авакян К.Х. Геологическая термометрия метаморфических комплексов Центрально-Кольской гранулитогнейсовой области архея // Кристаллическая кора в пространстве и времени: Метаморфические и гидротермальные процессы: Докл. сов. геологов. М.: Наука, 1989. Т. 14.
 17. Akella J., Gamet pyroxene equilibria in the system $\text{CaSiO}_3\text{-MgSiO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ and in a natural mineral mixture // Amer. Miner. 1976. Vol. 61. P. 589–598.
 18. Akella J., Boyd F.R. Partitioning of Ti and Al between pyroxenes, garnet, and oxides // Carnegie Inst. Wash. Yb. 1972. Vol. 71. P. 378–384.
 19. Akella J., Boyd F.R. Effect of pressure on the composition of coexisting pyroxene and garnet in the system $\text{CaSiO}_3\text{-MgSiO}_3\text{-FeSiO}_3\text{-CaAlTi}_2\text{O}_6$ // Ibid. 1973. Vol. 72. P. 523–526.
 20. Akella J., Boyd F.R. Petrogenetic grid for garnet peridotites // Ibid. 1974. Vol. 73. P. 269–273.
 21. Allen J.C., Boettcher A.L. The stability of amphibole in andesite and basalt at high pressures // Amer. Miner. 1983. Vol. 68. P. 307–314.
 22. Allen J.C., Boettcher A.L., Marland G. Amphiboles in andesite and basalt. 1. Stability as a function of $P\text{-}T\text{-}f\text{O}_2$ // Ibid. 1975. Vol. 60. P. 1069–1085.
 23. Banno S., Matsui Y. Eclogite types and partition of Mg, Fe and Mn between clinopyroxene and garnet // Proc. Jap. Acad. 1965. Vol. 41. P. 716–721.
 24. Bertrand P., Mercier J.-C.C. The mutual solubility of coexisting ortho- and clinopyroxene: toward an absolute geothermometer for the natural system? // Earth and Planet. Sci. Lett. 1985. Vol. 76. P. 109–122.
 25. Bhattacharyya P.K., Mukherjee S. Granulites in and around the Bengal anorthosite, eastern India; genesis of coronal garnet, and evolution of the granulite-anorthosite complex // Miner. Mag. 1987. Vol. 124. P. 21–32.
 26. Bohlen S.R., Essene E.J. Evaluation of coexisting garnet-biotite, garnet-clinopyroxene, and other Mg-Fe exchange thermometers in Adirondack granulites // Bull. Geol. Soc. Amer. 1980. Vol. 91. P. 685–719.
 27. Bohlen S.R., Essene E.J., Hoffman K.S. Feldspar and oxide thermometry in the Adirondacks: an update // Ibid. P. 110–113.
 28. Carswell D.A., Gibb F.G.F. Geothermometry of garnet lherzolite nodules with special reference to those from the kimberlites of Northern Lesotho // Contrib. Miner. and Petrol. 1980. Vol. 74. P. 403–416.
 29. Carswell D.A., Gibb F.G.F. Evaluation of mineral thermometers and barometers applicable to garnet lherzolite assemblages // Ibid. 1987. Vol. 95. P. 499–511.
 30. Chipera S.J., Perkins D. Evaluation of biotite-garnet geothermometers: application to the English River subprovince, Ontario // Ibid. 1988. Vol. 98. P. 40–48.
 31. Currie K.L. The reaction $3 \text{ cordierite} = 2 \text{ garnet} + 4 \text{ sillimanite} + 5 \text{ quartz}$ as a geological thermometer in the Opinicon Lake Region, Ontario // Ibid. 1971. Vol. 33. P. 215–226.
 32. Dahl P.S. The thermal-compositional dependence of $\text{Fe}^{2+}\text{-Mg}$ distributions between coexisting garnet and pyroxene: applications to geothermometry // Amer. Miner. 1980. Vol. 65. P. 854–866.
 33. Davidson P.M., Lindsley D.H. Thermodynamic analysis of quadrilateral pyroxenes. Pt 2. Model calibration from experiments and applications to geothermometry // Contrib. Miner. and Petrol. 1985. Vol. 91. P. 390–404.
 34. Edgar A.D., Condliffe E., Barnett R.L., Shirman R.J. An experimental study of an oli-

- vine ugandite magma and mechanisms for the formation of its K-enriched derivatives // *J. Petrol.* 1980. Vol. 21. P. 475–497.
35. *Ellis D.J.* Garnet-liquid Fe²⁺-Mg equilibria and implications for the beginning of melting in the crust and subduction zones // *Amer. J. Sci.* 1986. Vol. 286. P. 765–791.
 36. *Ellis D.J., Green D.H.* An experimental study of the effect of Ca upon garnet-clinopyroxene Fe-Mg exchange equilibria // *Contrib. Miner. and Petrol.* 1979. Vol. 71. P. 13–22.
 37. *Ferry J.M., Spear F.S.* Experimental calibration of the partitioning of Fe and Me between biotite and garnet // *Ibid.* 1978. Vol. 66. P. 117.
 38. *Ganguly J.* Garnet and clinopyroxene solid solutions, and geothermometry based on Fe-Mg distribution coefficient // *Geochim. et cosmochim. acta.* 1979. Vol. 43. P. 1021–1029.
 39. *Ganguly J., Saxena S.K.* Mixing properties of aluminosilicate garnets: constraints from natural and experimental data, and applications to geothermo-barometry // *Amer. Miner.* 1984. Vol. 69. P. 88–97.
 40. *Ganguly J., Saxena S.K.* Mixing properties of aluminosilicate garnets: constraints from natural and experimental data, and applications to geothermo-barometry: Clarifications // *Ibid.* 1985. Vol. 70. P. 1320.
 41. *Goldman D.S., Albee A.L.* Correlation of Mg/Fe partitioning between garnet and biotite with ¹⁸O/¹⁶O partitioning between quartz and magnetite // *Amer. J. Sci.* 1977. Vol. 277. P. 750–767.
 42. *Hansen E.C., Newton R.C., Janardhan A.S.* Pressures, temperatures and metamorphic fluids across and unbroken amphibolite facies to granulite facies transition in Southern Karnataka, India // *Archaeo geochemistry. B.; Heidelberg: Springer,* 1984. P. 161–181.
 43. *Harris N.B.W., Jayaram S.* Metamorphism of cordierite gneisses from the Bangalore region of the Indian Archean // *Lithos.* 1982. Vol. 15. P. 89–98.
 44. *Harris N.B.W., Holt R.W., Drury S.A.* Geobarometry, geothermometry, and late archaean geotherms from the granulite facies terrain of South India // *J. Geol.* 1982. Vol. 90. P. 509–527.
 45. *Henry D.J., Medaris L.C.* Application of pyroxene and olivine-spinel geothermometers to the alpine peridotites in Southwestern Oregon // *Geol. Soc. Amer. Abstr. with Program.* 1976. Vol. 8. P. 913–914.
 46. *Hensen B.J.* Pyroxenes and garnets as geothermometers and barometers // *Carnegie Inst. Wash. Yb.* 1973. Vol. 72. P. 527–534.
 47. *Hensen B.J.* Cordierite-garnet bearing assemblages as geothermometers and barometers in granulite facies Terranes // *Tectonophysics.* 1977. Vol. 43. P. 73–88.
 48. *Hensen B.J., Green D.H.* Experimental study of the stability of cordierite and garnet in pelitic compositions at high pressures and temperatures. 1. Compositions with excess aluminosilicate // *Contrib. Miner. and Petrol.* 1971. Vol. 33. P. 309–330.
 49. *Hensen B.J., Green D.H.* Experimental study of the stability of cordierite and garnet in pelitic compositions at high pressures and temperatures. 2. Compositions with out excess aluminosilicate // *Ibid.* 1972. Vol. 35. P. 331–354.
 50. *Hodges K.V., Spear F.S.* Geothermometry, geobarometry and the Al₂SiO₅ triple point at Mt. Moosilauke, New Hampshire // *Amer. Miner.* 1982. Vol. 67. P. 1118–1134.
 51. *Hoinkes G.* Effect of grossular-content in garnet on the partitioning of Fe and Mg between garnet and biotite // *Contrib. Miner. and Petrol.* 1986. Vol. 92. P. 393–399.
 52. *Holdaway M.J.* Mutual compatibility relations of the Fe²⁺-Mg-Al silicates at 800°C and 3 kb // *Amer. J. Sci.* 1976. Vol. 276. P. 285–308.
 53. *Holdaway M.J., Lee S.M.* Fe-Mg cordierite stability in high-grade pelitic rocks based on experimental, theoretical, and natural observations // *Contrib. Miner. and Petrol.* 1977. Vol. 63. P. 175–198.
 54. *Hormann P.K., Raith M., Raase P.* et al. The granulite complex of Finnish Lapland: petrology and metamorphic conditions in the Ivalojoiki-Inarijärvi area // *Bull. Geol. Surv. Finl.* 1980. N 308. P. 1–100.
 55. *Hutcheon I., Froese E., Gordon T.M.* The assemblages quartz–sillimanite–garnet–cordierite as an indicator of metamorphic conditions in the Daly Bay Complex, N.W.T. // *Contrib. Miner. and Petrol.* 1974. Vol. 44. P. 29–34.
 56. *Indares A., Martignole J.* Biotite-garnet geothermometry in granulite facies: the influence of Ti and Al in biotite // *Amer. Miner.* 1985. Vol. 70. P. 272–278.
 57. *Irving A.J.* Geochemical and high pressure experimental studies of garnet pyroxenite and

- pyroxene granulite xenoliths from the Delegate Basaltic Pipes, Australia // *J. Petrol.* 1974. Vol. 15. P. 1–40.
58. *Janardhan A.S., Newton R.C., Hansen E.C.* The transformation of amphibolite facies gneiss to charnokite in Southern Karnataka and Northern Tamil Nadu, India // *Contrib. Miner. and Petrol.* 1982. Vol. 79. P. 130–149.
 59. *Johnson A., Bohlen S.R., Essene E.J.* An evaluation of garnet-clinopyroxene geothermometry in granulites // *Ibid.* 1983. Vol. 84. P. 191–198.
 60. *Johnston A.D.* Anhydrous P - T phase relations of near-primary high-alumina basalt from the South Sandwich Islands // Implications of the origin of island arcs and tonalite-trondhjemite series rocks // *Ibid.* 1986. Vol. 92. P. 368–382.
 61. *Kays M.A., Medaris L.G.* Petrology of the Hara Lake paragneisses, Northeastern Saskatchewan, Canada // *Ibid.* 1976. Vol. 59. P. 141–159.
 62. *Kretz R.* Transfer and exchange equilibria in a portion of the pyroxene quadrilateral as deduced from natural and experimental data // *Geochim. et cosmochim. acta.* 1982. Vol. 46. P. 411–421.
 63. *Krogh E.J.* The garnet-clinopyroxene Fe-Mg geothermometer – a reinterpretation of existing experimental data // *Contrib. Miner. and Petrol.* 1988. Vol. 99. P. 44–48.
 64. *Kushiro J., Shimizu N., Nakamura Y.* Compositions of coexisting liquid and solid phases formed upon melting of natural garnet and spinel lherzolites at high pressures: a preliminary report // *Earth and Planet. Sci. Lett.* 1972. Vol. 14. P. 19–25.
 65. *Lamb R.C., Smalley P.C., Field D.* P - T conditions for the Arendal granulites, southern Norway: implications for the roles of P , T and CO_2 in deep orustal LILE-depletion // *J. Metamorphic Geol.* 1986. Vol. 4. P. 143–160.
 66. *Lindsley D.H.* Pyroxene thermometry // *Amer. Miner.* 1984. Vol. 68. P. 477–493.
 67. *Mercier J.-C.C.* Single-pyroxene thermobarometry // *Tectonophysics.* 1980. Vol. 70. P. 1–37.
 68. *Mori T., Green D.H.* Laboratory duplication of phase equilibria observed in natural garnet lherzolites // *J. Geol.* 1978. Vol. 86. P. 83–97.
 69. *Motoyoshi Y., Shiraishi K.* Petrography and geothermometry-geobarometry of Botannuten, East Antarctica // *Mem. Nat. Inst. Polar Res.* 1985. N 37. P. 127–146.
 70. *Mysen B.O., Heier K.S.* Petrogenesis of eclogites in high grade metamorphic gneisses, exemplified by the hareidland eclogite, Western Norway // *Contrib. Miner. and Petrol.* 1972. Vol. 36. P. 73–94.
 71. *Newton R.C., Charlu T.V., Kleppa O.J.* Thermochemistry of high pressure garnets and clinopyroxenes in the system $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ // *Geochim. et cosmochim. acta.* 1977. Vol. 41. P. 369–377.
 72. *Nickel K.G.* Petrogenesis of garnet and spinel peridotites: PhD. Thesis. Tasmania, 1983.
 73. *Perchuk L.L., Lavrent'eva I.V.* Experimental investigation of exchange equilibria in the system cordierite-garnet-biotite // *Adv. Phys. Geochem.* 1983. Vol. 3. P. 199–239.
 74. *Pigage L.C., Greenwood H.J.* Internally consistent estimates of pressure and temperature: the staurolite problem // *Amer. J. Sci.* 1982. Vol. 282. P. 943–969.
 75. *Powell R.* Regression diagnostics and robust regression in geothermometer/geobarometer calibration: the garnet clinopyroxene geothermometer revisited // *J. Metamorphic Geol.* 1985. Vol. 3. P. 231–243.
 76. *Pride C., Muecke G.K.* Rare earth element distributions among coexisting granulite facies minerals, Scourian Complex, NW Scotland // *Contrib. Miner. and Petrol.* 1981. Vol. 76. P. 463–471.
 77. *Qinghao F., Shaoyuan H.* Application of cordierite-garnet geothermo-barometer to Darongshan S-type granite // *Crust signif. granit. gneiss. lithosph.* 1985. P. 463–478.
 78. *Raheim A., Green D.H.* Experimental determination of the temperature and pressure dependence of the Fe-Mg partition coefficient for coexisting garnet and clinopyroxene // *Contrib. Miner. and Petrol.* 1974. Vol. 48. P. 179–203.
 79. *Ryburn J., Raheim A., Green D.H.* Determination of the P , T paths of natural eclogites during metamorphism – record of subduction // *Lithos.* 1975. Vol. 9. P. 161–164.
 80. *Saxena S.K.* Garnet-clinopyroxene geothermometer // *Contrib. Miner. and Petrol.* 1979. Vol. 70. P. 229–235.
 81. *Schliestedt M.* Eclogite-blueschist relationships as evidenced by mineral equilibria in the high-pressure metabasic rocks of Sifnos (Cycladic Islands), Greece // *J. Petrol.* 1986. Vol. 27. P. 1437–1459.

82. Sekine T., Wyllie P.Y. The system granite-peridotite-H₂O at 30 kbar with applications to hybridization in subduction zone magmatism // *Contrib. Miner. and Petrol.* 1982. Vol. 81. P. 190–202.
83. Shaoyuan H., Qinghao F. Discussion on the Cd-Ga geothermo-barometer // *J. Guilin College Geol.* 1984. Vol. 2. P. 19–29.
84. Suzuki M. Short note on ultramafic granulites in the Ongul islands area, East Antarctica // *Mem. Nat. Polar Res. Spec. Iss.* 1986. Vol. 43. P. 85–100.
85. Thompson A.B. Mineral reactions in pelitic rocks. 2. Calculation of some *P-T-X* (Fe-Mg) phase relations // *Amer. J. Sci.* 1976. Vol. 276. P. 425–454.
86. Thompson R.N. Melting behavior of two Snake River lavas at pressure up to 35 kb // *Carnegie Inst. Wash. Yb.* 1972. Vol. 71. P. 406–410.
87. Turnock A.C., Lindsley D.H. Experimental determination of pyroxene solvi for ≤ 1 kbar at 900 and 1000°C // *Canad. Miner.* 1981. Vol. 19. P. 255–267.
88. Wells P.R.A. Pyroxene thermometry in simple and complex systems // *Contrib. Miner. and Petrol.* 1977. Vol. 62. P. 129–139.
89. Wells P.R.A. Chemical and thermal evolution of Archaean Sialic crust, Southern West Greenland // *J. Petrol.* 1979. Vol. 20. P. 187–226.
90. Wood B.J. The partitioning of iron and magnesium between garnet and clinopyroxene // *Carnegie Inst. Wash. Yb.* 1976. Vol. 75. P. 571–574.
91. Wood B.J., Banno S. Garnet-orthopyroxene and orthopyroxene-clinopyroxene relationships in simple and complex systems // *Contrib. Miner. and Petrol.* 1973. Vol. 42. P. 109–124.

УДК 549.01:549.616

Н.Н. Перцев

ПАРАГЕНЕЗИСЫ МИНЕРАЛОВ ГУМИТОВОГО РЯДА С ОЛИВИНОМ

Гомологический ряд минералов, представляющий соединения разных количеств форстеритовых групп с Mg (F, OH)₂ с общей формулой $n\text{Mg}_2\text{SiO}_4 \cdot \text{Mg}(\text{F}, \text{OH})_2$, где *n* измеряется целыми числами от 1 до 4 (соответственно: норбергит, хондродит, гумит и клиногумит), встречается в природе преимущественно в магнезиальных скарнах, а также в карбонатитах и подвергшихся изменениям гипербазитах. Это сравнительно высокотемпературные минералы, образующиеся в природе, по-видимому, выше 300°C. Достаточно типично их развитие по форстериту (оливину) магнезиальных скарнов или гипербазитов в постамагматических условиях при воздействии фтороносных растворов. В постамагматическом скарнообразовании эти минералы могут образоваться и непосредственно по доломиту (или магнезиту) при привносе кремнекислоты [5, 6, 8]. Не представляют большой редкости и случаи развития гумитовых минералов по серпентину [3]. По химизму гомологического ряда форстерит–норбергит легко видеть, что каждый промежуточный член этого ряда может быть получен простым сложением двух смежных с ним членов: клиногумит $[4\text{Mg}_2\text{SiO}_4 \cdot \text{Mg}(\text{F}, \text{OH})_2] = \text{форстерит} [\text{Mg}_2\text{SiO}_4] + \text{гумит} [3\text{Mg}_2\text{SiO}_4 \cdot \text{Mg}(\text{F}, \text{OH})_2]$; гумит = клиногумит + хондродит и т.д.

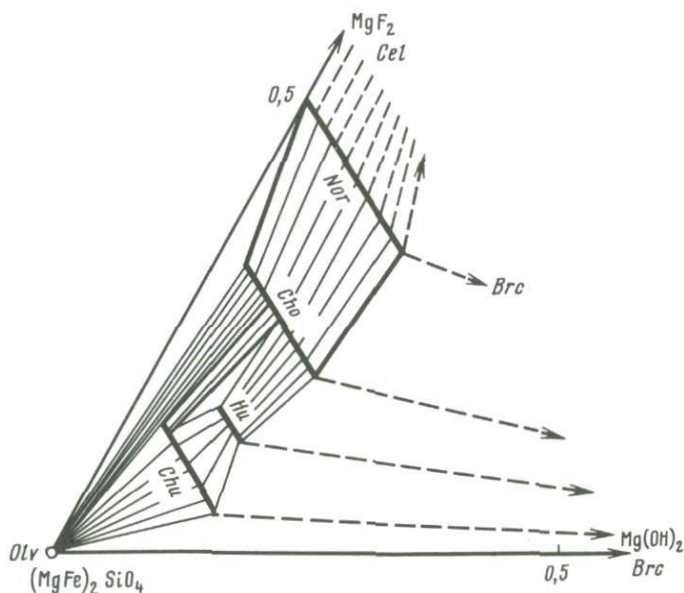
Казалось бы, что равновесно сосуществовать между собой могут только

два смежных минерала из этого ряда. Однако природные парагенезисы говорят об иных отношениях. Кроме таких "правильных" парагенезисов, часто встречаются и "аномальные", например оливин + хондродит, клиногумит + хондродит. Более того, встречается и тройной парагенезис оливин + клиногумит + хондродит, который трудно понять без углубленного исследования влияния примесных компонентов и изоморфизма на стабильность членов этого ряда.

Рассмотрим некоторые из природных закономерностей, относящихся к этим минералам. Экспериментально синтезированы чисто фтористые члены гумитовой группы, а также по крайней мере два чисто гидроксильных минерала — клиногумит и хондродит [10]. Однако только некоторые норбергиты близки к чисто фтористым членам, тогда как остальные минералы практически всегда имеют промежуточный состав. Чисто гидроксильные хондродит и клиногумит встречены только в случае высокого содержания титана — более 2,5 мас. % TiO_2 [10]. Высокотитанистые минералы серии рассмотрены ниже.

Вероятно, в обычных природных условиях существования гумитовых минералов появление чисто гидроксильных малотитанистых членов ряда весьма проблематично. Наличие парагенезисов форстерита с периклазом и бруситом и клиногумита с бруситом свидетельствует о том, что для образования гидроксильных минералов гумитового ряда требуются весьма специфические условия, не характерные для обычных природных процессов. При статистической обработке анализов гумитовых минералов все же бросается в глаза увеличение фтористости $F/(F + OH)$ в беститановых клиногумитах [1].

Попытка привлечь новые анализы [10] к определению "полей фтористости" гумитовых минералов существенно не изменяет этой эмпирической закономерности. Используя данные [4, 10], мы получили, что значения фтористости норбергита колеблются от 0,67 до 1, среднее 0,87 ($n = 9$); хондродита — от 0,50 до 0,94, среднее 0,70 ($n = 38$); гумита — от 0,49 до 0,69, среднее 0,57 ($n = 16$); клиногумита — от 0,25 до 0,82, среднее 0,53 ($n = 12$). Высокотитанистые в расчет не принимались. При четком различии средних величин фтористости существуют заметные перекрытия. Особенно широкий интервал фтористости имеет клиногумит, который встречается в природе чаще других гумитовых минералов. Фазовая диаграмма (рис. 1) в координатах $(Mg, Fe)_2SiO_4 - MgF_2 - Mg(OH)_2$ с учетом пределов фтористости удивительно хорошо отражает закономерности природных парагенезисов: отсутствие ассоциации оливина с гумитом, существование парагенезисов хондродит—оливин, хондродит—клиногумит и клиногумит—брусит. Из диаграммы следует вероятность парагенезисов оливин—норбергит, норбергит—селлаит и хондродит—брусит. Вероятным представляется также парагенезис гумит—брусит, хотя имеется и альтернативная возможность — парагенезис клиногумита с хондродитом в наиболее гидроксильных составах этих минералов. Какой из этих двух парагенезисов стабилен в природных условиях, пока не ясно, но поскольку имеется интервал стабильности хондродит—клиногумит во фтористой области составов, в гидроксильной области кажется более предпочтительным парагенезис брусита с гумитом.



Р и с. 1. Фрагмент схематической фазовой диаграммы для оливинов и беститановых гумитовых минералов в системе оливин–селлаит–брусит. Интервалы стабильности гумитовых минералов взяты по имеющимся анализам природного материала

Brc – брусит; *Cel* – селлаит; *Cho* – хондродит; *Chu* – клиногумит; *Hu* – гумит; *Nor* – норбергит; *Olv* – оливин

При изучении сосуществующих оливинов и гумитовых минералов в скарново-железородном месторождении Таежное [3] бросается в глаза разница в железистости сосуществующих ортосиликатов магния. В таблице приведены микронзондовые анализы таких пар минералов. К сожалению, их фтористость не была определена, и поэтому трудно провести какие-либо корреляции между фтористостью и железистостью. Однако совершенно очевидно, что в сосуществующих парах железистости минералов $[\text{FeO}/(\text{FeO} + \text{MgO})]$ имеют заметные различия, уменьшаясь в ряду от оливина к норбергиту. Если обратиться к справочной литературе [4, 10], то легко видеть, что эта закономерность сохраняется и в случайных (непарных) группах индивидуальных анализов. Так, максимальная железистость норбергитов достигает 0,021, хондродитов – 0,096, гумитов – 0,110, клиногумитов – 0,161.

Можно предполагать, что одной из причин "скачкообразного" изменения железистости в гумитовых минералах является разное содержание группы $\text{Mg}(\text{F}, \text{OH})_2$, в которую железо не входит. Однако эффект этот более значителен и вызывается, по-видимому, и другими кристаллохимическими особенностями распределения Fe по разным позициям в оливинах и разных гумитовых минералах [9].

Какой-либо заметной зависимости между фтористостью и железистостью гумитовых минералов пока не обнаружено. Однако, по-видимому, есть зависимость между железистостью оливина (содержанием файлитового ми-

Результаты микроспектральных анализов (в мас.%) сосуществующих оливинов и минералов гумитовой группы [3], Таежное месторождение (Центральный Алдан)

Компоненты	1	2	3	4	5	6	7
SiO ₂	39,4	34,0	41,01	37,34	35,0	37,4	31,97
TiO ₂	Нет	Нет	Нет	Нет	Нет	Нет	0,02
FeO _{общ}	13,3	0,4	9,11	8,33	6,4	7,8	0,9
MnO	0,3	0,3	0,24	0,22	0,2	0,21	0,11
MgO	47,4	56,6	49,16	49,27	50,79	50,36	56,66
CaO	0,04	Нет	Нет	Нет	Нет	Нет	Нет
Сумма	100,74	91,3	99,52	95,16	92,39	95,63	88,77
FeO/(FeO + MgO), мол.%	13,5	0,4	9,2	8,4	6,5	7,8	0,9

1, 2 — оливин и хондрит в каймах вокруг оливина в магнетитовой руде, обр. III-37; 3—5 — соответственно оливин, каймы клиногумита вокруг него, гумит в каймах вокруг клиногумита, обр. 312/38; 6, 7 — соответственно клиногумит и хондрит, обр. III-18^б.

нала) и фтористостью сосуществующих гумитовых минералов. Так, форстериты и оливины с железистостью до 16% могут сосуществовать с клиногумитами. С хондритами стабильны более железистые оливины от 10—12 до, вероятно, около 20%, что находится в полном согласии с большей фтористостью хондритов. Видимо, можно предсказать еще большую железистость оливина в ассоциации с норбергитом.

Связь железистости оливинов со фтористостью флюидов, очевидно, заключена в повышении кислотности более фтористых флюидов, что сопровождается относительным увеличением активности закиси железа в сравнении с магнием при прочих равных условиях. Коэффициенты распределения железа в клиногумит-оливиновой и хондрит-оливиновой парах различны. В последней железо входит в состав оливина еще более предпочтительней (см. таблицу). Следует отметить также, что в ассоциации с гумитовыми минералами присутствуют все же довольно магниезальные оливины. Вряд ли можно ожидать стабильных парагенезисов оливина с железистостью более 25% даже с норбергитом.

В отличие от оливинов гумитовые минералы нередко содержат повышенные количества титана, который изоморфно входит в группу Mg (F, OH)₂. До половины всей этой группы может быть замещено TiO₂ [10]. Общая формула ряда, следовательно, выражается $n(\text{Mg, Fe})_2\text{SiO}_4(\text{Mg, Ti}) \cdot (\text{F, OH, O})_2$. Кристаллохимическая закономерность такова, что высокотитанистые гумитовые минералы с мольным отношением Ti к Mg в селлаитовой группе между 0,25 и 0,5 практически не содержат фтора и являются чисто или почти чисто гидроксильными [10]. Сравнение содержания титана в сосуществующих титанистом клиногумите и хондрите показывает, что хондрит в 2 раза богаче титаном [10]. Известен также высокотитанистый гумит, однако коэффициенты распределения TiO₂ между ним и клиногумитом и хондритом пока не изучены. Титанистые клиногумит и хондро-

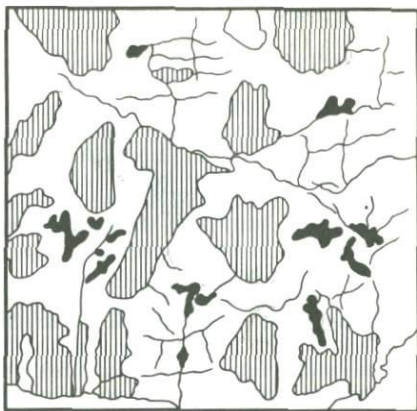
дит бурой окраски под микроскопом сильно плеохроируют: от ярко-желтого до оранжевого по Np и от бледно-желтого до бесцветного по Ng . По этому признаку они отличаются от практически бесцветных (под микроскопом) или очень светло-желтых (по Np) малотитанистых клиногумитов и хондродитов. При этом в кальцифирах нередко наблюдается сосуществование титанклиногумита с малотитанистым клиногумитом. Эти две разновидности слагают самостоятельные зерна или отдельные участки, пятна один в другом с резкими цветовыми границами и резким, но небольшим изменением угла погасания. Все это наводит на мысль о существовании разрыва смесимости в изоморфном ряду клиногумит—титанклиногумит при температурах постмагматического скарнообразования (400—650°С). Вопрос, однако, требует дополнительного изучения в отношении как клиногумитов, так и хондродитов. Сегодня требуются не просто анализы гумитовых минералов, а сосуществующих их пар и триад, что пока затруднительно при использовании микросонда из-за необходимости учета содержания фтора.

Титанистые гумитовые минералы более характерны для контактовых метасоматитов, связанных с основными породами (богатыми титаном), а также карбонатитов и кимберлитов. В то же время в обычных магнезиальных скарнах в контактах доломитов (магнезитов) с гранитоидами они встречаются редко и только в тех случаях, когда карбонатные породы загрязнены титановыми минералами [7, 8], поскольку окись титана в скарновом процессе является одним из наиболее инертных, слабоперемещаемых компонентов. Очевидно, максимальная титанистость клиногумита (или другого гумитового минерала) зависит не только от химической активности TiO_2 , но и от активности F_2 во флюиде (обратная зависимость, так как титанклиногумит и титанхондродит не содержат фтора) и, вероятно, от температуры. Должна воздействовать также активность MgO , поскольку в титанклиногумитах содержание MgO меньше, чем в беститановых разностях.

Таким образом, максимальная титанистость гумитовых минералов при одинаковых температуре, фтористости и магнезиальности флюидов достигается в ассоциации с рутилом (химическая активность $TiO_2 = 1$). В ассоциации с другими титановыми минералами титанистость гумитовых минералов ниже. Интересно, что единственная проанализированная пара сосуществующих титанхондродита и титанклиногумита не обнаруживает различий в железистости [10].

Примечательно, что в процессе эволюции скарнового минералообразования химическая активность TiO_2 может варьировать в зависимости от формирования тех или иных минералов титана при сохранении содержания TiO_2 в соответствующих метасоматических зонах. Это приводит к перераспределению титана между гумитовыми минералами и другими носителями титана. Так, например, в существенно титанклиногумитовой породе (с кальцитом и шпинелью) в Ахматовской копи на Урале происходит образование перовскита за счет титана клиногумита. Зерна возникшего в клиногумите перовскита окаймляются пятнами бесцветного (малотитанистого) клиногумита. Эти пятна имеют резкие по окраске и углам погасания контуры в желтом (по Np) титанклиногумите (рис. 2). В данном случае формирование перовскита по титанклиногумиту могло быть вызвано

Р и с. 2. Микроразрисовка соотношений реликтов титанклиногумита (заштриховано) с бесцветным клиногумитом, содержащим темные неправильные мелкие выделения перовскита. Ахматовская копь, Увел. 30



повышением химической активности CaO (что в ассоциации с кальцитом равносильно понижению фугитивности CO_2), а также повышением фтористости, магнезиальности и изменением температуры. Подобное "обесцвечивание" титанклиногумитов наблюдается при образовании в скарнах и кальцифирах варвикита (титаноборат магния и железа). Видимо, такие же соотношения могут наблюдаться при образовании минералов серии гейкит-ильменит.

Рассмотренные природные парагенетические соотношения в минералах гумитовой группы и оливине показывают, что их минеральные ассоциации контролируются как фтористостью флюидов и их магнезиальностью, так и химической активностью закисного железа и окиси титана. При обычном инертном поведении кремнезема и магнезии в зоне кальцифиров максимальное совместное сосуществующее количество минералов гомологического ряда оливин—норбергит может достигать двух. При наличии заметных количеств титана оно поднимается до трех. Сосуществование трех минералов этого ряда в беститановых составах (как это изредка наблюдается в природе) может быть вызвано только инертным поведением FeO . Инертное поведение F_2 , по-видимому, исключается, поскольку гумитовые минералы имеют широкие перекрывающиеся интервалы фтористости их составов (см. рис. 1). Можно предполагать, что влияние температуры сказывается на величине вероятного интервала несмесимости по содержанию титана. Влияние давления на состав и парагенезисы гумитовых минералов, по-видимому, невелико. Однако в условиях малых глубин и соответственно низкой фугитивности CO_2 [2, 5] максимальная титанистость гумитовых минералов в обычной ассоциации с кальцитом не может быть достигнута из-за нестабильности рутила.

Для выполнения детального парагенетического анализа интереснейшего гомологического ряда оливин—норбергит необходимы как новые экспериментальные работы, так и современные микроанализы с учетом содержания фтора для пар и триад этих минералов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Воробьев Ю.К. Некоторые особенности изоморфизма и генезиса минералов группы гумита // Тр. Минерал. музея АН СССР. 1966. Вып. 17. С. 26–37.
2. Коржинский Д.С. Факторы минеральных равновесий и минералогические фации глубинности. М.: Изд-во АН СССР. 1940. 92 с.
3. Кулаковский А.Л., Перцев Н.Н. Регенерация ортосиликатов магния и некоторые аспекты генезиса богатых железных руд Таежного месторождения (Центральный Алдан) // Геология руд, месторождений. 1986. № 2. С. 36–46.
4. Минералы. М.: Наука, 1972. Т. 3, вып. 1. 883 с.
5. Перцев Н.Н. Высокотемпературный метаморфизм и метасоматизм карбонатных пород. М.: Недра, 1977. 256 с.
6. Перцев Н.Н. Магнезиальные скарны постмагматического этапа // Проблемы физико-химической петрологии. М.: Наука, 1979. Т. 2. С. 200–213.
7. Перцев Н.Н. Десиликация при контактово-метасоматических процессах // Очерки физико-химической петрологии. М.: Наука, 1987. Вып. 14. С. 192–196.
8. Перцев Н.Н., Зиновьева Н.Г. Постмагматическое скарнообразование в магнезиальной брекчии Яхтона (Узбекская ССР) // Изв. АН СССР. Сер. геол. 1984, № 3. С. 66–78.
9. Gieré R. Titanian clinohumite and geikielite in marbles from the Bergell contact aureole // Contrib. Miner. and Petrol. 1987. Vol. 96. P. 496–502.
10. Ribbe P.H. The humite series and Mn-analogs orthosilicates // Rev. Miner. 1982. Vol. 5. P. 231–274.

УДК 552.18 + 550.89

И.П. Иванов

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ МИНЕРАЛЬНЫХ ПАРАГЕНЕЗИСОВ ГИДРОТЕРМАЛЬНО-ИЗМЕНЕННЫХ ГРАНИТОИДОВ И ПРОПИЛИТОВ

Традиционный петрологический подход не позволяет оценить с исчерпывающей полнотой физико-химические параметры, контролирующие процессы образования зональных метасоматитов.

Д.С. Коржинский [6] особо отметил, что возникают серьезные затруднения при решении "обратной" задачи, когда необходимо выявить факторы состояния (из наблюдаемых природных минеральных ассоциаций в конкретных образцах пород) при выделении минеральных фаций, парагенезисы которых формировались в достаточно близких внешних условиях. Хорошо известно, что в составе одной и той же породы могут находиться минералы разных поколений ее формирования. В породе одновременно находятся парагенные, реликтовые и гистерогенные (наложенные) минералы, которые образовались в эволюционном ходе единого процесса. Кроме того, могут присутствовать наложения совершенно разновременных процессов. Поэтому Д.С. Коржинский подчеркивает, что выделение минеральных фаций должно быть основано на специальных геологических исследованиях разновременных процессов минералообразования. При выде-

лении конкретной фации необходимо абстрагироваться от реликтовых и гистерогенных минералов.

Для правильного понимания исследуемой фации важно изучить возможно большее количество наиболее разнообразных парагенезисов. Особенно ценны образцы с наибольшим количеством минералов, допускаемым условиями фации. Важную информацию дает изучение состава и свойств минералов. При решении обратной задачи большие затруднения возникают в разделении компонентов, слагающих минералы, на инертные – виртуальные, избыточные, изоморфные – и вполне подвижные компоненты и др.

Совершенно очевидно, что исчерпывающее исследование физико-химических условий образования гидротермально-измененных пород, как и других эндогенных пород и руд, можно провести только методами термодинамического, кинетического и динамического моделирования. Пока лишь термодинамический метод, опирающийся на принцип локальных равновесий, позволяет решить эту проблему в первом приближении, остальные два метода находятся в стадии разработки.

В этом направлении В.А. Жариковым и Г.П. Зарайским с сотрудниками [2, 3] уже длительное время проводятся эксперименты по моделированию диффузионной зональности кислотных и других метасоматитов. Результаты их экспериментов подтвердили теорию метасоматической зональности Д.С. Коржинского. Системными экспериментами установлено зональное замещение исходных пород, единовременное образование всех зон в колонках с последующим их разрастанием, определены параметры ряда метасоматических формаций и др. В последние годы Г.П. Зарайским и В.Н. Балашовым проводятся весьма перспективные теоретические разработки и моделирующие эксперименты по кинетике процессов метасоматического замещения с участием теплопереноса.

М.В. Борисов [1] проводит машинное моделирование зональности в сложных минеральных системах с участием водно-солевых растворов на основе регулирования отношения массы породы к массе воды. В [1] предпринята попытка моделирования минералообразования современных подводных гидротерм (на дне океана), исследована зональность в аргиллитах и др.

Наш подход отличается тем, что термодинамическое моделирование физико-химических условий образования зональных околорудных изменений осуществляется на основе локально-равновесных открытых систем с вполне подвижными компонентами Д.С. Коржинского (ОС с ВПК), которые удовлетворительно описывают минеральные парагенезисы как исходных систем, так и продуктов их зонального изменения [4].

Метод исследования выбранной модельной ОС с ВПК включает следующие процедуры.

1. Топологический анализ исходной "метаморфической" многокомпонентной системы с выделением стабильных минеральных ассоциаций (парагенезисов) и граничных реакций между ними; построение фациальных диаграмм на плоскости, наглядно отображающих зависимость этих парагенезисов от внешних условий.

2. Машинные расчеты полученных фациальных диаграмм в заданных интервалах T , P , f_{O_2} (f_{H_2}), рН с оценкой состава и концентрации модель-

ных растворов, равновесных с выявленными минеральными парагенезисами.

3. Экспериментальная оценка опорных граничных моновариантных реакций; уточнение и корректировка фациальных диаграмм; уточнение термодинамических констант веществ (минералов и частиц в растворе).

Рассмотрим приложение развиваемого нами метода термодинамического моделирования минеральных парагенезисов применительно к гидротермально-измененным гранитоидам и пропилитам, имеющим площадное распространение в пределах массивов изверженных пород и вдоль крупных разломов. Модельная система $\text{Na-K-Mg-Ca-Fe-Al-Si}$ -водно-солевой раствор включает следующие твердые фазы (минералы): кварц (*Кв*), магнетит (*Мг*), гематит (*Гем*), кальцит (*Ка*), мусковит (серицит) (*Мс*, *Сер*), альбит (*Аб*), калиевый полевой шпат (*КШШ*), хлорит (*Хл*), актинолит (*Акт*), эпидот (*Эп*) и биотит (*Би*). Представленный набор минералов полностью охватывает парагенезисы указанных гидротермальных изменений в температурном интервале $550-200^\circ\text{C}$.

Верхний температурный предел отвечает переходу альбита в плагиоклаз, актинолита — в обыкновенную роговую обманку, содержащую натрий и глинозем. Магматогенный биотит в этих условиях претерпевает гидротермальные изменения. Нижняя температурная граница связана с образованием смешанно-слоистых политипных минералов (гидрослюды, хлорит-монтмориллонит, глинистые минералы и др.).

При топологическом анализе серьезную проблему представляет выяснение состава сосуществующих минералов в выбранном интервале температур. Можно с уверенностью принять теоретический состав для кварца, магнетита, гематита, кальцита, в первом приближении — для альбита, микроклина и серицита. При термодинамическом моделировании считается, что все эти минералы постоянного состава. Что касается хлорита, актинолита, биотита, то в указанном температурном интервале в них четко наблюдается изовалентный изоморфизм Mg-Fe^{2+} . В эпидоте алюминий замещается Fe^{3+} .

Распределением Fe^{2+} и Mg в сосуществующих парах *Би-Хл* и *Хл-Акт*, а также Fe^{3+} в парах *Эп-Хл* и *Эп-Акт* в природных образцах гидротермально-метаморфизованных пород специально занимались Л.П. Плюснина и В.Е. Головин. Их данные приведены в табл. 1. Наши наблюдения на рудных полях Западного Узбекистана не противоречат их выводам. Из табл. 1 следует, что при возрастании железистости одного минерала увеличивается железистость сосуществующего с ним минерала. Экстремальные соотношения отсутствуют. Колебания железистости находятся в ограниченных пределах. Наиболее железистый минерал — биотит, затем идут хлорит и актинолит. Железистость эпидота не превышает 33%. Для более точных определений необходимы специальные экспериментальные исследования.

Приведенные данные достаточны для топологического исследования системы и вывода фациальных диаграмм для автотематоморфитов и пропилитов. Однако так как в системе присутствуют минералы переменного состава, то это весьма трудная задача.

Топологический анализ системы выполнен при условии насыщения стабильных минеральных ассоциаций кварцем, окислом железа (магнетитом, гематитом) и кальцитом. В этом случае из семи петрогенных компонентов,

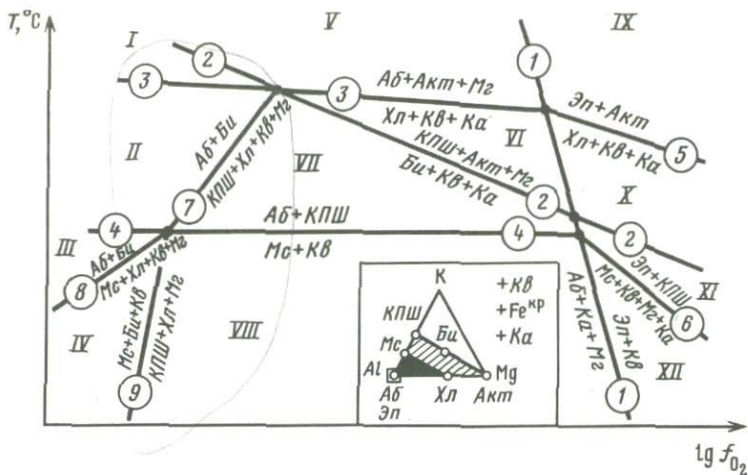
Составы минералов, принятые для термодинамического моделирования минеральных парагенезисов

Минерал	Формула	Железистость, Fe/(Fe + Mg) · 100 мол. %
Кварц	SiO ₂	—
Магнетит	Fe ₃ O ₄	—
Гематит	Fe ₂ O ₃	—
Кальцит	CaCO ₃	—
Мусковит (серицит)	KAl ₃ Si ₃ O ₁₀ (OH) ₂	—
Альбит	NaAlSi ₃ O ₈	—
Калиевый полевой шпат	KAlSi ₃ O ₈	—
Хлорит	Mg _x Fe _{5-x} Al ₂ Si ₃ O ₁₀ (OH) ₈	30–50
Актинолит	Ca ₂ Mg _x Fe _{5-x} Si ₈ O ₂₂ (OH) ₂	20–30
Биотит	KMg _x Fe _{3-x} AlSi ₃ O ₁₀ (OH) ₂	50–70
Эпидот	Ca ₂ FeAl ₂ Si ₃ O ₁₂ (OH)	Fe ³⁺ /(Fe ³⁺ + Al) = 25–33

входящих в состав минералов, Al, Mg и K являются виртуальными инертными компонентами, Si, Fe и Ca — избыточными инертными компонентами, Na — вполне подвижным компонентом (альбит является единственной Na-содержащей твердой фазой в системе). При таких ограничениях диаграмма состав—парагенезис, отображающая минеральные парагенезисы гидротермально-измененных гранитов (автометаморфитов или диафторитов) и пропилитов, включает семь твердых фаз: *Аб*, *Эн*, *Мс* (*Сер*), *КПШ*, *Бу*, *Хл* и *Акт*. Минералы *Кв*, *Мг* (*Гем*) и *Ка* являются избыточными. Таким образом, топологическому анализу была подвергнута мультисистема с двумя отрицательными степенями свободы. Эта задача облегчается тем, что в системе в интервале $T = 550\text{--}200^\circ\text{C}$ отсутствуют экстремальные соотношения. Ниже приводятся результаты первого топологического этапа исследований системы.

Диаграмма состав—парагенезис, приведенная на рис. 1, совмещена с фациальной диаграммой (см. ниже). Она имеет довольно простой вид. Система включает пять сингулярных нетрансформируемых моновариантных равновесий в краевых системах: $Mc = Ab + КПШ$; $Mc = Эн + КПШ$; $Хл = Ab + Акт$; $Хл = Эн + Акт$; $Бу = КПШ + Акт$ и одно дважды вырожденное равновесие: $Ab = Эн$. Мультисистема, имеющая две отрицательные степени свободы, теоретически позволяет построить четыре варианта диаграмм, из которых стабилен только один. Выбор стабильного варианта мы осуществили на основе петрологических и экспериментальных данных.

Стабильные минеральные равновесия (табл. 2) определяются следующими интенсивными параметрами: температурой (T), давлением (P), фугитивностью воды (f_{H_2O}), фугитивностью кислорода (f_{O_2}), фугитивностью углекислоты (f_{CO_2}), активностью протона (a_{H^+}) и активностью иона натрия (a_{Na^+}) в растворе. Полагая, что эффект давления в интерва-



Р и с. 1. Диаграмма T - $\lg f_{O_2}$ минеральных фаций в модельной системе и совмещенная с ней диаграмма состав-парагенезис этой системы

Черное - фигуративные составы пород кислого-среднего состава; I-XII - минеральные фации; 1-9 - номера реакций в табл. 2

ле 1-5 кбар невелик, а гидролиз альбита в растворе однозначно связан с рН раствора, можно сократить число независимых параметров до четырех: T , f_{O_2} , f_{CO_2} и a_{Na^+}/a_{H^+} (при постоянном давлении P).

Результаты топологического исследования системы целесообразно представить в наглядной форме в виде диаграмм на плоскости. По числу внешних параметров можно построить шесть диаграмм. Наиболее информативны диаграммы T - $\lg f_{O_2}$ и T - $\lg (a_{Na^+}/a_{H^+})$ при постоянных значениях прочих интенсивных параметров (рис. 1-3). Мы пока не имеем возможности перевести их на количественную основу, так как еще не готов банк термодинамических данных индивидуальных веществ, входящих в уравнения граничных реакций (см. табл. 2) для интервала температур до $600^\circ C$ и давлений до 4-5 кбар. Однако представленные качественные диаграммы уже несут существенную физико-химическую информацию. Диаграмма рис. 2 показывает, как зависят минеральные парагенезисы от температуры и фугитивности кислорода (водорода) и a_{Na^+}/a_{H^+} в растворе. Реакция 1 разграничивает поля стабильности альбита и эпидота по T и f_{O_2} . Существенно зависит от f_{O_2} реакция 2, отделяющая поле стабильности биотита от эпидотовых парагенезисов при более высоких температурах. Находит объяснение факт отсутствия биотита в пропилитовых и зеленосланцевых парагенезисах.

Реакции 7 и 9 ограничивают ассоциацию $КПШ + Хл + Мз (Гем) + Ка$ в области средних значений f_{O_2} . Наоборот, ассоциация $Ab + Бу$ в реакциях 7 и 8 ограничивает минеральные парагенезисы, стабильные в области наиболее низких значений f_{O_2} .

Реакция 3, характеризующая верхнюю границу устойчивости ассоциа-

Стабильные моновариантные реакции в системе
(приняты усредненные составы темноцветных минералов)

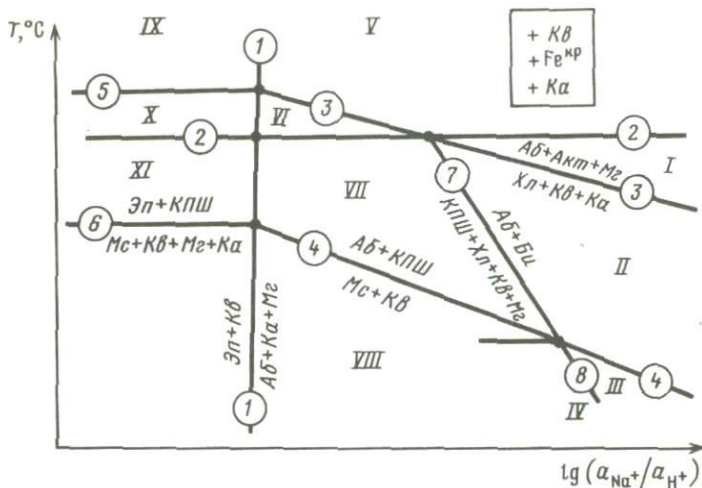
№ реакции (см. рис. 1, 2)	Уравнение реакции
1	$2Ab + 1/3Mg + 2Ka + 2H^+ + 1/12O_2 = \text{Эн} + 3Kv + 2CO_2 + 2Na^+ + 0,5H_2O$
2	$2,5KПШ + Акт + 5/6Mg + 2CO_2 + 1,5H_2O = 2,5Бу + 8Kv + 2Ka + 5/12O_2$
3	$2,5Ab + Акт + 5/12Mg + 2CO_2 + 2,5H^+ + 2,75H_2O = 1,25Хл + 11,75Kv + 2Ka + 2,5Na^+ + 0,21O_2$
4	$2Ab + КПШ + 2H^+ = Mc + 6Kv + 2Na^+$
5	$1,25Хл + 8Kv + 1,5Ka + 0,32O_2 = 1,25Эн + Акт + 1,5CO_2 + 3,38H_2O$
6	$Mc + 3Kv + 1/3Mg + 2Ka + 1/12O_2 = \text{Эн} + КПШ + 2CO_2 + 0,5H_2O$
7	$Бу + Ab + H^+ + 0,5H_2O + 0,084O_2 = КПШ + 0,5Хл + 1,5Kv + 1,6Mg + Na^+$
8	$3Ab + Бу + 3H^+ + 0,5H_2O + 0,083O_2 = Mc + 0,5Хл + 7,5Kv + 1/6Mg + 3Na^+$
9	$0,5Mc + Бу + 1,5Kv + 0,5H_2O + 0,085O_2 = 1,5КПШ + 0,5Хл + 1/6Mg$

ции $Хл + Kv + Ka$, слабо зависит от f_{O_2} , а реакция 4, ограничивающая поле стабильности $Mc + Kv$, совсем от нее не зависит. Эти реакции разделяют минеральные парагенезисы по температуре. Они представляют две температурные ступени: более высокотемпературную – хлоритовую, и более низкотемпературную – мусковитовую.

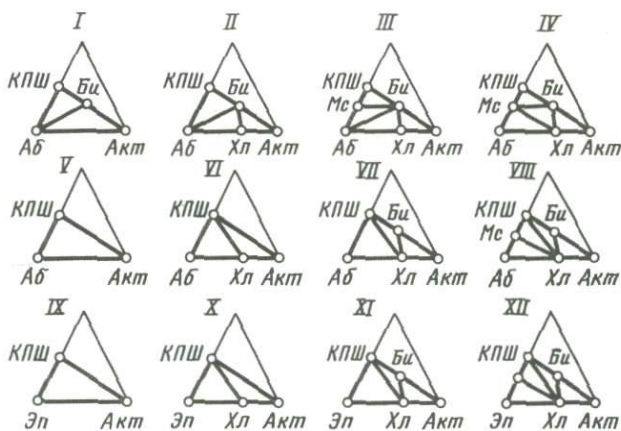
По значениям f_{O_2} диаграмма на рис. 1 разбивается на три области – низких (реакции 7, 8), средних (правее реакций 7, 9) и высоких f_{O_2} (правее реакции 1).

На диаграмме рис. 2 видна зависимость полей стабильности минералов от трех параметров – температуры, активной концентрации иона натрия в растворе и рН раствора при прочих заданных внешних параметрах. По мере возрастания $\lg(a_{Na^+}/a_{H^+})$ последовательно происходит гидролиз альбита в ассоциациях согласно реакциям: 1 – $Ab + Ka + Mg$ (Гем) = $\text{Эн} + Kv$; 4 – $Ab + КПШ = Mc + Kv$; 8 – $Ab + Бу = Mc + Хл + Kv + Mg$; 7 – $Ab + Бу = КПШ + Хл + Kv + Mg$; 3 – $Ab + Акт + Mg = Хл + Kv + Ka$. В этом же порядке повышается основность перечисленных реакций и понижается f_{O_2} . Наиболее высокотемпературными являются реакции 1, 7 и 3. Реальный наклон моновариантных линий может быть более точно установлен расчетным путем с последующей экспериментальной проверкой.

Дивариантные поля I–VII (см. рис. 1, 2) представляют собой минеральные фации. Они определяются различными сочетаниями значений внешних параметров ($T, f_{O_2}, f_{CO_2}, a_{Na^+}/a_{H^+}$) при заданном давлении в системе. В пределах этих фаций выделяются минеральные парагенезисы гидротермально-измененных гранитоидов и пропицитов внешней зоны метасоматитов в зависимости от состава системы в отношении виртуальных инертных компонентов (см. рис. 3). Выделенные нами фации строго соответствуют понятию "минеральная фация", приведенному Д.С. Коржинским



Р и с. 2. Диаграмма $T - \lg(a_{\text{Na}^+}/a_{\text{H}^+})$ модельной системы (см. рис. 1) при постоянных значениях f_{O_2} и f_{CO_2}



Р и с. 3. Фации I–XII и минеральные парагенезисы в них в зависимости от состава системы

в работе [5]. Минеральные фации I–XII на диаграммах рис. 1–3 позволяют прогнозировать условия образования природных минеральных парагенезисов, которые контролируются указанными выше внешними (интенсивными) параметрами не только для гидротермально-измененных гранитоидов и пропилитов, но и для более широкого круга исходных пород, что будет показано ниже на примерах рудных полей Западного Узбекистана.

Для сопоставления рассмотрен вариант минеральных равновесий в системе при условии, что биотит нестабилен в присутствии избыточного кальцита, а также при изменении положения верхней температурной границы хлорита (в ассоциации с кварцем и кальцитом) и мусковита (в ассоциации

с кварцем). Результаты топологического анализа представлены на рис. 4 в виде диаграммы $T-\lg f_{O_2}$. От диаграммы на рис. 1 она отличается расширением области стабильности актинолита при высоких значениях f_{O_2} . При более низких значениях f_{O_2} фации и парагенезисы минералов в них на рис. 1 и 4 ничем не различаются. Это справедливо для исходных пород кислого (гранитоиды) и среднего (Кв-андезиты) состава.

Фациальные диаграммы (см. рис. 1–3) позволяют разобраться в минеральных парагенезисах гидротермально-измененных гранитоидов и пропилитов, имеющих площадное распространение в пределах массивов изверженных пород, и оценить контролирующие их физико-химические параметры. Известно, что при картировании автотоморфитов (диафоритов) и пропилитов встречаются большие затруднения, и до последнего времени по этому вопросу ведется дискуссия.

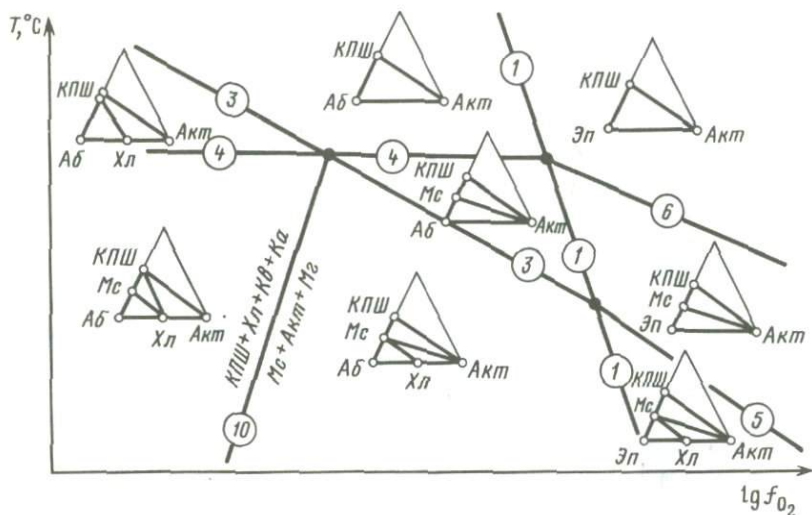
Приложение диаграмм к природной обстановке дает возможность определить температурные ступени гидротермального метаморфизма, зависимость конкретных парагенезисов от f_{O_2} , f_{CO_2} , a_{Na^+} и pH. Парагенезисы с хлоритом продолжаются от низких температур в область более высоких температур, чем парагенезисы с мусковитом (серицитом). Ассоциация $Ab + Bi + Kf + Mg$ указывает на более высокую температуру и наиболее низкие значения f_{O_2} . При более низких температурах о низких величинах f_{O_2} свидетельствуют ассоциации $Ms + Xl + Kf$ и $Ms + Bi + Kf$. В свою очередь, низкий потенциал кислорода в системе указывает на относительно большую глубинность минералообразования или на наличие восстановителей в исходной породе (органическое вещество и др.).

Ассоциации $KPl + Xl + Kf$ соответствуют средние значения f_{O_2} в системе, а переход от альбитовых ассоциаций к эпидотовым – высокий кислородный потенциал.

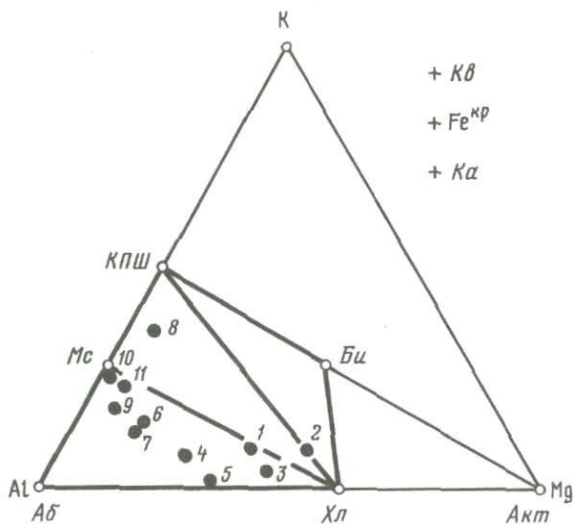
Параметр a_{Na^+}/a_H изменяется в противоположную сторону по сравнению с f_{O_2} . По нему можно судить о поведении натрия в растворе и pH раствора. В условиях буферных минеральных реакций во внешней зоне pH раствора варьирует слабо и имеет близкие к нейтральным значения. Основные изменения претерпевает концентрация натрия в растворе при смене Ab -содержащих парагенезисов эпидотовыми.

Выделенные минеральные фации I–XII позволяют прогнозировать условия существования минеральных парагенезисов автотоморфитов и пропилитов в широком диапазоне термодинамических параметров. Появляется возможность более обоснованно подойти к изучению условий образования этих площадных гидротермальных изменений.

Мы уже отмечали, что рассмотренные фациальные диаграммы фактически описывают минеральные парагенезисы внешней зоны в колонках кислотных и других метасоматитов, приуроченных к трещинным структурам в массивах пород кислого–среднего состава. Последовательное открытие исследуемой системы в отношении виртуальных инертных компонентов позволяет построить фациальные диаграммы также для промежуточных и внутренних зон в колонках кислотных метасоматитов с полным описанием в них минеральных парагенезисов в зависимости от внешних параметров и состава модельной ОС с ВПК. Эта проблема здесь не рассматривается, она требует специального исследования.



Р и с. 4. Вариант диаграммы $T-1g f_{O_2}$ (см. рис. 1) при условии, что биотит неустойчив в присутствии избыточного кальцита в системе



Р и с. 5. Диаграмма состав—парагенезис модельной системы с нанесенными на нее точками фигуративных составов исходных пород рудных полей Западного Узбекистана

1—11 — соответствуют табл. 3

Фациальные диаграммы (см. рис. 1—4) применены для оценки физико-химических условий образования минеральных парагенезисов гидротермально-измененных пород разного состава на примерах конкретных рудных полей. И.П. Щербань, Р.В. Цой, В.И. Шевченко и В.В. Шунько любезно предоставили нам детальное описание минеральных парагенезисов внешней

Минеральные парагенезисы внешней зоны гидротермально-измеренных пород на рудных полях Западного Узбекистана (метасоматиты, связанные с редкометалльным и полиметаллическим оруденением)

№ образца (см. рис. 5)	Вмещающие породы	Минеральные парагенезисы
Кокпатаское		
1	Диориты	$Xл + Аб + Мс + Кв + Мг + Карб$
2	Керсантиты	$Xл + Мс + КПШ + Кв + Мг + Анк$
3	Спессартиты	$Xл + Аб + Мс + Кв + Мг + Карб$
4	Сланцы	$Xл + Аб + Мс + Кв + Мг + Карб$
Марджанбулакское		
5	Диабазы	$Xл + Аб + Мс + Анк + Кв + Мг$
6	Сланцы	$Аб + Мс + Xл + Кв + Мг + Карб$
Учкулачское		
8	Риолитовые порфиры	$КПШ + Мс + Xл + Кв + Мг + Карб$
Чармитанское		
9	Граносиениты	$Аб + Мс + Xл + Кв + Мг + Карб$
10	Сиениты	$Аб + Мс + Xл + Кв + Мг + Карб$
Карнабское		
11	Граниты	$Аб + Мс + Xл + Кв + Мг + Карб$

зоны кислотных метасоматитов, развитых по породам ряда рудных полей Западного Узбекистана (табл. 3). Как было принято в граничных условиях модельной ОС с ВПК, в табл. 3 представлены парагенезисы, стабильные для интервала 550–200°С. Поэтому реликтовые — плагиоклаз, обыкновенная роговая обманка, пироксены — здесь не показаны. В некоторых парагенезисах не указан также калиевый полевой шпат, который может закономерно присутствовать в алюмосиликатных породах (с парагенезисом $Аб + Мс + Xл + Кв + Мг$). Под термином "карбонат" (*Карб*) понимается кальцит, или анкерит, или сидерит, который ближе не определен.

На рис. 5 на диаграмме состав—парагенезис представлены фигуративные составы исходных пород, приведенных в табл. 3. Бросается в глаза, что, несмотря на широкий диапазон этих составов внешней зоны, фактически представлены два парагенезиса: $Аб + Мс$ (*Сеп*) + $Xл + Кв + Мг + Карб$ и $Мс + Xл + КПШ + Кв + Мг + Карб$. Полностью отсутствуют актинолит, эпидот и, по-видимому, биотит.

Это указывает на единый план гидротермальных изменений вмещающих пород рудных полей Западного Узбекистана. В данном случае мы имеем дело с минеральными парагенезисами внешней зоны формаций кислотных метасоматитов—березитов, кварц-серицитовых и кварц-серицит-хлоритовых метасоматитов. По внешним условиям они отвечают парагенезисам мине-

ральных фаций VIII и IV на рис. 1–3. Интервал температур – от низких до средних (250–400°С). Значения летучести водорода в растворе – средние ($\lg f_{\text{O}_2}$ от –35 до –20). Значения рН раствора – близонейтральные ($\text{pH} = 6,5\text{--}8,5$). Летучесть углекислоты – от низкой до средней ($\lg f_{\text{CO}_2} = 0,0\text{--}1,5$). Концентрации натрия в растворе (в виде NaCl) – от 10^{-3} до 1,0 моль/кг H_2O . Оценки даны по имеющимся в литературе расчетным и экспериментальным данным. Они являются предварительными.

ВЫВОДЫ

1. Разработаны фациальные диаграммы, позволяющие проводить целенаправленное картирование минеральных парагенезисов в гидротермально-измененных гранитоидах и пропилитах и давать оценку физико-химических условий их образования.

2. Метод термодинамического моделирования на основе локально-равновесных ОС с ВПК может быть распространен на изучение зональных рудосносных метасоматитов околорудинного типа.

3. Существует острая потребность в разработке банка термодинамических данных для индивидуальных веществ в интервале температур до 600°С и давлений до 4–5 кбар и в проведении экспериментов по опорным реакциям гидролиза, которые позволят проводить машинное моделирование минеральных равновесий в сложных природных гидротермальных системах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Барсуков В.Л., Борисов М.В. Два типа околорудных аргиллизитов // *Геохимия*. 1987. №9. С. 1296–1311.
2. Зарайский Г.П., Шаповалов Ю.Б., Беллевская О.Н. Экспериментальное исследование кислотных метасоматитов. М.: Наука, 1981. 218 с.
3. Зарайский Г.П., Жариков В.А., Стояновская Ф.М., Балашов В.Н. Экспериментальное исследование биметасоматической скарновой зональности. М.: Наука, 1986. 232 с.
4. Иванов И.П. Фациальный анализ околорудных изменений. М.: Наука, 1984. 170 с.
5. Коржинский Д.С. Очерк метасоматических процессов // Основные проблемы в учении о магматогенных рудных месторождениях. М.: Изд-во АН СССР. 1955. С. 332–452.
6. Коржинский Д.С. Теоретический анализ парагенезисов минералов. М.: Наука, 1973. 286 с.

Г.П. Зарайский

К ВОПРОСУ О ПРИВНОСЕ ИЛИ ПЕРЕРАСПРЕДЕЛЕНИИ ВЕЩЕСТВА ПРИ ОБРАЗОВАНИИ ИЗВЕСТКОВЫХ СКАРНОВ

После выдвигения Д.С. Коржинским контактово-реакционной гипотезы образования скарновых месторождений [5, 6] представление о ведущем значении биметасоматического обмена компонентами между алюмосиликатными и карбонатными породами при формировании скарнов приобрело всеобщее признание. Вместе с тем существует ряд объективных трудностей, препятствующих уверенной количественной оценке баланса вещества при скарнообразовании. К их числу относится неопределенность положения исходного контакта, неоднородность состава скарновых зон, неоднозначность принятия при расчетах постоянства или переменности объема. Однако главные трудности связаны с длительностью и многостадийностью минералообразующих процессов на скарновых месторождениях.

Наблюдающаяся картина распределения компонентов в скарнах является суммарным итогом пространственного совмещения нескольких разновременных процессов. Как наиболее убедительно показано В.А. Жариковым [1, 2], большая часть руд скарновых месторождений отлагается не одновременно с развитием скарновой зональности, а значительно позже. Оруднение накладывается на скарны в последующую кислотную стадию гидротермального цикла и сопровождается интенсивным собственным околорудным метасоматозом (кварц-полевошпатовым метасоматозом, грейзенизацией, пропицитизацией, березитизацией и др.), приводящим к преобразованию скарнов. К этому следует добавить, что нередко известковые скарны развиты по предшествующим магнезиальным, обычно проявляются перекристаллизация, гистерогенное и пострудное замещение скарновых минералов вторичными продуктами.

Все эти последовательные процессы протекают на фоне понижения температуры, изменения давления, состава растворов, их кислотности и других факторов, влияющих на режим подвижности компонентов.

В качестве одного из примеров, отражающих некорректность прямолинейного сопоставления составов исходных пород и скарновых зон для интерпретации генезиса скарнов, можно привести недавно опубликованную работу К. Очиаи [8], посвященную определению баланса вещества на медном месторождении Ниппо в Северо-Восточной Японии. На основании тщательной калькуляции автор делает вывод о том, что скарновый процесс происходил при постоянстве объема, Al и соответствующие количества Ca и Mg перераспределялись между кварцевыми диоритами и мраморами диффузионным путем, Si, Fe, S, Cu, Zn, Ni и Co привносились из внешнего источника гидротермальным флюидом инфильтрационно, а CO₂, H₂O, Na, K и часть Ca инфильтрационно выносились из области скарнообразования.

Однако какой процесс характеризуют полученные результаты? Автор

полагает, что именно так формировались скарновые зоны и даже записывает балансовые соотношения на их границах в виде многокомпонентных суммарных реакций, в которых наряду с собственно скарновыми минералами участвуют кварц, кальцит, пирит, пирротин, по-видимому, формировавшиеся позже. Так, например, при параметрах скарнообразования не могут стабильно сосуществовать кварц + кальцит, как это имеет место в зонах "скарн-II" и "скарн-III". В результате ставится под сомнение вывод автора о существенном инфильтрационном привносе кремнезема извне в период скарнообразования при очень незначительном его диффузионном поступлении из гранодиорита в экзоскарновые зоны.

Изучение закономерностей миграции породообразующих компонентов на скарновых месторождениях требует обязательного выделения в чистом виде основной стадии формирования собственно скарновой колонки. В этом отношении определенную помощь может оказать прямое экспериментальное моделирование биметасоматического взаимодействия пород.

В силу неравновесности алюмосиликатные и карбонатные породы при высоких температурах и давлениях должны вступать в диффузионное реакционное взаимодействие с образованием приконтактных зон промежуточного состава. Однако всегда ли при этом будут образовываться скарны? Многочисленные примеры высокотемпературного метаморфизма переслаивающихся силикатных и карбонатных пород доказывают, что далеко не всегда. Очевидно, метаморфогенный флюид не в состоянии обеспечить скарнообразование. Как правило, скарны появляются только в ближнем высокотемпературном ореоле интрузии при активном участии магматогенных растворов [2, 6]. Следовательно, образование скарнов может быть связано со спецификой постмагматических растворов.

Результаты экспериментального моделирования биметасоматического взаимодействия алюмосиликатных и карбонатных пород в широком диапазоне условий изложены наиболее полно в работе [4]. В настоящей статье остановимся подробнее на проблеме источников породообразующих компонентов при биметасоматическом скарнообразовании. Могут ли типичные известковые скарны образоваться диффузионным путем только за счет перераспределения компонентов, содержащихся в контактирующих гранодиорите и мраморе? Если могут, то какие для этого необходимы условия? Если обязателен некоторый дополнительный привнос вещества из внешнего источника, то каких именно компонентов? Как влияет специфика раствора на структуру и состав скарновой колонки? Попытаемся ответить на эти вопросы, используя результаты экспериментального моделирования.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Экспериментально исследовано контактное взаимодействие гранодиорита и кальцитового мрамора при $T = 600^\circ\text{C}$, $P = 1000$ бар, в присутствии растворов различного состава. Для облегчения взаимодействия и равномерности преобразования породы измельчали и в виде порошков крупностью $< 0,07$ мм плотно набивали в платиновые пробирки диаметром 5 и высотой 50 мм. До половины высоты (25 мм) пробирку заполняли уплотненным порошком одной породы, а выше — другой. Контакт мар-

кировали платиновой меткой. Пористость уплотненного столбика порошка составляла от 30 до 40%. В табл. 1 приведены химические составы пород (в мас.%) и указано общее количество породообразующих окислов (в мг) в заполненной измельченными породами пробирке для случая наиболее обычной пористости 30 об.%. Внутренний объем пробирки равен $0,82 \text{ см}^3$, удельный вес гранодиорита — $2,70 \text{ г/см}^3$, мрамора — $2,71 \text{ г/см}^3$. Количественный минеральный состав гранодиорита (в об.%)¹: $Q - 23,5$; $Pl_{29} - 45,9$; $Ksp - 15,0$; $Bi_{48} - 9,0$; $Am_{36} - 4,6$; прочие — 2,0.

Эксперименты проводили в автоклавах. Точность задания и контроля температуры составляла $\pm 5^\circ \text{C}$, давления — 50 бар. Обычная продолжительность экспериментов — 2 нед. Открытые платиновые пробирки помещали в герметичные "плавающие" вкладыши из коррозионно-стойкого титанового сплава ВТ-8 объемом 150 см^3 , куда заливали раствор, имевший свободный доступ к открытому концу пробирки.

Как правило, в опытах с щелочными растворами у открытого конца пробирки помещали мрамор, а с кислыми — гранодиорит. Таким образом, прежде чем достичь контакта, раствор из объема вкладыша проходил через верхний слой набивки толщиной 25 мм и претерпевал некоторое изменение состава после взаимодействия с породой. Отметим, что аналогичная ситуация реализуется и в природных условиях.

В области контакта происходила встречная диффузия компонентов пород в поровом растворе, сопровождавшаяся химическим взаимодействием. В результате этого биметасоматического процесса между гранодиоритом и мрамором возникала серия контактово-реакционных зон, хорошо различимых под микроскопом. Суммарная мощность области контактового взаимодействия составляла 2–10 мм при ширине отдельных зон от 0,02–0,05 мм до нескольких миллиметров.

После опыта колонку консолидировали пропиткой диакрином, разрезали вдоль алмазной пилой, полировали и изучали на микрозонде с одно-временным анализом на все породообразующие элементы с помощью полупроводникового энергодисперсионного спектрометра (ППД). Для определения валового химического состава по зонам использовали метод сканирования точечным зондом по поперечным профилям путем перемещения образца со скоростью 10 мм/мин при времени накопления спектра 70 с. Число пересечений по каждой зоне варьировало от 3 до 10 в зависимости от ширины зоны.

¹ Приняты следующие условные обозначения: *Aam* — щелочной амфибол; *Ab* — альбит; *Adr* — андрадит; *Aeg* — эгирин-диоксид; *Am* — амфибол ряда роговой обманки и актинолита; *Al* — анортит; *Bi* — биотит; *Cc* — кальцит; *Cor* — корунд; *Срх* — клинопироксен ряда диопсид–геденбертит; *Gel* — геленит; *Gr* — гранат ряда гроссуляр–андрадит; *Grс* — гроссуляр; *Ksp* — калиевый полевой шпат; *Mt* — магнетит; *Pl* — плагиоклаз; *Q* — кварц; *Wo* — волластонит. Числовые индексы у символа плагиоклаза означают содержание анортитовой составляющей (в мол.%), у остальных минералов — железистой составляющей.

Таблица 1

Химический состав (в мас.%) исходных горных пород (1) и весовые количества (в мг) породообразующих окислов (2) в объеме пробирки при пористости 30 об.%

Порода		SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃							
						FeO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	П.п.п.	Сумма
Гранодиорит (обр. 3-59/68)	1	65,90	0,72	15,60	0,0	3,66	2,20	4,00	3,78	3,50	1,16	100,52
	2	510,7	5,6	120,9	0,0	28,4	17,0	31,0	29,3	27,1	9,0	779,0
Кальцитовый мрамор (обр. 3-60/68)	1	0,0	0,0	0,0	0,02	0,0	0,0	56,00	0,07	0,04	44,0	100,13
	2	0,0	0,0	0,0	0,2	0,0	0,0	435,6	0,5	0,3	342,2	778,8

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Параметры экспериментов ($T = 600^\circ\text{C}$, $P = 1$ кбар) достаточно оптимальны для условий образования таких типичных скарновых минералов, как гранаты ряда гроссуляр-андрадит, клинопироксены диопсид-геденбергитового ряда, волластонит [4]. Устойчивы при этих условиях и минералы около- и близскарновых зон: плагиоклазы, калиевые полевые шпаты, амфиболы, кварц, кальцит и др. Однако для появления тех или иных минеральных парагенезисов в составе реакционных зон недостаточно благоприятных P - T условий, кроме них, необходимо достижение соответствующих произведений активности минералообразующих компонентов в растворе. Последнее зависит от соотношения встречных диффузионных потоков в области контактового взаимодействия и, очевидно, во многом определяется кислотностью и другими особенностями состава растворов, участвующих в скарнообразовании.

Влияние состава раствора на биметасоматическую зональность. В табл. 2 приведены схемы строения экспериментальных биметасоматических колонок, полученных в опытах с разными растворами. Положение исходного контакта отмечено стрелками. Пробирки с кол. 1 и 3 были открыты со стороны мрамора, во всех остальных случаях — со стороны гранодиорита. Цифры над схемами означают номера зон, под схемами — расстояние границ зон от исходного контакта (в мм). На схемах кол. 2 и 4-8 не показаны внешние метасоматические зоны, развивающиеся по гранодиориту при его взаимодействии с раствором у открытого конца пробирки, так как эти зоны не имеют отношения к биметасоматическому взаимодействию гранодиорита с мрамором, происходившему на глубине 25 мм.

Анализ строения экспериментальных колонок обнаруживает, что контактовое взаимодействие пород имеет место во всех случаях, но биметасоматическая зональность скарнового типа развивается только в опытах с хлоридными растворами. На рис. 1 показано распределение породообразующих компонентов в зонах кол. 1, полученной в опыте с щелочным раствором 1,0 m NaOH, поступавшим со стороны мрамора. Контактное взаимодействие выражено слабо. Оно проявлено в образовании по мрамору экзоконтактовой волластонитовой зоны (5) мощностью 0,5 мм довольно плотного сложения (ее пористость $\alpha = 8$ об.%). При этом из гранодиорита в мрамор приносился только кремнезем. Встречный поток

кальция был незначительным и выразился в образовании пироксена (эгрин-диопсида) в эндоконтактовой зоне (4). Остальные метасоматические изменения гранодиорита не связаны с контактовым взаимодействием, а обусловлены его преобразованием под действием раствора 1,0 m NaOH (альбитизация, амфиболизация).

В присутствии других щелочных растворов, а также чистой воды характер контактового взаимодействия остается подобным: из гранодиорита в сторону мрамора ощутимо мигрирует только кремнезем, а во встречном направлении крайне незначительно переносится кальций.

Воздействие хлоридных растворов приводит к значительно более интенсивной миграции компонентов и вовлекает в транспорт наряду с Si и Ca также Fe, Mg и отчасти Al. В этих условиях на контакте гранодиорита и мрамора появляются типичные для известковых скарнов минеральные ассоциации, представленные пироксеном, гранатом, волластонитом. Строение биметасоматической колонки, образующейся в присутствии раствора 1,0 m NaCl, изображено на рис. 2. Собственно скарновые зоны развиваются непосредственно по обе стороны от исходного контакта. Экзоконтактовая зона (4) сложена удлиненными белыми призмами волластонита, между которыми расположены гнездообразные скопления мелких, прекрасно ограненных зерен андрадитового граната ярко-желтого цвета. Железистость граната возрастает по направлению к границе с кальцитом.

Экдоконтактовая скарновая зона (3) обнаруживается только при тщательном исследовании на микрозонде. Она имеет мощность всего 0,05 мм и сложена очень тонкозернистым агрегатом, в котором невозможно идентифицировать отдельные минералы. Указанный на схеме фазовый состав ($Cr_{x70} + Gr_{80} + Pl_{25}$) получен на основании пересчета валового рентгено-спектрального анализа химического состава зоны. Следующая, пироксен-плагиоклазовая, зона (2) выражена очень отчетливо, сложена хорошо индивидуализированными кристаллами кислого плагиоклаза и салитового пироксена, железистость которого возрастает по направлению к контакту с зоной (3).

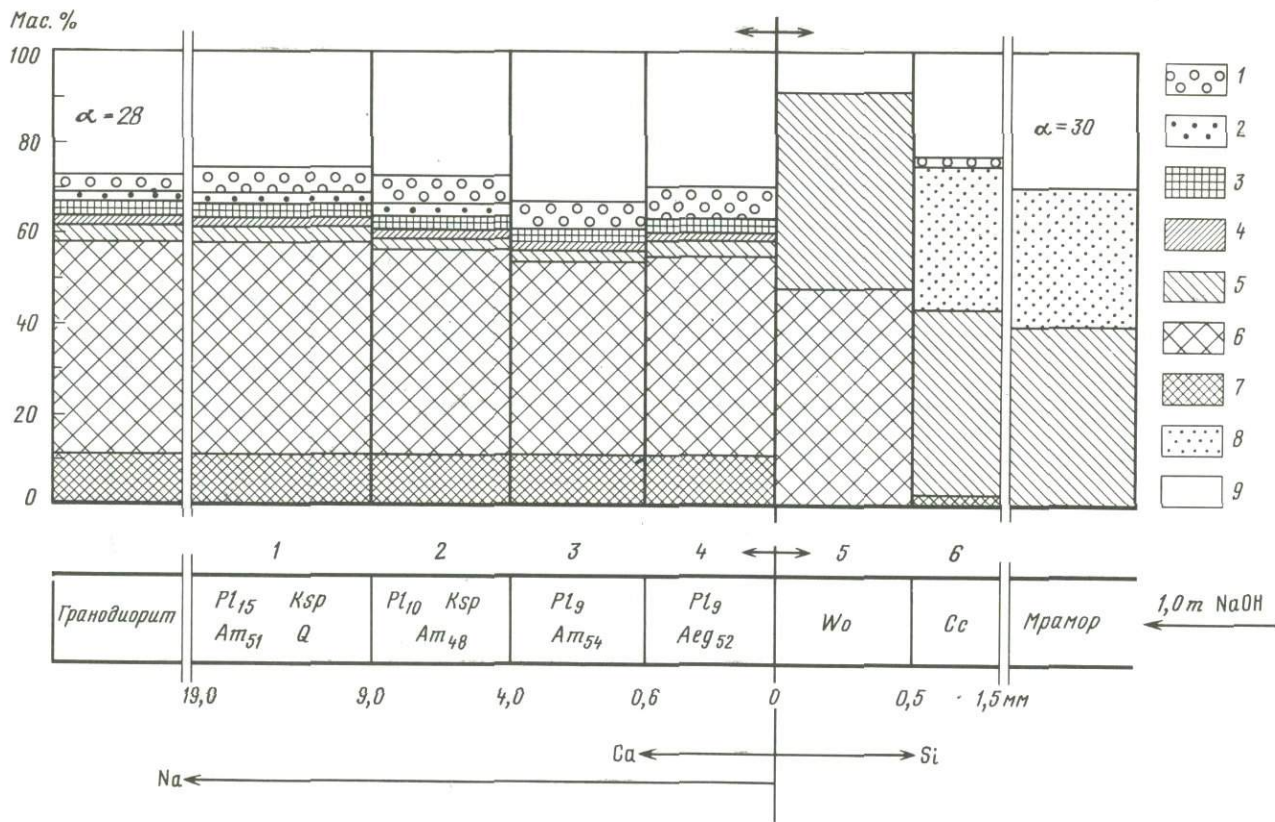
Близким строением обладает и кол. 4, полученная при воздействии кислого раствора 0,1 m HCl (рис. 3). Как и в природных скарнах, гранат-пироксеновые зоны (6) и (7) и в этом случае локализируются в области контакта и сменяются в сторону мрамора гранат-волластонитовой экзо-скарновой ассоциацией (8), а в сторону гранодиорита — пироксен-плагиок-

Условия и результаты опытов по биметасоматическому взаимодействию гранодиорита с кальцитовым мрамором в растворах разного состава ($T = 600^\circ\text{C}$, $P = 1000$ бар)

Таблица 2

№ колонки	№ опыта	Состав раствора	Время, ч	Схема строения колонки																											
1	2	3	4	5																											
1	158/4	1,0m NaOH	334	<table border="1"> <tr> <td>1</td> <td>2</td> <td>3</td> <td>4</td> <td>5</td> <td>6</td> </tr> <tr> <td>$Pl_{15} Ksp$ $Am_{51} Q$</td> <td>$Pl_{10} Ksp$ Am_{48}</td> <td>Pl_9 Am_{54}</td> <td>Pl_9 Aeg_{52}</td> <td>Wo</td> <td>Cc</td> </tr> <tr> <td>19,0</td> <td>9,0</td> <td>4,0</td> <td>0,6</td> <td>0</td> <td>0,5</td> </tr> </table>	1	2	3	4	5	6	$Pl_{15} Ksp$ $Am_{51} Q$	$Pl_{10} Ksp$ Am_{48}	Pl_9 Am_{54}	Pl_9 Aeg_{52}	Wo	Cc	19,0	9,0	4,0	0,6	0	0,5									
1	2	3	4	5	6																										
$Pl_{15} Ksp$ $Am_{51} Q$	$Pl_{10} Ksp$ Am_{48}	Pl_9 Am_{54}	Pl_9 Aeg_{52}	Wo	Cc																										
19,0	9,0	4,0	0,6	0	0,5																										
2	1034/2	1,0m NaCl	168	<table border="1"> <tr> <td>1</td> <td>2</td> <td>3</td> <td>4</td> <td>5</td> </tr> <tr> <td>$Pl_{13} Q$ Am_{30}</td> <td>Pl_{17} Cpx_{57}</td> <td>Cpx_{70} Gr_{80} Pl_{25}</td> <td>Wo Gr_{86}</td> <td>Cc</td> </tr> <tr> <td>15,0</td> <td>2,0</td> <td>0,05</td> <td>0</td> <td>0,3</td> </tr> </table>	1	2	3	4	5	$Pl_{13} Q$ Am_{30}	Pl_{17} Cpx_{57}	Cpx_{70} Gr_{80} Pl_{25}	Wo Gr_{86}	Cc	15,0	2,0	0,05	0	0,3												
1	2	3	4	5																											
$Pl_{13} Q$ Am_{30}	Pl_{17} Cpx_{57}	Cpx_{70} Gr_{80} Pl_{25}	Wo Gr_{86}	Cc																											
15,0	2,0	0,05	0	0,3																											
3	БМ-1.	0,8m NaCl + 0,2m KCl + $5 \cdot 10^{-3}m$ NaOH	240	<table border="1"> <tr> <td>1</td> <td>2</td> <td>3</td> <td>4</td> <td>5</td> <td>6</td> <td>7</td> </tr> <tr> <td>$Pl_{29} Ksp Q$ $Bi_{48} Am_{36}$</td> <td>$Pl_{28} Ksp$ $Q Am_{30}$</td> <td>$Pl_{20} Ksp$ Cpx_{48}</td> <td>Pl_{38} Cpx_{83}</td> <td>Cpx_{92} Gr_{66}</td> <td>Wo Gr_{86}</td> <td>Cc</td> </tr> <tr> <td>25,0</td> <td>3,4</td> <td>0,95</td> <td>0,25</td> <td>0,10</td> <td>0</td> <td>0,35</td> </tr> </table>	1	2	3	4	5	6	7	$Pl_{29} Ksp Q$ $Bi_{48} Am_{36}$	$Pl_{28} Ksp$ $Q Am_{30}$	$Pl_{20} Ksp$ Cpx_{48}	Pl_{38} Cpx_{83}	Cpx_{92} Gr_{66}	Wo Gr_{86}	Cc	25,0	3,4	0,95	0,25	0,10	0	0,35						
1	2	3	4	5	6	7																									
$Pl_{29} Ksp Q$ $Bi_{48} Am_{36}$	$Pl_{28} Ksp$ $Q Am_{30}$	$Pl_{20} Ksp$ Cpx_{48}	Pl_{38} Cpx_{83}	Cpx_{92} Gr_{66}	Wo Gr_{86}	Cc																									
25,0	3,4	0,95	0,25	0,10	0	0,35																									
4	1090	0,1m HCl	332	<table border="1"> <tr> <td>1</td> <td>2</td> <td>3</td> <td>4</td> <td>5</td> <td>6</td> <td>7</td> <td>8</td> <td>9</td> </tr> <tr> <td>$Pl_{30} Ksp Q$ $Bi_{30} Am_{30}$</td> <td>$Pl_{36} Q$ $Bi_{35} Am_{30}$</td> <td>$Pl_{68} Q$ Am_{34} Cpx_{40}</td> <td>$Pl_{75} Q$ Cpx_{45}</td> <td>Pl_{80} Cpx_{60}</td> <td>Cpx_{70} Gr_{55}</td> <td>Gr_{85} Cpx_{35}</td> <td>Gr_{95} Wo</td> <td>Cc</td> </tr> <tr> <td>15,0</td> <td>9,5</td> <td>5,1</td> <td>2,0</td> <td>0,45</td> <td>0,03</td> <td>0</td> <td>0,02</td> <td>0,3</td> </tr> </table>	1	2	3	4	5	6	7	8	9	$Pl_{30} Ksp Q$ $Bi_{30} Am_{30}$	$Pl_{36} Q$ $Bi_{35} Am_{30}$	$Pl_{68} Q$ Am_{34} Cpx_{40}	$Pl_{75} Q$ Cpx_{45}	Pl_{80} Cpx_{60}	Cpx_{70} Gr_{55}	Gr_{85} Cpx_{35}	Gr_{95} Wo	Cc	15,0	9,5	5,1	2,0	0,45	0,03	0	0,02	0,3
1	2	3	4	5	6	7	8	9																							
$Pl_{30} Ksp Q$ $Bi_{30} Am_{30}$	$Pl_{36} Q$ $Bi_{35} Am_{30}$	$Pl_{68} Q$ Am_{34} Cpx_{40}	$Pl_{75} Q$ Cpx_{45}	Pl_{80} Cpx_{60}	Cpx_{70} Gr_{55}	Gr_{85} Cpx_{35}	Gr_{95} Wo	Cc																							
15,0	9,5	5,1	2,0	0,45	0,03	0	0,02	0,3																							

1	2	3	4	5																					
5	1089	1,0m CaCl ₂	332	<table border="1"> <tr> <td>1</td> <td>2</td> <td>3</td> <td>4</td> <td>5</td> <td>6</td> <td>7</td> </tr> <tr> <td>$Pl_{95} Q$ Cpx_{18}</td> <td>Pl_{100} Cpx_{26}</td> <td>Pl_{100} Cpx_{33} Wo</td> <td>Wo Cpx_{48}</td> <td>Gr_{98} Wo</td> <td>Wo Cpx_{20}</td> <td>Cc</td> </tr> <tr> <td>13,0</td> <td>5,0</td> <td>0,2</td> <td>0</td> <td>0,2</td> <td>0,6</td> <td>4,5</td> </tr> </table>	1	2	3	4	5	6	7	$Pl_{95} Q$ Cpx_{18}	Pl_{100} Cpx_{26}	Pl_{100} Cpx_{33} Wo	Wo Cpx_{48}	Gr_{98} Wo	Wo Cpx_{20}	Cc	13,0	5,0	0,2	0	0,2	0,6	4,5
1	2	3	4	5	6	7																			
$Pl_{95} Q$ Cpx_{18}	Pl_{100} Cpx_{26}	Pl_{100} Cpx_{33} Wo	Wo Cpx_{48}	Gr_{98} Wo	Wo Cpx_{20}	Cc																			
13,0	5,0	0,2	0	0,2	0,6	4,5																			
6	143/4	1,0m MgCl ₂	338	<table border="1"> <tr> <td>1</td> <td>2</td> <td>3</td> <td>4</td> <td>5</td> </tr> <tr> <td>$Q Pl_{93}$ Am_2</td> <td>Pl_{95} Cpx_{25}</td> <td></td> <td>Cpx_{33}</td> <td>Wo Cpx_{16}</td> </tr> <tr> <td>15,0</td> <td>6,2</td> <td></td> <td>0</td> <td>0,3</td> </tr> </table>	1	2	3	4	5	$Q Pl_{93}$ Am_2	Pl_{95} Cpx_{25}		Cpx_{33}	Wo Cpx_{16}	15,0	6,2		0	0,3						
1	2	3	4	5																					
$Q Pl_{93}$ Am_2	Pl_{95} Cpx_{25}		Cpx_{33}	Wo Cpx_{16}																					
15,0	6,2		0	0,3																					
7	168/2	0,1m AlCl ₃	333	<table border="1"> <tr> <td>1</td> <td>2</td> <td>3</td> <td>4</td> <td>5</td> </tr> <tr> <td>Q Am</td> <td>Pl_{75}</td> <td>Pl_{90} Cpx_{40}</td> <td>Gr_{95}</td> <td>Wo Cpx_5</td> </tr> <tr> <td>9,0</td> <td>2,0</td> <td>0</td> <td>1,0</td> <td>3,0</td> </tr> </table>	1	2	3	4	5	Q Am	Pl_{75}	Pl_{90} Cpx_{40}	Gr_{95}	Wo Cpx_5	9,0	2,0	0	1,0	3,0						
1	2	3	4	5																					
Q Am	Pl_{75}	Pl_{90} Cpx_{40}	Gr_{95}	Wo Cpx_5																					
9,0	2,0	0	1,0	3,0																					
8	170/2	0,1m FeCl ₂	332	<table border="1"> <tr> <td>1</td> <td>2</td> <td>3</td> <td>4</td> <td>5</td> <td>6</td> <td>7</td> </tr> <tr> <td>Q Am</td> <td>Pl Cpx</td> <td>Pl_{85} Cpx_{55}</td> <td>Cpx_{80}</td> <td>Gr_{96}</td> <td>Cpx_4 Mt</td> <td>Cc</td> </tr> <tr> <td>6,6</td> <td>3,1</td> <td>1,0</td> <td>0,1</td> <td>0</td> <td>0,9</td> <td>1,2</td> </tr> </table>	1	2	3	4	5	6	7	Q Am	Pl Cpx	Pl_{85} Cpx_{55}	Cpx_{80}	Gr_{96}	Cpx_4 Mt	Cc	6,6	3,1	1,0	0,1	0	0,9	1,2
1	2	3	4	5	6	7																			
Q Am	Pl Cpx	Pl_{85} Cpx_{55}	Cpx_{80}	Gr_{96}	Cpx_4 Mt	Cc																			
6,6	3,1	1,0	0,1	0	0,9	1,2																			



лазовой околоскарновой зоны (5). По сравнению с нейтральным раствором NaCl с повышением кислотности возрастает миграционная активность кальция, что выражается в увеличении основности плагиоклаза во всех эндоконтактных зонах, закономерно возрастающей с приближением к собственно скарновым зонам вплоть до битовнита (Pl_{80}).

Вообще состав полевых шпатов в околоскарновых и более удаленных эндоконтактных зонах оказывается чувствительным индикатором состава раствора. При воздействии натриевых растворов исходные олигоклаз-андезин и микроклин гранодиорита замещаются кислым плагиоклазом, содержание анортитовой молекулы в котором снижается с повышением щелочности раствора. Кислые растворы приводят к образованию основных плагиоклазов. Введение калия в раствор наряду с натрием даже в отношении 1 : 4 (в мол.%) стабилизирует сохранение калиевого полевого шпата (см. табл. 2, кол. 3). При более высоком соотношении K/Na калиевый полевой шпат начинает замещать плагиоклаз.

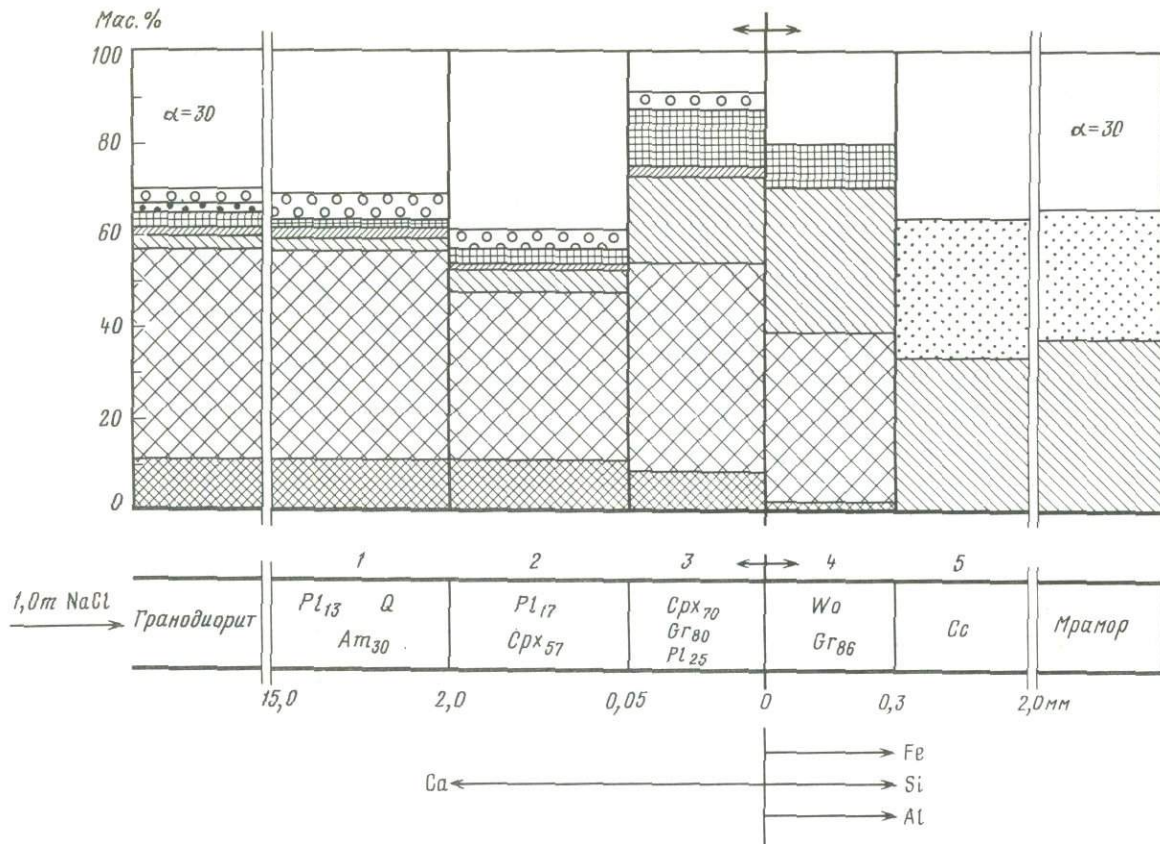
Для изучения влияния на строение биметасоматической колонки повышения активности в растворе других породообразующих компонентов были проведены эксперименты в растворах $CaCl_2$, $MgCl_2$, $AlCl_3$ и $FeCl_2$ (см. табл. 2, кол. 5–8). Главные закономерности строения колонок, выраженные в последовательности и минеральном составе зон, остаются такими же, что и в растворах NaCl и HCl, хотя в деталях все колонки различны. Общими чертами являются развитие скарновых парагенезисов преимущественно в экзоконтакте (по мрамору) и устойчивое положение пироксен-плагиоклазовой эндоконтактной зоны с весьма основным составом плагиоклаза. Это вполне понятно, так как растворы $MgCl_2$, $AlCl_3$ и $FeCl_2$ сильно гидролизуются в условиях опытов и действуют как соляная кислота.

Катионная специфика этих растворов не сильно влияет на принципиальные закономерности строения, которые в основном определяются биметасоматическим взаимодействием гранодиорита и мрамора. Все же можно отметить появление волластонита в эндоконтакте в опыте с раствором $CaCl_2$ (кол. 5), исчезновение граната и более интенсивное развитие пироксена при повышении активности магния (кол. 6), осаждение магнетита на фронте растворения кальцита при воздействии железосодержащего раствора (кол. 8).

Привнос и вынос вещества при биметасоматическом взаимодействии. Анализ валового химического состава биметасоматических зон экспериментальных колонок на микрозонде методом сканирования по профилям предоставляет уникальные возможности для исследования закономерностей миграции вещества и баланса привноса–выноса компонентов. В отличие от природных объектов при эксперименте однозначно сохраня-

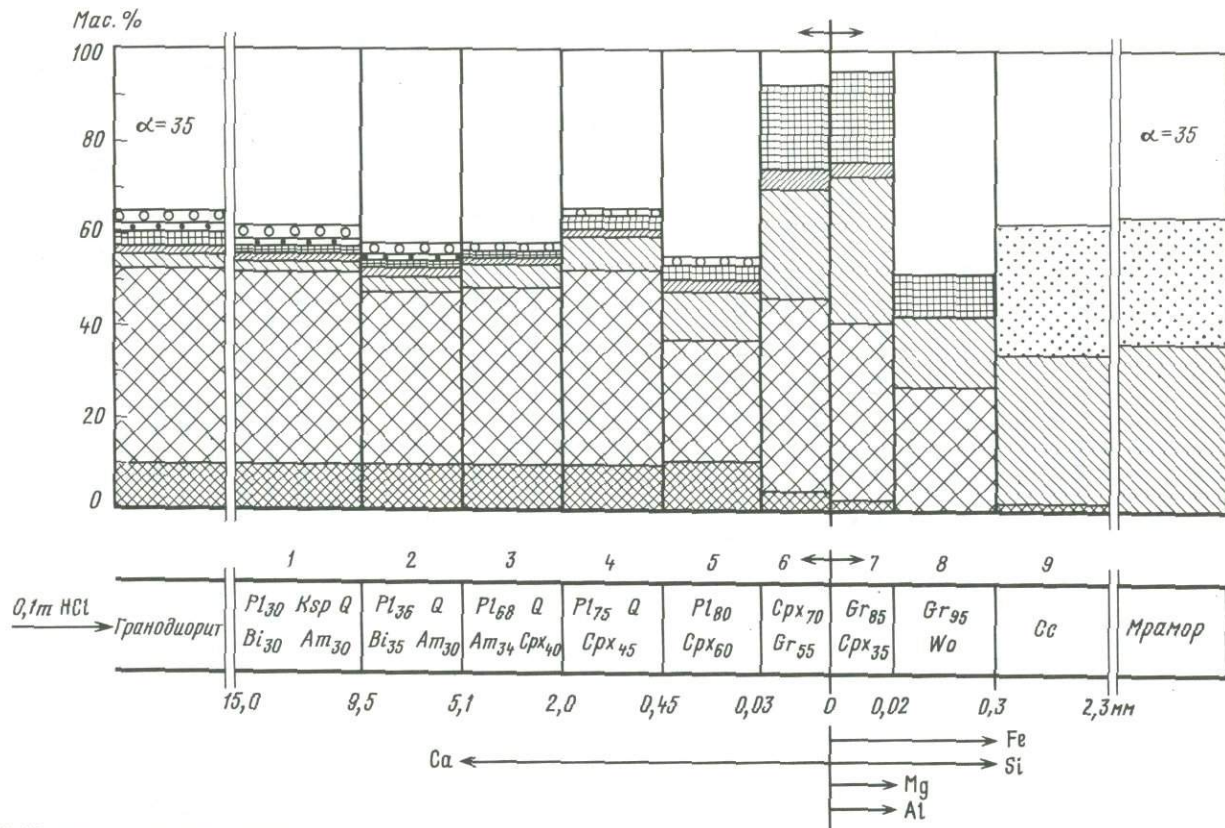
Р и с. 1. Изменение по зонам колонки содержаний породообразующих компонентов при взаимодействии гранодиорита и мрамора в опыте с раствором 1,0 *m* NaOH (см. табл. 2, кол. 1)

1 — Na_2O ; 2 — K_2O ; 3 — FeO; 4 — MgO; 5 — CaO; 6 — SiO_2 ; 7 — Al_2O_3 ; 8 — CO_2 ; 9 — поровое пространство; α — пористость (в об. %) исходных уплотненных порошков гранодиорита и мрамора



Р и с. 2. Изменение по зонам колонки содержаний породообразующих компонентов при взаимодействии гранодиорита и мрамора в опыте с раствором 1,0 M NaCl (см. табл. 2, кол. 2)

Условные обозначения те же, что и на рис. 1



Р и с. 3. Изменение по зонам колонки содержаний породообразующих компонентов при взаимодействии гранодиорита и мрамора в опыте с раствором 0,1 M HCl (см. табл. 2, кол. 4)

Условные обозначения те же, что и на рис. 1

ется постоянство объема, заданного объемом платиновой пробирки. Однако еще более важно, что рентгеноспектральный метод регистрирует интенсивность излучения данного элемента, которая пропорциональна числу его атомов в единице объема, что позволяет непосредственно судить о привносе или выносе элемента по сравнению с его содержанием в исходном гранодиорите или мраморе.

В качестве примера рассмотрим миграцию вещества при контактовом взаимодействии гранодиорита и мрамора в опыте с раствором 1,0 *m* NaCl (кол. 2). Средний химический состав зон полученной колонки приведен в табл. 3. Он определялся усреднением данных сканирования по нескольким профилям в пределах каждой зоны. Состав неизмененного гранодиорита и мрамора пересчитан с учетом исходной пористости, определявшейся взвешиванием при заполнении пробирки перед опытом. Привнос (+) или вынос (-) вещества в каждой зоне устанавливался по разности между содержанием компонента (в мас.%) в данной зоне и в исходной породе (табл. 4). Наряду с этим приведены данные по абсолютным весовым значениям привноса или выноса компонентов (в мг).

Из двух вариантов расчета баланса вещества более предпочтительным оказывается второй, исключаящий внешнюю амфибол-кварц-плаггиоклазовую зону (1), изменение состава которой по сравнению с гранодиоритом связано в основном не с биметасоматическим обменом компонентов, а с частичным выносом их во внешний объем раствора через открытое отверстие пробирки и с привносом из раствора Na₂O.

Сопоставление миграции вещества в эндо- (2 + 3) и экзоконтактных (4 + 5) зонах обнаруживает хорошую взаимную компенсацию. Все компоненты, для которых устанавливается вынос из эндоконтактных зон (SiO₂, Al₂O₃, MgO), привносятся в экзоконтактные зоны в соответствующих количествах с хорошим соблюдением суммарного баланса. Из мрамора в гранодиорит переносится эквивалентное количество CaO. За пределы области контактового взаимодействия существенно выносятся K₂O, CO₂ и незначительно SiO₂. Из внешнего источника (раствора NaCl) заметно привносится Na₂O.

Особо следует остановиться на поведении железа, для которого устанавливается привнос не только в экзо-, но и в эндоконтактные зоны. Источником железа в данном случае служили более удаленные от контакта области гранодиорита, в частности зона *Pl + Q + Am*, где содержание FeO уменьшается более чем в 2 раза (см. табл. 3). Именно хорошая экстракция железа из феррических минералов гранодиорита хлоридными растворами обеспечивает его транспорт в зону контактового взаимодействия и способствует образованию здесь собственно скарных пироксен-гранатовых парагенезисов. Наличие встречного потока кальция со стороны мрамора вызывает связывание железа в твердые фазы (*Cpx*, *Gr*) и накопление его в приконтактной области. В результате происходит как бы стягивание вещества к контакту, что приводит к локальному увеличению здесь плотности среды (зарастанию пористости), как это хорошо видно на рис. 2 и 3. Образуются весьма плотные приконтактные зоны, пористость которых уменьшается с 30 до 5–2% — значений, характерных не для порошков, а для массивных горных пород. При этом пористость соседних зон увеличивается. Если процесс происходит таким же образом и в природе, то можно предпола-

гать контракционную усадку породы в этих зонах (зона 2 в кол. 2, зоны 5 и 8 в кол. 4).

Аналогичные расчеты были сделаны и для остальных колонок. Итоговые результаты приведены в табл. 5. Они хорошо иллюстрируют влияние специфики состава раствора на закономерности миграции вещества. Часто наблюдающиеся отклонения от нулевого значения суммарного баланса не связаны с погрешностями расчета, а лишь указывают, что в этих случаях соответствующие компоненты испытывают более экстенсивную миграцию, не ограничивающуюся выбранной для анализа приконтактной областью, — выносятся из нее или привносятся из соседних зон. Это особенно характерно для кол. 5 и 6, полученных при участии растворов CaCl_2^0 и MgCl_2 , реакционные зоны которых имеют большую мощность.

Сопоставление экспериментальных колонок с природными скарнами. Так же как это типично для скарнов, контактово-реакционные зоны экспериментальных колонок имеют простой фазовый состав. Как правило, они сложены не более чем двумя минералами: $\text{Cpx} + \text{Gr}$, $\text{Gr} + \text{Wo}$, $\text{Wo} + \text{Cpx}$, $\text{Pl} + \text{Cpx}$, Cpx , Gr , Wo . В табл. 6 приведены результаты химических анализов некоторых фаз из зон экспериментальных колонок. По химическому составу они ничем не отличаются от обычных минералов, распространенных на скарновых месторождениях.

Характерной особенностью экспериментальных биметасоматических колонок является переменность состава клинопироксенов, гранатов, плагиоклазов в пределах зон. На приведенных в табл. 2 и на рис. 1–3 схемах колонок указан средний состав минералов по зонам. В действительности он переменный, причем изменяется закономерно на протяжении каждой зоны. Так, например, железистость клинопироксена и основность плагиоклаза, как правило, возрастают в направлении исходного контакта, а железистость граната максимальна в экзоконтактных зонах и всегда увеличивается с приближением к мрамору [4]. Как впервые показал Д.С. Коржинский, переменность составов минералов должна максимально широко проявляться при диффузионном метасоматозе, что может служить главным критерием отличия в природе диффузионных колонок от инфильтрационных. Экспериментальное моделирование убедительно подтверждает этот тезис.

Изменение состава минералов находится в хорошем соответствии с направлением диффузионных потоков. Наиболее однозначно это выражено для плагиоклаза. Повышение железистости пироксена эндоскарновых зон к контакту хорошо объясняется опережающим диффузионным транспортом железа по сравнению с магнием в хлоридных растворах. Как было показано ранее [4], регулярное образование существенно андрадитового граната в экзоконтактных зонах, по-видимому, связано с локальным производством кислорода при замещении кальцита силикатными минералами. Освобождение при этой реакции CO_2 вызывает сдвиг вправо равновесия во флюиде: $2\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \leftrightarrow \text{CH}_4 + 2\text{O}_2$. В результате локально возрастает концентрация кислорода и возникает его диффузионный поток в сторону гранодиорита, навстречу потоку железа. В экспериментальных кол. 5–8 (см. табл. 2) окислением железа и связыванием его в высокожелезистый гранат объясняется резкое понижение железистости клинопироксена в эндоскарновых зонах — вплоть до диоксида. Можно предполагать,

Таблица 3

Средний химический состав (в мас.%) зон экспериментальной колонки биметасоматических известковых скарнов (кол. 2, раствор 1,0 т NaCl) по данным сканирования на микрозонде

№ зоны	Минеральный состав	Мощность, мм	Число профилей	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃
Исходный гранодиорит ($\alpha = 30$ об.%)				46,1	0,5	10,9
Эндоконтактные зоны						
1	<i>Pl + Q + Am</i>	13,0	10	46,0	0,3	10,5
2	<i>Pl + Cpx</i>	1,95	9	37,2	0,3	10,4
3	<i>Cpx + Gr + Pl</i>	0,05	3	45,6	0,2	7,9
Экзоконтактные зоны						
4	<i>Wo + Gr</i>	0,3	7	38,0	0,0	1,0
5	<i>Cc</i>	1,7	6	1,5	0,0	0,3
Исходный мрамор ($\alpha = 35$ об.%)				0,0	0,0	0,0

FeO	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	CO ₂	Сумма
2,6	0,2	1,5	2,8	2,6	2,5	—	69,7
Эндоконтактные зоны							
1,1	0,2	1,4	2,7	5,2	0,4	—	67,8
2,5	0,1	1,2	5,5	4,5	0,2	—	61,9
12,8	0,4	1,7	19,6	2,5	0,1	—	90,8
Экзоконтактные зоны							
9,1	0,1	0,6	32,3	0,5	0,1	—	81,7
0,0	0,1	0,2	33,7	0,4	0,1	26,6	62,9
0,0	0,0	0,0	36,4	0,0	0,0	28,6	65,0

Таблица 4

Привнос и вынос вещества (в мас.% (1) и мг (2)) в зонах экспериментальной биметасоматической колонки 2 (раствор 1,0 т NaCl)

№ зоны	Минеральный состав	Мощность, мм		SiO ₂	Al ₂ O ₃
1	<i>Pl + Q + Am</i>	13,0	1	-0,1	-0,4
			2	-0,6	-2,3
2	<i>Pl + Cpx</i>	1,95	1	-8,9	-0,5
			2	-7,9	-0,4
3	<i>Cpx + Gr + Pl</i>	0,05	1	-0,5	-3,0
			2	0,0	-0,1
4	<i>Wo + Gr</i>	0,3	1	+38,0	+1,0
			2	+5,2	+0,4
5	<i>Cc</i>	1,7	1	+1,5	+0,3
			2	+1,2	+0,2
Первый вариант расчета баланса вещества (в мг)					
Эндозоны 1 + 2 + 3		15,0		-8,5	-2,8
Экзозоны 4 + 5		2,0		+6,4	+0,6
Общий баланс		17,0		-2,1	-2,2
Второй вариант расчета баланса вещества (в мг)					
Эндозоны 2 + 3		2,0		-7,9	-0,5
Экзозоны 4 + 5		2,0		+6,4	+0,6
Общий баланс		4,0		-1,5	+0,1

FeO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	CO ₂
-1,5	-0,1	-0,1	+2,6	-2,1	—
-8,8	-0,6	-0,6	+15,3	-12,3	—
-0,1	-0,3	+2,7	+1,9	-2,3	—
-0,1	-0,3	+2,4	+1,7	-2,0	—
+10,2	+0,2	+16,8	-0,1	-2,4	—
+0,2	0,0	+0,4	0,0	-0,1	—
+9,4	+0,6	-4,1	+0,5	+0,1	-31,2
+1,3	+0,1	-0,6	+0,1	0,0	-4,2
0,0	+0,2	-2,7	+0,4	+0,1	-2,3
0,0	+0,2	-2,1	+0,3	+0,1	-1,8
Первый вариант расчета баланса вещества (в мг)					
-8,7	-0,9	+2,2	+17,0	-14,4	—
+1,3	+0,3	-2,7	+0,4	+0,1	-6,0
-7,4	-0,6	-0,5	+17,4	-14,3	-6,0
Второй вариант расчета баланса вещества (в мг)					
+0,1	-0,3	+2,8	+1,7	-2,1	—
+1,3	+0,3	-2,7	+0,4	+0,1	-6,0
+1,4	0,0	+0,1	+2,1	-2,0	-6,0

Таблица 5

Сопоставление привноса и выноса вещества (в мг) в эндо- и экзоконтактных зонах экспериментальных колонок

№ колонки	Раствор	Зона колонки	Мощность, мм	SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	CO ₂
1	1,0 м NaOH	Эндозоны 3 + 4	4,0	-6,6	-0,9	-0,4	-0,7	-0,4	+7,7	-3,4	-
		Экзозоны 5 + 6	2,0	+12,3	+0,2	+0,1	+0,2	+2,9	+1,0	+0,1	-5,7
		Суммарный баланс	6,0	+5,7	-0,7	-0,3	-0,5	+2,5	+8,7	-3,3	-5,7
2	1,0 м NaCl	Эндозоны 2 + 3	2,0	-7,9	-0,5	+0,1	-0,3	+2,8	+1,7	-2,1	-
		Экзозоны 4 + 5	2,0	+6,4	+0,6	+1,3	+0,3	-2,7	+0,4	+0,1	-6,0
		Суммарный баланс	4,0	-1,5	+0,1	+1,4	0,0	+0,1	+2,1	-2,0	-6,0
3	0,8 м NaCl + + 0,2 м KCl + + 5 · 10 ⁻³ м NaOH	Эндозоны 3 + 4 + 5	0,95	-3,9	-0,7	+1,0	-0,2	+2,4	+0,2	-0,5	-
		Экзозоны 6 + 7	2,05	+4,5	+0,2	+0,6	+0,2	-3,9	+0,2	+0,1	-5,2
		Суммарный баланс	3,0	+0,6	-0,5	+1,6	0,0	-1,5	+0,4	-0,4	-5,2
4	0,1 м HCl	Эндозоны 4 + 5 + 6	2,0	-4,7	-0,2	+0,2	0,0	+5,3	-1,4	-2,0	-
		Экзозоны 7 + 8 + 9	2,3	+5,1	+0,2	+1,4	+0,2	-5,7	+0,2	+0,1	-4,0
		Суммарный баланс	4,3	+0,4	0,0	+1,6	+0,2	-0,4	-1,2	-1,9	-4,0
5	1,0 м CaCl ₂	Эндозоны 2 + 3	5,0	-50,8	-0,1	-3,8	-0,5	+21,0	-5,7	-5,4	-
		Экзозоны 4 + 5 + 6 + 7	6,5	+46,4	+0,3	+2,8	+1,0	-42,5	+0,2	0,0	-33,2
		Суммарный баланс	11,5	-4,4	+0,2	-1,0	+0,5	-21,5	-5,5	-5,4	-33,2
6	1,0 м MgCl ₂	Эндозоны 2	6,2	-52,1	+5,3	-2,0	+4,5	+26,6	-5,3	-6,7	-
		Экзозоны 3 + 4 + 5	7,4	+62,4	+1,0	+3,5	+10,8	-38,5	+0,6	0,0	-30,3
		Суммарный баланс	13,6	+10,3	+6,3	+1,5	+15,3	-11,9	-4,7	-6,7	-30,3

что подобный механизм действует и в природе, так как экзоконтактовый гранат всегда имеет более высокую железистость, чем гранат эндоскарнов [2, 7].

Заметим, что в целом механизм биметасоматического взаимодействия достаточно сложен. Его полное количественное описание может быть получено только путем численного моделирования на ЭВМ. В этом направлении сейчас достигнуты определенные успехи [3], однако здесь мы не будем останавливаться на этой специальной проблеме.

Проведем сопоставление принципиальных особенностей строения природных и экспериментальных скарновых колонок. За основу примем классическую последовательность зон, впервые установленную Д.С. Коржинским на Турьинских рудниках Урала [6, 7]:

0. Кварцевый диорит.

1. Осветленный кварцевый диорит ($Pl_{20-35} + Q + Cpx$).

2. Околоскарновая пироксен-плаггиоклазовая порода ($Pl_{35-75} + Cpx$).

3. Пироксен-гранатовый эндоскарн ($Gr_{<50} + Cpx$).

4. Мономинеральный гранатовый экзоскарн, частично эндоскарн ($Gr_{>50}$).

5. Мономинеральный салитовый экзоскарн (Cpx_{50-25}), вместо которого в редких случаях появляется волластонитовый скарн ($Wo, Wo + Adr$).

00. Мраморизованный известняк (Cc).

Можно только удивляться, насколько близки последовательность зон и минеральный состав турьинских скарнов и экспериментальных колонок, полученных при контактовом взаимодействии гранодиорита и мрамора в присутствии хлоридных растворов.

Продцируем, как рассматривал биметасоматический процесс Д.С. Коржинский в работе 1948 г.: "Самое замещение идет таким образом, что кварцевый диорит, теряя кремнезем и обогащаясь кальцием, замещается диопсид-плаггиоклазовой породой, а затем пироксен-гранатовым и гранатовым скарном. Теряемый силикатовой породой кремнезем диффундирует в известняк и замещает его пироксеновым скарном, а затем, по мере перемещения глинозема, и гранатовым скарном. Разрастание происходит за счет одновременного удаления от первичного контакта границ между зонами" [7, с. 102]. Именно такой процесс удается теперь наблюдать непосредственно благодаря возможностям эксперимента. Его динамику наглядно отражают приведенные выше рисунки и таблицы баланса вещества.

Закономерности эволюции минерального и химического состава реакционных зон экспериментальных колонок по мере продвижения вдоль колонки от гранодиорита к известняку удобно рассмотреть на диаграммах состав—парагенезис (рис. 4). Данные экспериментального моделирования подтверждают справедливость принятия при построении этих диаграмм в качестве виртуальных инертных компонентов Si, Al и Ca, как это было впервые предложено для известковых скарнов Д.С. Коржинским. На рис. 1—3 отчетливо видно, что именно эти компоненты обладают наибольшей устойчивостью масс, наиболее монотонным, однонаправленным изменением содержания в зонах колонок.

На треугольниках составов (см. рис. 4, а—з) нанесены только те минералы, которые присутствуют в контактово-реакционных зонах соответствующих колонок.

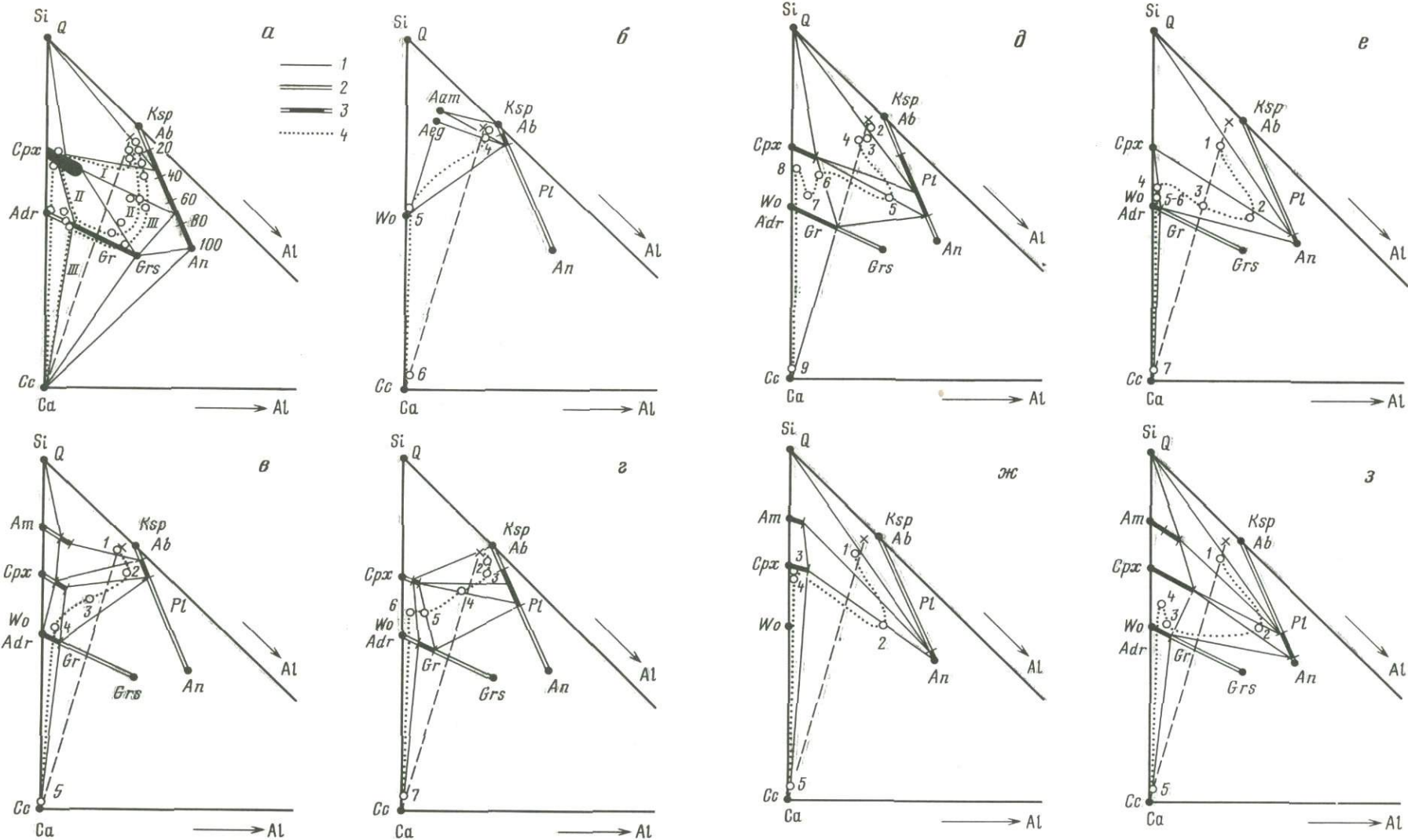
Таблица 6

Химический состав некоторых минералов экспериментальных биметасоматических колонок, по данным локального рентгеноспектрального анализа

№ п/п	№ колонки	№ зоны	Минерал	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃								
							FeO	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	Сумма	
1	1	5	Wo	50,7	0,1	0,2								
2	1	4	Aeg ₆₀	53,0	2,2	4,7	0,2	0,3	0,8	47,1	0,5	0,1	100,0	
3	2	2	Cpx ₇₈	50,3	0,3	7,1	15,3	0,2	5,6	10,0	8,8	0,1	100,0	
4	2	3	Cpx + Gr	46,6	0,2	6,2	17,7	0,3	2,6	18,5	3,0	0,2	100,0	
5	2	4	Gr ₈₃	37,2	0,0	3,3	18,5	0,3	2,1	24,9	1,1	0,1	100,0	
6	3	3	Ksp	64,4	0,0	19,8	23,1	0,1	1,3	34,2	0,7	0,1	100,0	
7	3	3	Cpx ₄₈	50,0	0,4	4,4	0,1	0,0	0,1	0,1	4,4	11,1	100,0	
8	3	4	Pl ₃₀	58,8	0,0	26,0	13,2	0,2	8,0	21,7	1,8	0,3	100,0	
9	3	4	Cpx ₆₉	47,8	0,1	4,5	0,2	0,1	0,0	6,3	8,0	0,6	100,0	
10	3	5	Cpx + Gr	44,4	0,1	5,3	21,5	0,5	3,4	20,2	1,8	0,2	100,0	
11	3	6	Gr ₆₈	37,2	0,0	6,7	22,7	0,1	1,4	24,4	1,2	0,4	100,0	
12	3	6	Gr ₉₃	37,4	0,1	1,5	20,0	0,0	1,4	33,7	0,9	0,1	100,0	
13	4	1	Ksp	62,3	0,5	20,0	26,6	0,1	1,4	31,9	0,9	0,1	100,0	
14	4	2	Pl ₃₅	58,3	0,1	26,6	0,1	0,0	0,0	7,3	7,4	0,2	100,0	
15	4	2	Bi ₄₅	37,1	2,5	16,3	17,4	0,3	11,7	0,1	1,1	9,5	96,0	
16	4	3	Pl ₆₄	49,4	0,0	32,2	0,2	0,1	0,2	13,6	4,2	0,1	100,0	
17	4	3	Am ₃₇	50,0	0,6	5,4	14,1	0,4	13,3	11,6	1,7	0,4	97,5	
18	4	5	Pl ₈₃	44,5	0,1	35,0	0,5	0,0	0,1	17,8	2,0	0,0	100,0	
19	4	5	Cpx ₅₉	47,3	0,3	3,9	18,1	0,2	6,9	22,0	1,2	0,1	100,0	
20	4	6	Cpx + Gr	44,0	0,4	2,2	21,9	0,4	4,3	26,4	0,3	0,1	100,0	
21	4	7	Gr + Cpx	39,1	0,2	2,5	23,4	0,0	1,1	33,7	0,0	0,0	100,0	
22	4	8	Gr ₉₁	37,0	0,1	1,7	25,6	0,0	1,5	33,6	0,5	0,1	100,0	
23	5	2	Pl ₉₈	43,2	0,1	36,2	0,1	0,0	0,0	20,1	0,3	0,0	100,0	
24	5	2	Cpx ₂₁	53,2	0,2	4,6	5,8	0,2	11,9	24,1	0,0	0,0	100,0	
25	5	4	Wo	53,0	0,1	0,0	0,2	0,0	0,0	46,2	0,5	0,0	100,0	
26	5	5	Gr ₉₉	36,1	0,2	0,3	29,0	0,0	0,5	33,8	0,0	0,1	100,0	
27	6	1	Pl ₉₀	43,8	0,2	35,0	0,1	0,1	0,4	19,2	1,2	0,0	100,0	
28	6	2	Cpx ₁₉	51,9	0,5	2,2	5,6	0,1	13,5	24,9	1,2	0,1	100,0	
29	6	2	Pl ₉₁	43,9	0,1	35,3	0,2	0,0	0,8	18,7	0,9	0,1	100,0	
30	6	3	Cpx ₄₂	52,1	0,2	1,1	12,5	0,0	9,8	24,0	0,3	0,0	100,0	
31	6	4	Cpx ₁₂	54,1	0,0	0,6	3,8	0,0	15,6	25,2	0,6	0,1	100,0	
32	7	3	Gr ₉₈	38,3	0,1	0,3	26,3	0,2	0,3	34,4	0,0	0,1	100,0	
33	8	3	Pl ₈₃	43,9	0,0	34,7	0,6	0,1	0,1	18,5	2,1	0,0	100,0	
34	8	5	Gr ₉₄	37,5	0,2	1,0	25,8	0,0	1,2	33,5	0,7	0,1	100,0	
35	8	6	Cpx ₄	51,8	0,1	1,1	1,4	0,2	17,7	26,6	1,0	0,1	100,0	

Для сопоставления на рис. 4, а помещена фазовая диаграмма составов для пород скарновых зон Турьинских рудников, по Д.С. Коржинскому [6], на которой точечными линиями показаны наблюдающиеся типы строений колонок (I-III). Наиболее обычный тип зональности отмечен соединительной линией II. Именно он приведен выше в качестве классической

последовательности скарновых зон. Д.С. Коржинский подчеркивает, что характернейшей чертой процесса образования биметасоматических скарнов является метасоматическая десиликация полевошпатовой породы, причиной которой является малая подвижность глинозема сравнительно с кремнеземом. Преимущественная диффузия кремнезема в известняк



Р и с. 4. Диаграммы состав—парагенезис для природных скарнов Турьинских месторождений (а) и экспериментальных кол. 1–7 (б–з)

1 — сосуществующие фазы; 2 — теоретические пределы составов минералов—

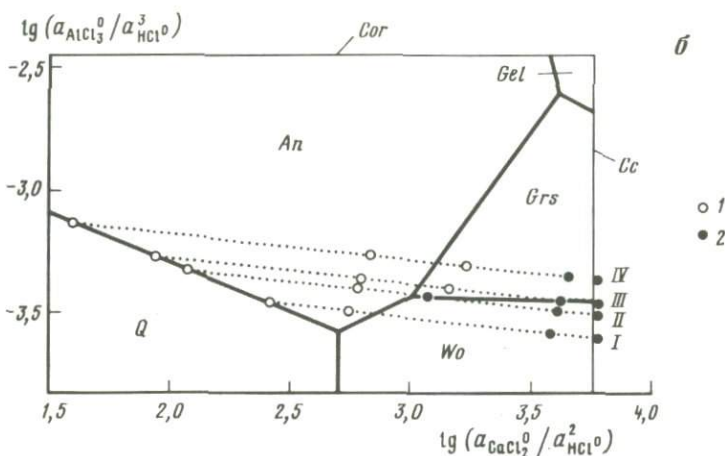
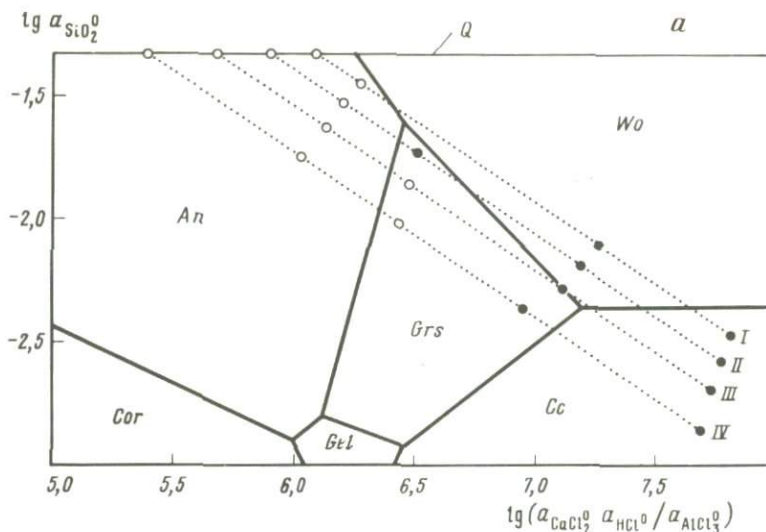
приводит к относительному обогащению эндоконтактных зон глиноземом по сравнению с отношением Al/Si в исходной алюмосиликатной породе. На треугольнике составов это графически выражается характерным "зигзагом десиликации": все фигуративные точки эндоконтактных зон лежат правее пунктирной соединительной линии кварцевый диорит—кальцит, а точки всех экзоконтактных зон — левее.

Значительно более интенсивный массоперенос кремнезема сравнительно с глиноземом в область экзоконтакта отчетливо проявлен и в эксперимен-

твердых растворов; 3 — области составов, реализующихся в зонах данной колонки; 4 — путь эволюции минеральных парагенезисов зон вдоль колонки от гранодиорита до мрамора; номера зон соответствуют рис. 1–3 и табл. 2

тальных колонках. Все фигуративные точки экзоконтактных зон на диаграммах рис. 4, б–з сильно смещены влево, прижаты к вертикальной стороне треугольника Si—Ca. Пути фигуративных линий природных и экспериментальных колонок принципиально подобны. Однако имеется одно заметное отличие: в экспериментальных колонках значительно слабее развита зона пироксен-гранатового эндоскарна, имеющая к тому же менее глиноземистый состав, чем это типично для природных скарнов.

Из этой, как правило, очень узкой зоны (см. рис. 2, 3) происходит час-



Р и с. 5. Положение фигуративных линий (последовательностей зон) экспериментальных и природных скарновых колонок на диаграммах активностей в модельной скарновой системе $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}-\text{HCl}-\text{CO}_2$ при $T = 600^\circ\text{C}$, $P = 1$ кбар, $X_{\text{CO}_2} = 10^{-2}$

I – кол. 1; II – кол. 2–4; III – кол. 5–7; IV – зональность турьинских скарнов [6, 7]; 1 – эндоконтактные зоны; 2 – экзоконтактные зоны

тичный вынос Al_2O_3 , в результате чего фигуративная точка зоны располагается не правее, а левее соединительной линии гранодиорит–кальцит (см. рис. 4, б–д). А максимальная десиликация проявлена в предыдущей, пироксен-плаггиоклазовой зоне.

На рис. 5 приведена расчетная диаграмма фазовых соотношений в упрощенной скарновой системе $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}-\text{HCl}-\text{CO}_2$ в координатах активностей нейтральных хлоридных комплексов HCl^0 , CaCl_2^0 , AlCl_3^0

и растворенного в воде кремнезема SiO_2^0 . Термодинамические данные для твердых фаз и частиц раствора приняты по работам Г.С. Хелгесона и др. [см. 4]. Расчеты равновесий выполнены для условий экспериментов: $T = 600^\circ\text{C}$, $P = 1$ кбар, $X_{\text{CO}_2} = 10^{-2}$ по программе PGC-1 (автор В.Н. Балашов). Углекислота специально в систему не вводилась, но она содержалась в водном растворе и воздухе, заполнявшем часть объема вкладыша, а также выделялась при разложении кальцита. Величина $X_{\text{CO}_2} = 10^{-2}$ оценена по чувствительным к CO_2 минеральным равновесиям [4].

По минеральным парагенезисам зон могут быть выделены три типа экспериментальных колонок: I — без граната (в растворах NaOH , Na_2CO_3 , NaF , Na_2SiO_3 , KOH и в чистой H_2O [4]); II — с андрадитом в экзоконтактных зонах при отсутствии граната в эндоконтакте (в растворах AlCl_3 , FeCl_3 , FeCl_2 , иногда CaCl_2 и MgCl_2); III — колонки с андрадитовым гранатом в экзоконтактных зонах и гранатом промежуточного состава со стороны эндоконтакта (в растворах NaCl , KCl , относительно слабоконцентрированном растворе HCl , иногда CaCl_2 и MgCl_2). Последовательность зон экспериментальных колонок строго соответствует последовательности расположения полей на фазовой диаграмме активностей (см. рис. 5) за исключением S_{rx} , который находится за пределами рассматриваемой системы.

На диаграмме ориентировочно нанесены фигуративные точки зон экспериментальных колонок в соответствии с их фазовым составом и проведены соединительные линии, показывающие пути смены минеральных парагенезисов в колонках. Совпадение экспериментальных последовательностей зон с возможными путями на физико-химической диаграмме может служить хорошим аргументом в пользу достижения локального равновесия при эксперименте.

Выделенные типы экспериментальных колонок представлены на диаграмме последовательностями I, II, III. Здесь же нанесена последовательность зон природных скарнов турьинского типа (IV), соответствующая линии II на рис. 4, а. По расположению точек на этой количественной диаграмме можно с довольно хорошей надежностью оценить вариации активностей и отношений активностей породообразующих компонентов в зонах колонок и проследить направленность их изменений при движении вдоль колонки от мрамора (поле Cc) к гранодиориту (поле Q).

Сопоставление показывает, что все экспериментальные колонки по сравнению с природными образуются в условиях несколько более высокой активности кремнезема (см. рис. 5, а) и относительно пониженной активности глинозема (см. рис. 5, б). По-видимому, именно этим объясняются слабое развитие в них эндоскарнового граната и его меньшая глиноземистость. В щелочных растворах и чистой воде (тип I) условия стабильности граната вообще не достигаются. Как можно видеть, ближе всего к природным скарнам оказываются колонки, полученные в близонейтральных и слабокислых хлоридных растворах (тип III).

Необходимость понижения отношения $a_{\text{SiO}_2}/a_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ для успешного образования гранатовых эндоскарнов подтверждается появлением мощных эндоконтактных зон гроссулярового и промежуточного граната (Gr_{50}) при замене гранодиорита лабрадором или смесью окислов $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{FeO}$ в равном мольном соотношении [4].

Как отмечает Д.С. Коржинский [6, 7], и в природных условиях гранатовые и пироксен-гранатовые зоны возникают на скарных месторождениях не сразу, а лишь после достижения высокой степени десиликации приконтактной пироксен-плаггиоклазовой зоны. Так, например, на Турьинских рудниках он выделяет наряду с наиболее распространенными типами зональности II и III (см. рис. 4, а) более ранний тип I, отличающийся отсутствием гранатовых парагенезисов и неполным проявлением зональности.

Теоретически при плоском контакте и нормальном развитии колонки зональность и степень десиликации во времени не должны изменяться. Поэтому для объяснения "прогрессивной десиликации" Д.С. Коржинский привлекает специфику выпуклых контактов, контракционную усадку, а также вероятность нарушения граничных условий процесса с течением времени. Последнее он связывает с обедненностью поровыми растворами алюмосиликатной породы на удалении от флюидопроводящей контактовой области и, как следствие, с затруднением диффузионного притока кремнезема в пироксен-плаггиоклазовую зону по мере разрастания колонки. Такая ситуация может быть довольно универсальной для скарных месторождений, но в наших экспериментах она не исследовалась.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты экспериментального моделирования однозначно доказывают, что для формирования типичных скарных парагенезисов не требуется дополнительного привноса петрогенных компонентов из внешнего источника, а вполне достаточно тех компонентов, которые имеются на месте в исходной алюмосиликатной и карбонатной породах. Впрочем, это утверждение само по себе довольно очевидно, а проведенные эксперименты только лишний раз его подтвердили. Принципиально важно, что с помощью эксперимента удалось доказать реальность самопроизвольной диффузионной перегруппировки компонентов с образованием именно той последовательности зон, которая так характерна для известковых скарнов, иначе говоря, показать, что такой процесс не просто возможен, но является *непременным следствием контактового взаимодействия*.

Однако биметасоматическое взаимодействие даже при наличии благоприятных для появления скарных минералов *P-T* условий далеко не всегда приводит к образованию скарнов. Экспериментально установлено, что только участие хлоридных растворов может обеспечить этот процесс. В присутствии щелочных, не содержащих Cl растворов типа NaOH, KOH, Na_2SiO_3 , K_2SiO_3 , Na_2CO_3 , NaHCO_3 , NaF, KF и др., а также в чистой воде типичные для скарнов пироксен-гранатовые парагенезисы не образуются. По известняку в этих условиях развиваются мощные волластонитовые зоны, а со стороны эндоконтакта появляются щелочные пироксены и амфиболы в ассоциации с K-Na щелочными полевыми шпатами или даже с фельдшпатоидами.

Интенсивная мобилизация железа и магния из темноцветных минералов алюмосиликатной породы, диффузионный перенос и накопление их в приконтактной области происходят только при воздействии хлоридных растворов. Сопоставление экспериментальных колонок с природными

скарнами позволяет заключить, что для образования биметасоматических известковых скарнов необходимо участие близнейтральных хлоридных растворов типа NaCl , KCl , CaCl_2 , MgCl_2 . По-видимому, эти растворы могут быть слабощелочными или слабокислыми. Специфика катионной составляющей растворов сказывается на особенностях скарновых парагенезисов, но принципиально не определяет сущности биметасоматического взаимодействия.

Таким образом, типичная скарновая зональность должна неизбежно возникать в результате контактового взаимодействия алюмосиликатных пород с известняками в присутствии хлоридных растворов при соответствующих P - T условиях. Зональная колонка известковых скарнов формируется за счет перераспределения породообразующих компонентов при встречной диффузии, сопровождающейся химическими реакциями. Дополнительный привнос компонентов из внешнего источника возможен, но не обязателен. По-видимому, только Na и K иногда поступают извне, а CO_2 выносится за пределы области скарнирования.

Следует, конечно, иметь в виду, что все сказанное относится только к наиболее ранней, собственно биметасоматической стадии формирования скарновой колонки. Весь опыт изучения скарновых месторождений позволяет утверждать, что в дальнейшем система, как правило, приобретает более открытый характер и для последующих стадий развития скарнового процесса, сопровождающихся рудообразованием, типичен интенсивный инфильтрационный привнос железа, кремнезема и рудных металлов из внешнего источника гидротермальными флюидами, эволюционирующими в сторону повышения кислотности [2, 7].

Обычное отсутствие скарнов в широко распространенных толщах переслаивающихся силикатных и карбонатных пород высоких ступеней регионального метаморфизма доказывает, что метаморфогенный флюид не в состоянии обеспечить скарнообразование. Как правило, скарны появляются только в ближнем контактовом ореоле гранодиоритовых, сиенитовых и габброидных интрузий, что может объясняться не только условиями высокой температуры, но и благоприятной хлоридной спецификой магматогенного флюида.

ЛИТЕРАТУРА

1. Жариков В.А. Геология и метасоматические явления скарново-полиметаллических месторождений Западного Карамазара. М.: Изд-во АН СССР, 1959. 372 с. (Тр. ИГЕМ АН СССР; Вып. 14).
2. Жариков В.А. Скарновые месторождения // Генезис эндогенных рудных месторождений. М.: Недра, 1968. С. 220–302.
3. Зарайский Г.П., Балашов В.Н. Метасоматическая зональность: Теория, эксперимент, расчеты // Очерки физико-химической петрологии. М.: Наука, 1987. Вып. 14. С. 136–182.
4. Зарайский Г.П., Жариков В.А., Стояновская Ф.М., Балашов В.Н. Экспериментальное исследование биметасоматического скарнообразования. М.: Наука, 1986. 232 с.
5. Коржинский Д.С. Контактные реакционно-метасоматические месторождения // Докл. АН СССР. 1941. Т. 33, № 2. С. 143–145.
6. Коржинский Д.С. Образование контактовых месторождений // Изв. АН СССР. Сер. геол. 1945. № 3. С. 12–33.

7. Коржинский Д.С. Петрология Турьинских скарновых месторождений меди. М.: Изд-во АН СССР, 1948. 148 с. (Тр. ИГН; Вып. 68).
8. Ochiai K. A reaction model relating skarn zones and ore formation at the Nippo Copper ore deposit, Kamaishi Mine, Northeastern Japan // Econ. Geol. 1987. Vol. 82. P 1001–1018.

УДК 550.8.013

Викт. Л. Барсуков, М.В. Борисов

ИНВЕРСИЯ КИСЛОТНОСТИ РАСТВОРОВ ПРИ САМОПЕРЕСТРОЙКАХ СТРУКТУРЫ ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ ПОТОКОВ

Д.С. Коржинский настойчиво подчеркивал огромную роль изменений кислотности—щелочности гидротермальных растворов в образовании руд и метасоматитов. Повышение щелочности растворов он не раз называл главной причиной рудоотложения.

Преобладает мнение о том, что смена режимов кислотности растворов, формирующих метасоматиты и рудные тела, обусловлена закономерной эволюцией состава флюидов, отделяющихся от "очага", или эволюцией, претерпеваемой флюидами на пути от "очага" до месторождения. И мало обращается внимания на то, что изменения состава и кислотности тех или иных порций раствора всегда происходят, не могут не происходить в пределах самого формирующегося месторождения.

Моделирование на ЭВМ геохимических следствий автосмещения гидротерм¹ показало, сколь значительны могут быть эти изменения. Так, когда в наших моделях (рис. 1) из трещинного канала в липаритах растекается часть исходных хлоридно-карбонатных кислых ($pH \approx 3 - 4$ при $150^\circ C$ в разных моделях) растворов *A*, то она не только образует ореолы инфильтрационной аргиллизации (или серицитизации) пород; но и существенно изменяет свой состав до *B* (см. таблицу) и приобретает щелочную реакцию ($pH = 7,2$ при $150^\circ C$). Эта щелочная порция растворов, равновесная с липаритом, не остается застойной, подчиняясь общей гидродинамической структуре трещинно-порового потока гидротерм, она фильтруется и вне ореолов кислотного выщелачивания по поровому пространству липарита. На участках (уровнях), где по гидродинамическим причинам поток гидротерм стягивается к трещинному каналу, щелочная поровая порция растворов смешивается в том или ином соотношении с растворами трещин и служит причиной рудо- и минералоотложения в жилах [1–3].

¹ Автосмещение – гидродинамическое явление, заключающееся в ритмическом конвективном обмене растворами между трещинными каналами и вмещающей их средой, в ритмическом то растекании, то стягивании потоков трещинно-поровой фильтрации [5].

Р и с. 1. Принципиальная схема гидродинамической структуры потока растворов, формировавших моделируемое месторождение в слоистой толще эффузивов

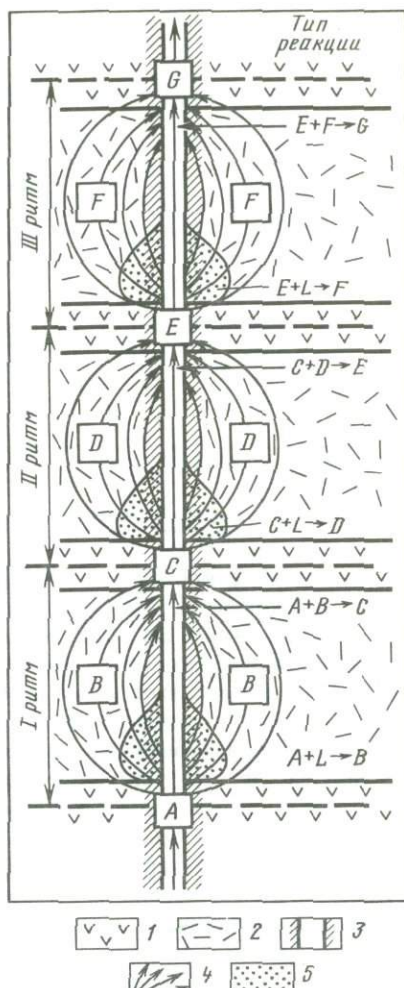
А — трещинный раствор исходного состава; С, Е, G — другие трещинные составляющие потока гидротерм; В, D, F — поровые составляющие потока; L — липарит; 1, 2 — горизонты липарита: 1 — малопроницаемые; 2 — высокопроницаемые; 3 — трещинная зона, изначально имевшая одинаковую фильтрационную проводимость по всему разрезу; 4 — линии тока растворов; 5 — ореолы кислотного выщелачивания липарита

Если бы гидродинамическая структура потока оставалась неизменной, такой, как она показана на рис. 1, то в течение всей рудной стадии на трех уровнях нашего модельного разреза продолжалось бы растекание части растворов из трещинного канала и разрастание (увеличение мощностей, объемов) ореолов кислотного выщелачивания пород, а на трех других уровнях — стягивание поровых составляющих потока в трещинный канал и осаждение в нем жильного и рудного материала.

Однако в природе внутростадийные подвижки то дополнительно открывают ("расширяют") те или иные участки трещин, то сужают ("притирают") их, нередко они образуют в трещинах "пробки" кластического материала. Неравномерное осаждение минерального груза также по-разному сужает "просвет" трещинных полостей на разных интервалах (уровнях) последних. Такие и подобные им события резко меняют фильтрационную проводимость (проницаемость) разных отрезков трещинного канала² и вызывают немедленные самоперестройки гидродинамической структуры потока рудообразующих растворов [4].

В результате этих самоперестроек может начинаться растекание кислых растворов в стороны от трещины там, где ранее такого растекания не происходило. И наоборот, там, где только что шло растекание кислых растворов и разрастание ореолов инфильтрационной аргиллизаци (или серицитизации) липарита, может начаться стягивание к трещине щелочных поровых составляющих гидротермального потока.

² Меняются, но в гораздо меньшей степени и локальные значения проницаемости вмещающих пород (например, в ореолах их гидротермального изменения). Здесь мы этим пренебрегаем.

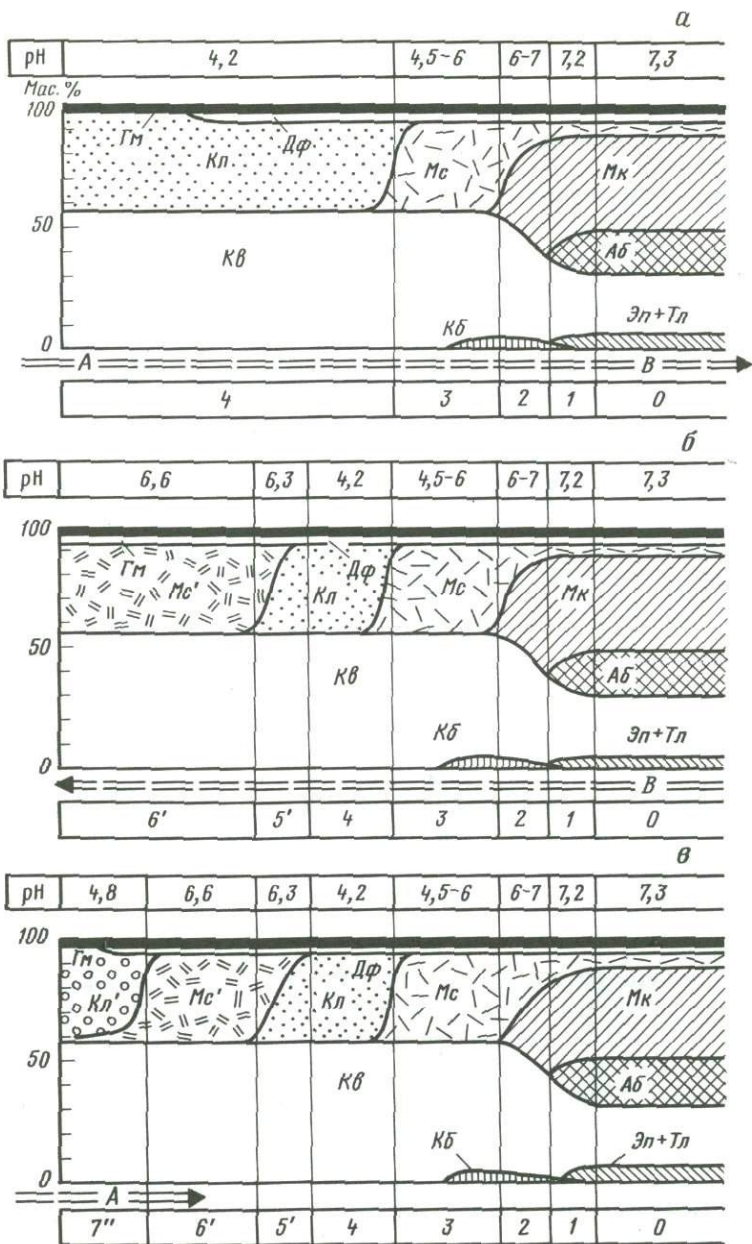


Состав (в моль/1000 г H₂O) трещинного (А) и порового (В) растворов в одной из исследованных моделей [1]

Компонент раствора	Раствор А	Раствор В
K	$7,36 \cdot 10^{-2}$	$5,12 \cdot 10^{-2}$
Na	$1,27 \cdot 10^{-1}$	$3,06 \cdot 10^{-1}$
Ca	$1,40 \cdot 10^{-2}$	$2,41 \cdot 10^{-5}$
Mg	$4,00 \cdot 10^{-3}$	$7,67 \cdot 10^{-6}$
Al	$9,10 \cdot 10^{-7}$	$1,14 \cdot 10^{-6}$
Si	$2,41 \cdot 10^{-3}$	$2,50 \cdot 10^{-3}$
Fe ²⁺	$2,89 \cdot 10^{-6}$	$3,33 \cdot 10^{-11}$
Fe ³⁺	$7,26 \cdot 10^{-8}$	$7,10 \cdot 10^{-8}$
Cl	$2,31 \cdot 10^{-1}$	$2,43 \cdot 10^{-1}$
CO ₂	1,00	$1,27 \cdot 10^{-1}$
Ионная сила pH	0,19	0,25
	4,24	7,28

Мы промоделировали на ЭВМ [4] последствия такого наложения поровых растворов на уже образованный ореол аргиллизации липарита (рис. 2, а). Каким бы образом (по каким трассам, с какой динамикой) ни происходило это наложение, наибольшие изменения в токе поровых растворов претерпевает самая тыловая, призальбандовая зона уже существующих колонок аргиллизации. Обусловлено это и тем, что парагенезисы тыловых зон наиболее неравновесны в контакте со щелочным поровым раствором, и тем, что возрастающие к стенкам трещинного канала пористость и микротрещиноватость аргиллизитов обеспечивают наивысшую "промываемость" (рост отношения масс раствора к массе аргиллизита) именно этих зон. На рис. 2, б приведены результаты расчетов: в уже существовавшем ореоле аргиллизитов возникает притрещинная (призальбандовая) аномальная, равновесная со щелочными растворами, кварцсеричитовая зона. Важно отметить, что одновременно с образованием "щелочной" наложенной зоны около стенок трещины в самой трещине начинается отложение жильных руд, поскольку на этом же интервале глубин (на этом же участке трещинного канала) начинается смешение трещинной и поровой составляющих гидротермального потока [2-4]. По логике вещей и жильные руды, и "щелочные" аномальные тыловые зоны мы привыкли относить к новой рудной стадии гидротермального процесса, более поздней, чем стадия кислотного выщелачивания (в модели — аргиллизации) липарита. Однако, по условиям моделирования [4], в пределы месторождения продолжает поступать все тот же кислый раствор неизменного состава, а на участках (уровнях) растекания этого раствора все время продолжается образование обычных аргиллизитов, т.е. продуктов вроде бы другой, "более ранней" стадии.

При последующих перестройках гидродинамической структуры гидротермального потока не исключена и новая смена направления перетоков растворов через стенку трещинного канала на этом же участке. Тогда



Р и с. 2. Нормальная зональность ореолов аргиллизации липарита (а) и ее усложнение при переориентации векторов тока растворов – образование "щелочной" тыловой зоны (б) и наложение на нее "поздних кислотных" парагенезисов (в), по данным моделирования метасоматических процессов с помощью ЭВМ [4]

0–7 – номера зон метасоматической колонки; рН – для раствора, равновесного с парагенезисами твердых фаз этих зон

Аб – альбит; Гм – гематит; Дф – дафнит; Кб – карбонаты; Кв – кварц; Кл – каолинит; Мк – микроклин; Мс – мусковит; Тл – тальк; Эп – эпидот

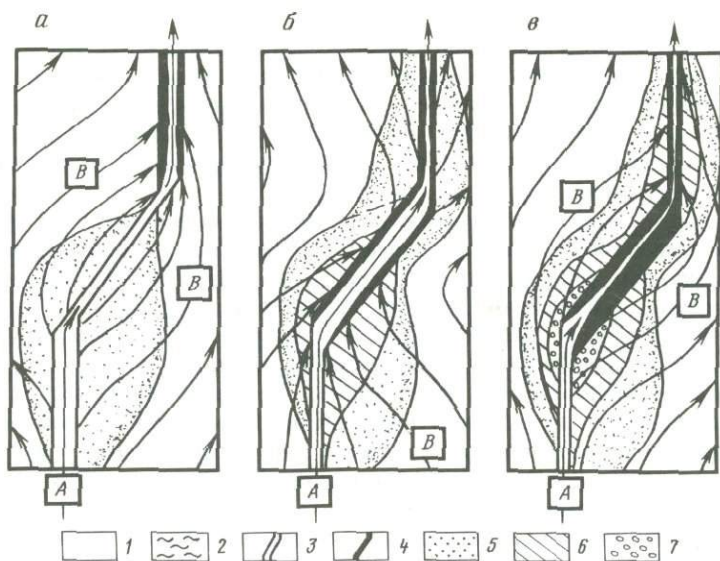
растекание здесь относительно кислых растворов в стороны от трещинной жилы вызовет резорбцию метасоматитов "щелочной" стадии и наступление на нее с тыла новых парагенезисов, которые по всем признакам (состав, наложение на "щелочной" метасоматоз) можно отнести к продуктам третьей, "поздней кислотной" стадии (см. рис. 2, в). Повторяем, что и в это время в пределы месторождения поступает все тот же, абсолютно неизменный раствор *A*, продолжающий на других уровнях (участках) формировать где ореолы кислотного выщелачивания, где наложенные на него продукты "щелочного" метасоматоза [4].

Предложенные здесь и ранее [1-4] решения задач массообмена, обусловленного автосмещением гидротерм, получены на моделях условного месторождения. Тем не менее они говорят о двух совершенно реальных вещах. Во-первых, в потоке гидротерм, контролировавшемся разрывами (трещинами, трещинными зонами, трубками взрыва, зонами дробления и т.п.), в пределах формируемого месторождения не могли не появляться порции растворов, разные по составу и кислотности-щелочности (типа *A* и *B*, см. таблицу). Во-вторых, движение этих разных порций непрерывно самонастраивалось (или самоперестраивалось) в соответствии с менявшимся во времени распределением в пределах месторождения локальных значений проницаемости разрывов и в меньшей мере вмещающей среды.

К сожалению, оба этих явления оказались пока вне поля зрения исследователей рудных месторождений, и в изучении гидротермального процесса сложилась сейчас несколько парадоксальная ситуация. Структурщики с большой долей достоверности реконструируют историю по разрывам, изменения морфологии самих разрывов во времени. Минералоги восстанавливают историю заполнения разрывов жильным материалом, распознают участки более и менее интенсивного минералоотложения. Однако практически ни те, ни другие не анализируют влияния ранжированных ими событий на характер движения растворов, формировавших исследуемые месторождения, хотя все формально признают, что именно движение растворов является основной динамической предпосылкой гидротермального рудообразования.

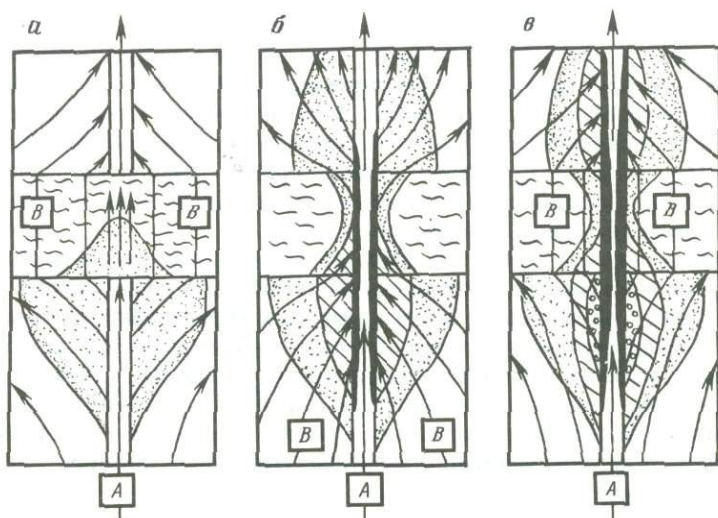
Рассмотрим несколько обычных, многократно описанных в литературе геологических ситуаций и попытаемся увидеть за структурными и минералогическими событиями вероятные изменения гидродинамических условий минералообразования и их отражения в локальных инверсиях щелочности растворов, в зональности метасоматитов. Будем считать, что во всех ситуациях извне по трещинному каналу все время поступает, как было принято при моделировании [4], только кислый раствор состава *A* (см. таблицу) и что минералоотложение в трещинной полости обусловлено смещением этого кислого раствора и щелочного порового раствора состава *B* [3-4].

Пример 1. Хорошо проанализированы (в том числе А.В. Королевым, А.В. Пэком, В.И. Смирновым, Ф.И. Вольфсоном и др.) движения и характер раскрытия разных участков коленообразно изгибающейся трещины; В.Ф. Петрунь [6] смог выделить в истории раскрытия и заполнения подобного "колена" шесть последовательных стадий. С точки зрения метасоматитообразования важно обтекание растворами притертого сначала



Р и с. 3. Возможные изменения гидродинамических условий минералообразования и их следствия при обычном раскрытии и заполнении коленообразного изгиба трещины

а – до раскрытия "колена"; *б* – после его раскрытия; *в* – после заполнения "колена" минеральным грузом; 1, 2 – вмещающая порода: 1 – высокой проницаемости, 2 – меньшей проницаемости и большей прочности; 3 – трещина; 4 – отложение в трещине минерального груза; 5 – ореол кислотного выщелачивания пород; 6 – "щелочные" парагенезисы (зоны) метасоматитов; 7 – "поздние кислотные" парагенезисы (зоны); А, В – трещинная и поровая составляющие потока гидротерм



Р и с. 4. Возможные изменения гидродинамических условий минералообразования и их следствия при обычном "сращивании" трещин

а – до "сращивания"; *б* – после их "сращивания"; *в* – после образования минеральной "пробки"; остальные условные обозначения те же, что и на рис. 3

"колена", затем (после раскрытия) — стягивание в него поровых растворов и интенсивное заполнение жильным и рудным материалом вплоть до образования в "колене" минеральной пробки, которую снова вынуждены обтекать растворы А (рис. 3). Стадийность метасоматитов — кислотное выщелачивание, наложение на него "щелочной" стадии, а на последнюю — поздней кислотной стадии — неизбежна при такой смене гидродинамических условий.

Пример 2. На месторождениях, сформировавшихся в слоистых (например, эффузивных) толщах, при первых тектонических импульсах трещины часто возникают лишь в хрупких породах, например в туфах. Позже они нарастаются, "пробивают" и более вязкие породы (осадочные горизонты, иногда некоторые лавы). Возможные следствия этого для структуры потока и метасоматитообразования показаны на рис. 4.

В работе [4] рассмотрен иной пример. Трещина пересекает горизонт малопроницаемых пород, подстилаемый и перекрываемый высокопроницаемыми. Структура потока меняется из-за возникающих в трещине минеральных "пробок". Итогом перестроек структуры течения является "трехстадийное" развитие метасоматитов. В работе [4] рассмотрен также пример внутривстадийного смещения раствороконтролирующей трещины в разнопроницаемых породах, часто служащего причиной изменения гидродинамических условий минералообразования.

Специалисты по структурам рудных месторождений могут привести бесчисленное количество других примеров изменения во времени фильтрационной проводимости тех или иных отрезков трещинных каналов. Каждое из них не могло не вызвать перестроек структуры течения гидротермальных растворов, а это, в свою очередь, не могло не иметь геохимических следствий, в том числе и инверсии кислотности растворов на разных участках конкретных месторождений.

Как было показано моделированием, несмотря на синхронность разнонаправленных изменений кислотности—щелочности в тех или иных локальных объемах месторождения, фиксируемые наблюдателем "наложения" одних парагенезисов на другие всегда выстраиваются в один ряд последовательности локальных событий: кислотное выщелачивание—щелочной метасоматоз—позднее кислотное преобразование "щелочных" метасоматитов. Другой "стадийности" метасоматоза быть не может — любые другие наложения не оставят информации.

Важно то, что при инверсиях кислотности растворов за счет автосмещения растворов в пределах месторождения нет нужды в подводящих каналах для щелочных растворов, а затем снова для кислых. Ведь на реальных месторождениях объемы щелочных метасоматитов часто разобщены, "вложены" в более широкие ореолы кислотного выщелачивания пород и не имеют ни "корней", ни связей друг с другом — материальных следов движения извне щелочных растворов, которые обязаны были на всем пути реагировать с неравновесными с ними парагенезисами колонок кислотного выщелачивания.

ВЫВОДЫ

1. В формировании месторождений важную роль играют оба продукта кислотно-щелочного взаимодействия: статичный — метасоматиты и динамичный — возникающие при метасоматозе порции поровых растворов, равновесных с вмещающей средой.

Обычно судьба последних выпадает из поля зрения исследователей метасоматоза. Между тем, как показано здесь и ранее [1–4], эти порции растворов могут быть ответственны за осаждение минералов в жилах выполнения и за разнообразие метасоматитов около них.

2. Непрерывные самоперестройки гидродинамической структуры потока гидротерм могут обеспечить локальные проявления инверсии кислотно-щелочности растворов, последовательную "стадийность" метасоматоза без всякого изменения состава и щелочности этих растворов до вступления в пределы месторождения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Барсуков Викт.Л., Борисов М.В. Моделирование геохимических следствий автосмещения гидротермальных растворов. 1. Массообмен на участках растекания потока гидротерм // Геохимия. 1982. № 8. С. 1108–1123.
2. Барсуков Викт.Л., Борисов М.В. Моделирование геохимических следствий автосмещения гидротермальных растворов. 2. Массообмен на участках стягивания потока гидротерм // Там же. № 9. С. 1244–1255.
3. Барсуков Викт.Л., Борисов М.В. Моделирование геохимических следствий автосмещения гидротермальных растворов. 3. Массообмен в системе из нескольких последовательных ритмов автосмещения // Там же. № 11. С. 1562–1580.
4. Барсуков Викт.Л., Борисов М.В. Моделирование геохимических явлений, связанных с саморегуляцией структуры потока гидротерм // Там же. 1987. № 1. С. 87–101.
5. Барсуков Викт.Л., Пэк А.А. Роль "автосмещения" растворов в формировании гидротермальных жильных месторождений // Там же. 1980. № 12. С. 1780–1796.
6. Петрунь В.Ф. Шестоватый магнетит Соколовского железорудного месторождения в Тургайском прогибе // Генезис минеральных индивидов и агрегатов. М.: Наука, 1966. С. 251–158.

УДК 550.41

Р.П. Рафальский, Н.И. Присягина

ВЛИЯНИЕ ВМЕЩАЮЩИХ ПОРОД НА КИСЛОТНОСТЬ ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ РАСТВОРОВ ПО ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫМ ДАННЫМ

С того времени, когда Д.С. Коржинский сформулировал свои основополагающие представления об эволюции щелочности–кислотности гидротермальных растворов [5–7], прошли десятилетия. За этот период концепция Д.С. Коржинского получила широкое признание [1–4 и др.]. Однако возможности количественной оценки кислотности растворов при повышенных температурах появились лишь сравнительно недавно, после созда-

ния методов расчета на ЭВМ равновесий в сложных системах и накопления необходимой для этого термодинамической информации. Применение этих методов позволило не только определять ионный состав и pH растворов в условиях экспериментов, выполняемых при повышенных температурах, но и оценивать кислотность растворов в гидротермальных системах, не изучавшихся экспериментальным путем. Вместе с тем использование для этих целей термодинамического анализа придает особую остроту вопросу о кинетике реакций и возможности реализации тех или иных равновесий в природной обстановке. Известно, что ионные равновесия в растворах, если они не сопровождаются изменением валентности участвующих в них элементов, наступают практически мгновенно, но скорость многих реакций в гетерогенных системах, содержащих водный раствор и твердые фазы, может быть очень низкой. Последнее особенно относится к невысоким температурам. Между тем во многих реакциях растворов с породообразующими минералами участвуют водородные ионы. Подобные реакции неизбежны, в частности, при фильтрации через породы гидротермальных растворов, что не может не оказывать влияния на их кислотность. Кинетические эффекты взаимодействия растворов с алюмосиликатными минералами и породами, особенно при температурах ниже 300°C, изучены недостаточно. Настоящая статья содержит экспериментальные данные, качественно характеризующие скорость изменения pH при последовательном взаимодействии одной порции раствора с породами разного состава. Приводятся также некоторые сведения об одновременном изменении концентраций в растворе калия, кальция и кремнезема. Во всех экспериментах в качестве исходного использовали раствор 1 м NaCl.

Опыты проводили с гнейсом и амфиболитом, отобранными на месторождении Кти-Теберда, а также с эльджуртинским гранитом. Минеральный и химический состав пород охарактеризован в [8, 10, 11]. Работа [11] содержит описание подготовки образцов к опытам, методики и техники эксперимента, методов анализа, а также график, по которому оценивали значения pH при 250°C на основании величин, измеренных при комнатной температуре после опыта. Аналогичный график использовали для определения pH при 150°C. Часть значений pH_t определили путем прямого пересчета pH₂₅ способом, описанным в [11]. Оценки pH_t проводили без учета концентрации Al в растворе, которая в подавляющем большинстве случаев была ниже предела чувствительности анализа.

Навеску породы и раствор (20 мл) помещали в капсулу из нержавеющей стали с фторопластовым вкладышем. Навеска гнейса и амфиболита составляла 3,2 г (фракция 0,05–0,1 мм), гранита — 6,4 г (фракция 0,5–1 мм). Для перемешивания содержимого капсул осуществлялось их качение: в опытах, проводившихся при 150°C, а также в экспериментах с гранитом — 5 раз в неделю в течение 1 ч ежедневно, в опытах с гнейсом и амфиболитом при 250°C — непрерывно. Закалка капсул занимала не более 3 мин; измерение pH проводили немедленно после закалки и фильтрования раствора.

Для оценки изменений, происходящих с растворами при последовательном взаимодействии с разными породами, одновременно вскрывали две капсулы, которые содержали одну и ту же породу и выдерживались в одинаковых условиях. После фильтрования, измерения pH раствора из каждой капсулы и отбора аликвот на анализ остатки растворов объединя-

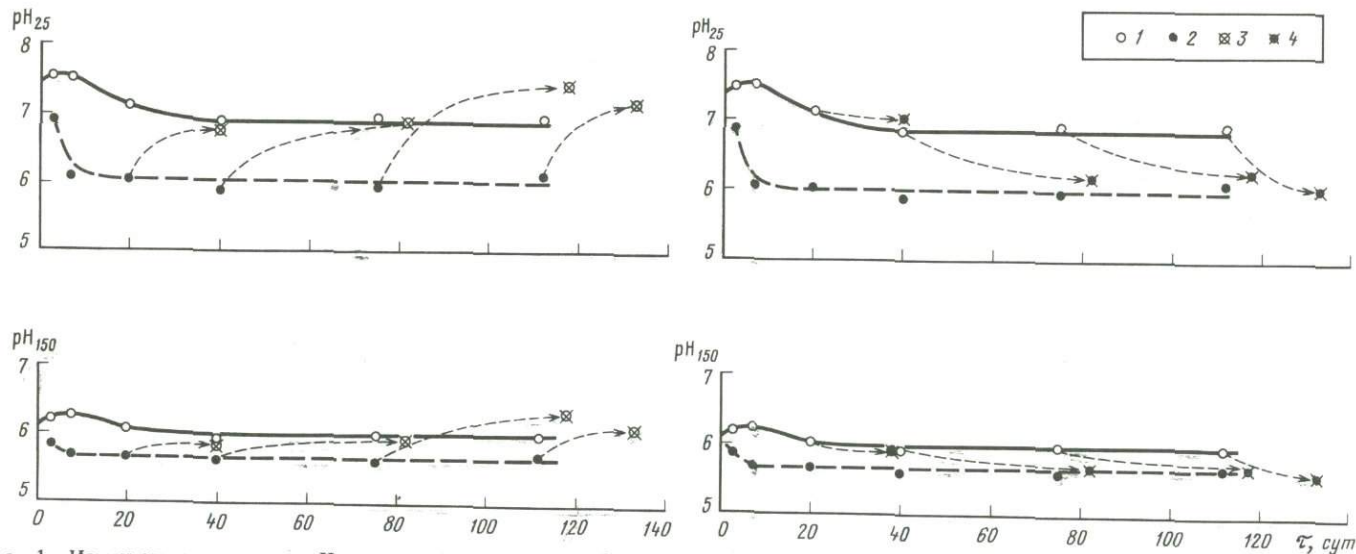
ли и 20 мл объединенного раствора тут же помещали в чистую капсулу, где находилась навеска другой породы. После выдержки этой капсулы в заданных условиях вновь проводили все операции, обычно выполняемые по окончании опыта.

Зависимость рН раствора 1 *m* NaCl от времени при 150°C в присутствии гнейса и амфиболита показана на рис. 1. В течение первых суток взаимодействия раствора с каждой из пород рН несколько меняется, в дальнейшем сохраняясь длительное время на постоянном уровне. В обоих случаях реакция раствора близка к нейтральной, хотя в экспериментах с гнейсом значения рН всегда выше, чем в опытах с амфиболитом. Эта разница четко выражена как для рН₂₅, так и для рН₁₅₀, но при 25°C она значительно больше, так как в близконеutralной области измеряемые величины рН₂₅ очень чутко реагируют уже на ничтожные изменения значений рН при температуре опыта.

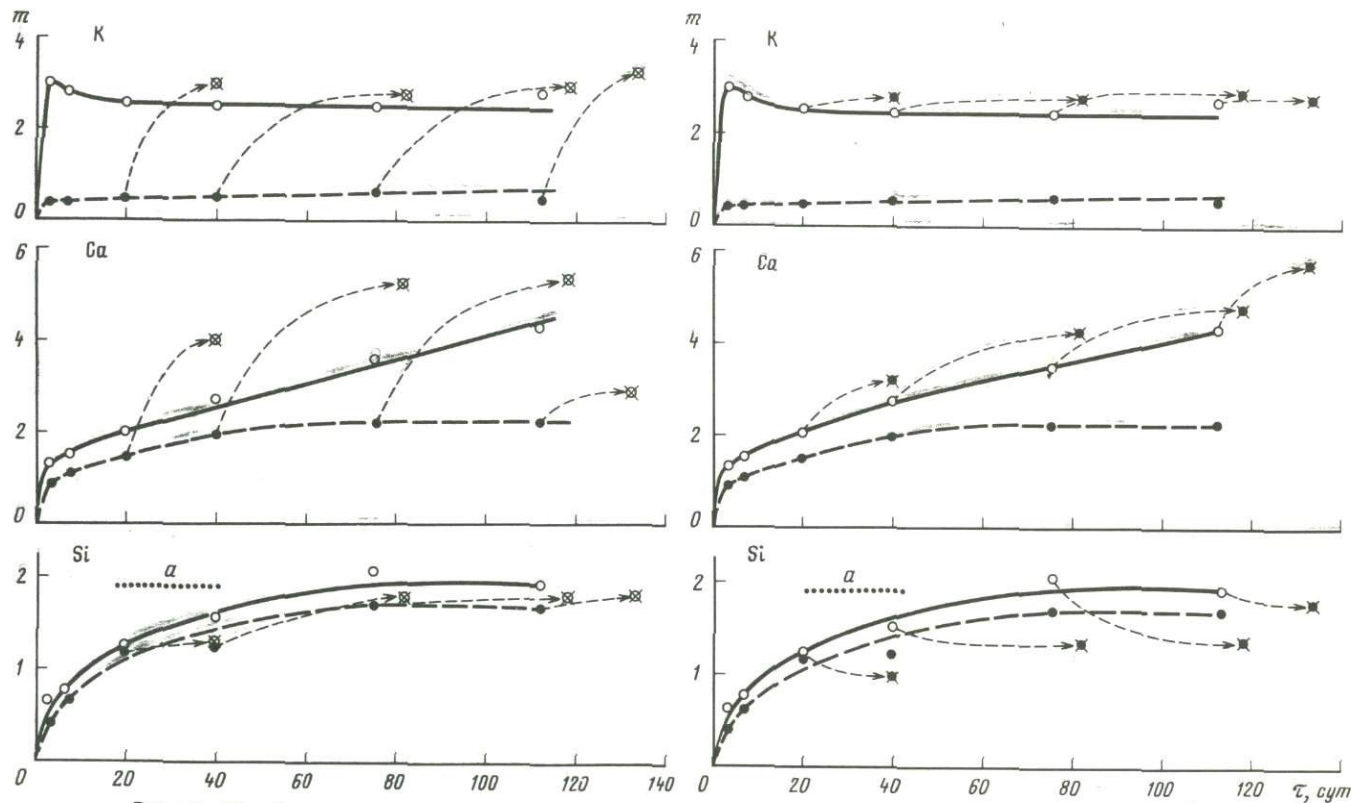
Пунктирными кривыми со стрелками на рис. 1 показаны изменения рН, происходящие в результате взаимодействия с какой-либо из пород порции раствора, которая уже реагировала с другой породой. Горизонтальные проекции этих кривых на ось абсцисс соответствуют интервалам времени повторного взаимодействия. Нетрудно видеть, что смена породы приводит к повышению или понижению величины рН, которая (за одним исключением) достигает значений, характерных для данной породы. Иными словами, рН раствора, который уже прореагировал с амфиболитом, возрастает в присутствии гнейса до значений, полученных при взаимодействии с гнейсом свежего раствора 1 *m* NaCl. При последовательном взаимодействии раствора сначала с гнейсом, а затем с амфиболитом наблюдается обратная картина. Минимальная продолжительность опытов, в которых при повторном взаимодействии одной порции раствора были зафиксированы описанные изменения, равна 20 сут, однако можно предполагать, что фактически они требуют гораздо меньшего времени.

В присутствии гнейса концентрация в растворе калия резко возрастает за первые 3 сут, затем немного понижается и остается постоянной на протяжении длительного времени (рис. 2). Из амфиболита калий переходит в раствор в значительно меньших количествах, и его концентрация проявляет тенденцию к медленному увеличению во времени. Раствор, ранее прореагировавший с амфиболитом, в присутствии гнейса резко обогащается калием. Концентрация последнего примерно равна сумме концентраций калия, полученных в опытах, проводившихся с каждой из пород со свежим раствором. Близкая картина наблюдается при последовательном взаимодействии раствора сначала с гнейсом, а затем с амфиболитом, хотя здесь соответственно фиксируется лишь незначительное увеличение концентрации калия в присутствии амфиболита.

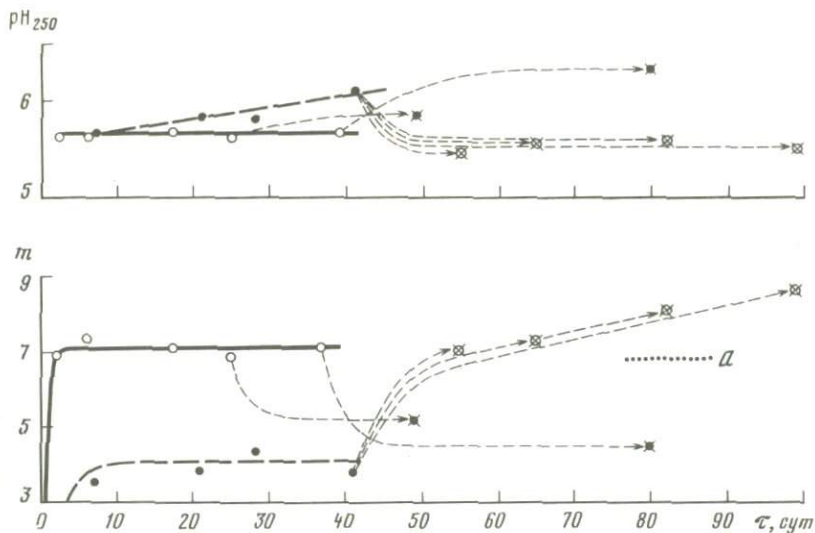
Концентрация кальция, после того как раствор начал взаимодействовать с новой породой, независимо от последовательности взаимодействия также значительно возрастает (см. рис. 2). Концентрация кремния, которая в присутствии как гнейса, так и амфиболита примерно через 2 мес достигает значений, близких к растворимости кварца, в присутствии породы иного состава либо практически не меняется, либо снижается — при воздействии на амфиболит раствора, ранее реагировавшего с гнейсом. При температуре 250°C (рис. 3) раствор 1 *m* NaCl в присутствии гнейса остается нейтраль-



Р и с. 1. Изменение во времени pH раствора 1m NaCl при 150°C в контакте с гнейсом (1), амфиболитом (2), гнейсом после предварительного взаимодействия с амфиболитом (3), амфиболитом после предварительного взаимодействия с гнейсом (4)



Р и с. 2. Изменение во времени концентраций (в ммоль/кг H_2O) К, Са и Si в растворе 1*m* NaCl при 150°C
a – расчетное значение растворимости кварца, остальные условные обозначения те же, что и на рис. 1



Р и с. 3. Изменение во времени рН и концентрации (в ммоль/кг, H_2O) кремнезема в растворе $1m NaCl$ при $250^\circ C$

Условные обозначения те же, что и на рис. 1, 2

ным на протяжении 40 сут ($pH = 5,61-5,67$). Вместе с тем рН раствора, реагирующего с амфиболитом, со временем несколько возрастает. Таким образом, при этой температуре соотношение рН растворов после взаимодействия с той или другой породой обратное тому, которое имеет место при $150^\circ C$. Тем не менее и при $250^\circ C$ взаимодействие одной порции раствора с разными породами приводит к заметному изменению рН. Однако в отличие от $150^\circ C$ в данном случае рН раствора, который предварительно реагировал с гнейсом, в присутствии амфиболита возрастает, а при последовательном взаимодействии раствора с амфиболитом и гнейсом — понижается. В последнем случае четыре капсулы с гнейсом были заполнены объединенным раствором (среднее значение $pH_{250} = 6,11$), полученным после одновременного нагревания восьми капсул с амфиболитом. После выдержки капсул с гнейсом в течение разного времени (от 14 до 58 сут) при $250^\circ C$ величины рН растворов ($5,46-5,58$) практически не отличались от значений, зафиксированных в опытах с гнейсом и свежим раствором $1m NaCl$.

Очень эффектно поведение при $250^\circ C$ кремнезема (см. рис. 3). В опытах с гнейсом концентрация кремния в растворе быстро достигает значения, соответствующего растворимости кварца. В присутствии амфиболита растворы сильно недосыщены кремнеземом, причем его концентрация на протяжении нескольких десятков суток остается неизменной. Взаимодействие с амфиболитом раствора, прореагировавшего с гнейсом, приводит к резкому понижению содержания кремния в растворе, тогда как последовательное взаимодействие раствора с породами в обратном порядке вызывает еще большее увеличение значений m_{Si} . Заметим, что поведение калия и кальция при $250^\circ C$ независимо от последовательности,

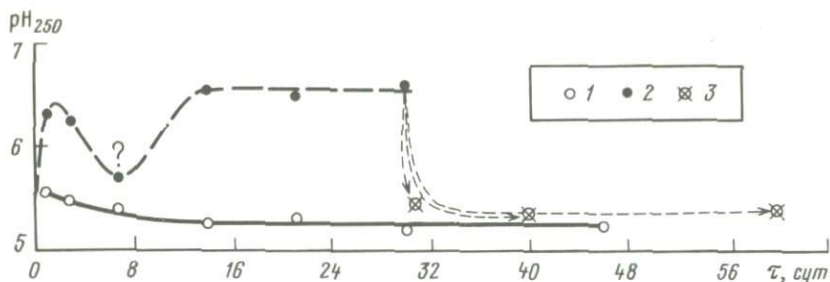


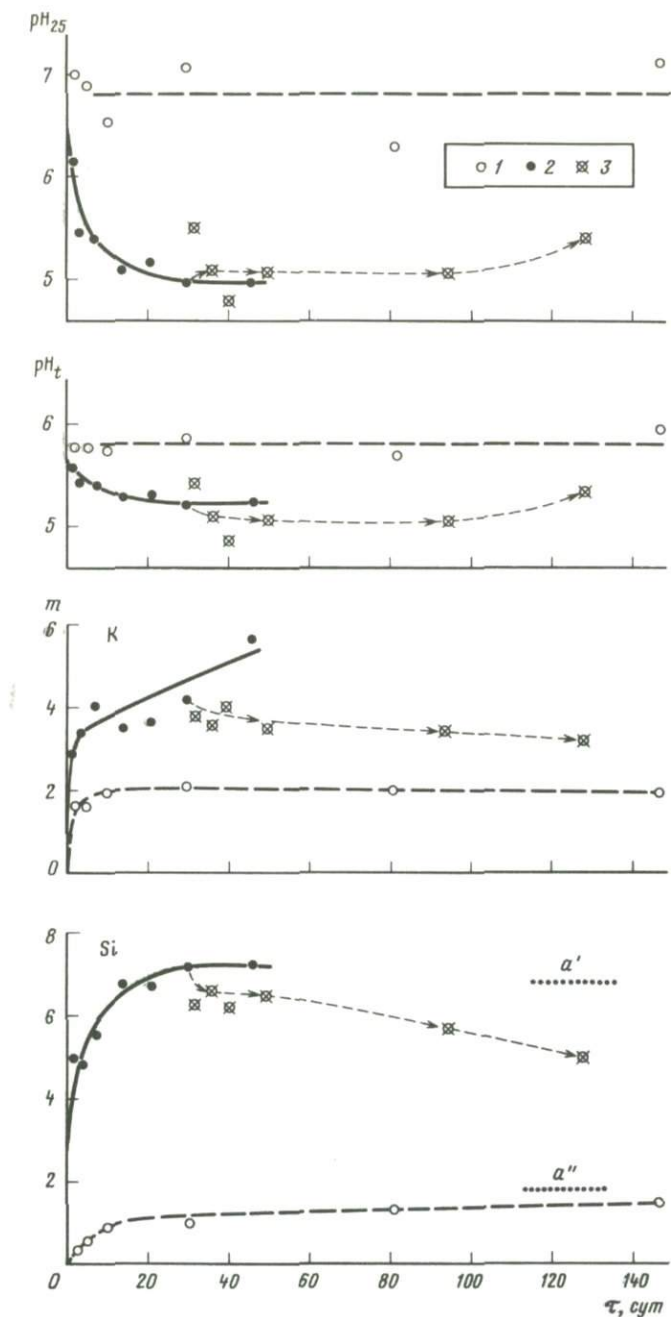
Рис. 4. Изменение во времени pH раствора 1 м NaCl при 250°С в контакте с гранитом (1), смесью гранита и кальцита (2), гранитом после предварительного взаимодействия со смесью гранит + кальцит (3)

в которой две породы реагируют с одной порцией раствора, не отличается от описанного выше для 150°С.

На рис. 4 показаны результаты еще двух серий опытов, в которых раствор находился в контакте с чистым гранитом либо с гранитом, смешанным с кальцитом (10% веса гранита). В присутствии CaCO₃ pH₂₅₀ возрастает более чем на 1 и раствор имеет слабощелочную реакцию. Последующее взаимодействие такого раствора с чистым гранитом приводит к понижению pH раствора до значений, соответствующих полученным в опытах с гранитом и свежим раствором хлористого натрия.

В заключение приведем экспериментальные данные, характеризующие влияние на pH и состав раствора понижения температуры. Как видно на рис. 5, pH и концентрации К и Si в растворе, реагирующем с гранитом при 150 и 250°С, сильно различаются. Учитывая приведенные выше результаты последовательной обработки разных пород одной порцией раствора, можно было ожидать, что изменение температуры при взаимодействии раствора с одной породой также будет приводить к быстрому изменению концентраций и pH. Для проверки этого предположения шесть капсул с раствором и гранитом выдерживались 30 сут при 250°С. Затем они были быстро охлаждены до комнатной температуры и тут же нагреты до 150°С. В этих условиях капсулы находились от 2 до 99 сут. Как видно на графиках, при этой температуре pH раствора на протяжении длительного времени практически не изменился и лишь результаты последнего, 99-суточного, опыта указывают на некоторое увеличение pH. Однако этот факт может быть обусловлен случайными причинами и едва ли служит достаточным свидетельством действительного изменения кислотности и приближения ее к уровню, соответствующему 150°С.

При 150°С со временем почти не меняется и концентрация калия — можно говорить лишь о слабой тенденции к ее понижению. Более отчетливо проявлено изменение содержания в растворе кремнезема. При взаимодействии гранита с раствором при 250°С концентрация кремния достигает значения, соответствующего растворимости кварца примерно через 15 сут. При 150°С содержание кремния в растворе возрастает гораздо медленнее и даже через несколько месяцев не достигает концентрации насыщения, хотя и приближается к ней. Экспериментальные значения m_{Si} при 250 и 150°С различаются в 4–5 раз, примерно такова же разница в растворимо-



Р и с. 5. Изменение во времени рН и концентраций (в ммоль/кг H_2O) К и Si в растворе 1 м NaCl в контакте с гранитом при 150 (1), 250 (2) и 150 °С после предварительного взаимодействия при 250 °С (3)

a' , a'' – расчетные значения растворимости кварца при 250 и 150 °С соответственно

сти кварца при этих температурах. Таким образом, при 150°C растворы, которые предварительно взаимодействовали с гранитом при 250°C, оказываются сильно пересыщенными кремнеземом относительно кварца. Как показывают результаты опытов, степень пересыщения при 150°C снижается крайне медленно.

На основании экспериментальных данных, относящихся к 250–500°C, ранее был сделан вывод о высокой скорости реакций, протекающих с участием водородных ионов при взаимодействии растворов с алюмосиликатными породами [9–11]. Результаты экспериментов, рассмотренные в настоящей статье, позволяют распространить этот вывод и на более низкие температуры. Экспериментальные данные показывают, что величины рН, которые устанавливаются при температурах 150–250°C в присутствии бескарбонатных пород, имеющих различный химический и минеральный состав, довольно близки между собой и незначительно отличаются от рН нейтральной точки. Тем не менее величина рН очень чутко и по геологическим меркам практически мгновенно откликается на изменение состава породы, возрастая или снижаясь до уровня, свойственного именно этой породе. Очевидно, что это явление должно иметь место и в природной обстановке при фильтрации растворов через толщу переслаивающихся пород разного состава. При условии, что в породах отсутствуют карбонатные минералы, колебания рН, вероятно, редко превышают десятые доли единицы, однако, если учесть, что растворимость рудных минералов очень сильно зависит от рН, даже небольшие изменения кислотности растворов должны играть значительную роль в процессах гидротермального рудообразования.

По крайней мере в некоторых случаях концентрация кремния в растворе, так же как и рН, быстро откликается на изменение состава пород. При этом если раствор, насыщенный кремнеземом, попадает в бескварцевую породу, концентрация кремния может резко понизиться, что имело место в присутствии амфиболита после того, как раствор предварительно реагировал с гнейсом. В связи с этим возникает вопрос о роли подобных эффектов в природной обстановке — не могут ли они приводить к перераспределению кремнезема за счет его извлечения из кислых пород, содержащих кварц, и перераспределения в мафических породах.

В отличие от кремния калий и кальций при взаимодействии с разными породами независимо от того, в какой последовательности оно происходит, накапливаются в растворе. Естественно, что это может иметь место лишь до какого-то предела, за которым начинается образование новой твердой фазы, содержащей один из элементов, однако ни в одном из наших опытов этот предел, по-видимому, не был достигнут.

На фоне результатов экспериментов, относящихся к последовательному взаимодействию раствора с разными породами, отсутствие существенных изменений рН и концентраций в опытах, выполненных с гранитом при разных температурах, кажется неожиданным. Имеющихся экспериментальных данных для серьезных выводов пока недостаточно, однако они показывают, что влияние падения температуры на кислотность и состав гидротермальных растворов, фильтрующихся через горные породы, прежде всего присущие этому процессу кинетические эффекты, заслуживает более обстоятельного изучения.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Жариков В.А.* Проблемы кислотности рудообразующих флюидов // Основные параметры процессов эндогенного рудообразования. Новосибирск: Наука, 1979. Т. 1. С. 9–29.
2. *Жариков В.А., Омеляненко Б.И.* Некоторые проблемы изучения изменений вмещающих пород в связи с металлогеническими исследованиями // Изучение закономерностей размещения минерализации при металлогенических исследованиях рудных районов. М.: Недра, 1965. С. 119–194.
3. *Кигай И.Н.* Лифудзинское оловорудное месторождение. М.: Наука, 1966. 248 с.
4. *Колонин Г.Р.* Характер эволюции кислотности–щелочности и режима серы в рудообразующем флюиде по экспериментальным и расчетным данным // Динамические и физико-химические модели магматогенных процессов. Новосибирск: Наука, 1983. С. 57–70.
5. *Коржинский Д.С.* Очерк метасоматических процессов // Основные проблемы в учении о магматогенных рудных месторождениях. М.: Изд-во АН СССР, 1955. С. 332–452.
6. *Коржинский Д.С.* Режим кислотности послемагматических растворов // Изв. АН СССР. Сер. геол. 1957. № 12. С. 3–12.
7. *Коржинский Д.С.* Режим кислотности при постмагматических процессах // Проблемы генезиса руд. М.: Недра, 1964. С. 9–18.
8. *Ляхович В.В.* Связь оруденения с магматизмом (Тырныауз). М.: Наука, 1976. 424 с.
9. *Рафальский Р.П.* К проблеме кислотности гидротермальных растворов // Геохимия. 1987. № 3. С. 402–415.
10. *Рафальский Р.П., Присягина Н.И., Кригман Л.В.* Экспериментальное изучение взаимодействия гнейса с водными растворами при 250°C // Там же, 1986. № 12. С. 1743–1754.
11. *Рафальский Р.П., Присягина Н.И., Алексеев В.А.* и др. Экспериментальное изучение взаимодействия амфиболита с водными растворами при 250°C // Там же. № 11. С. 1570–1587.

УДК 552.11:536

Л.Я. Аранович, Н.А. Косякова

УЛЬТРАОСНОВНЫЕ КСЕНОЛИТЫ В КИМБЕРЛИТАХ: ОЦЕНКИ P – T ПАРАМЕТРОВ И ГЕНЕТИЧЕСКИЕ СООБРАЖЕНИЯ

Ксенолиты ультраосновных пород представляют, за редким исключением, наиболее распространенный тип ксенолитов в кимберлитах [23, 50]. Практически все исследователи, занимающиеся изучением кимберлитов и содержащихся в них ксенолитов, согласны в том, что по крайней мере часть ксенолитов (или слагающих их минералов) — мантийного происхождения. Однако соотношения различных структурно-петрографических типов этих ксенолитов, их связь с алмазной минерализацией и вмещающими кимберлитами трактуются по-разному, причем подчас выдвигаются противоречащие друг другу гипотезы (например, [8, 11, 12, 21, 61, 88]). Существенные расхождения имеются также в оценках P – T параметров, фиксируемых по минеральным равновесиям в ксенолитах [15, 39, 85], и в генетической интерпретации этих оценок [39, 50, 61].

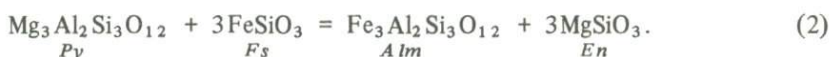
Цель предлагаемой работы — на основе гранат-ортопироксенового геотер-

мобарометра [2, 3] получить внутренне согласованные оценки P - T параметров равновесия в ультраосновных ксенолитах и использовать их как основу для рассмотрения генетических проблем. Сразу следует отметить, что уже на ранних этапах исследования авторам стало ясно бессилие любого одностороннего подхода (даже такого мощного, как геотермобарометрия) к анализу происхождения ксенолитов в кимберлитах. В связи с этим работа, очевидно, состоит из двух частей: "аналитической", связанной с выявлением закономерностей изменения P - T параметров равновесий в ксенолитах, и "спекулятивной", где проводятся во многом гипотетические построения с привлечением целого ряда данных по петрографии, минералогии и вещественному составу ксенолитов.

ГРАНАТ-ОРТОПИРОКСЕНОВЫЙ ГЕОТЕРМОБАРОМЕТР

Подробный вывод уравнений для расчета температуры и давления по составам сосуществующих граната и ортопироксена приведен в работах [2, 3], поэтому здесь мы рассмотрим их очень кратко.

При фиксированных значениях P и T соотношения составов сосуществующих граната и ортопироксена также фиксированы вследствие протекания минимальных реакций¹:



Условия равновесия реакций (1) и (2) выражаются

$$RT \ln a_{Ok} a_{En}^3 / a_{Py} + \Delta G^0(1) + P \Delta V(1) = 0,$$

$$RT \ln a_{Alm} a_{En}^3 / a_{Py} a_{Fs}^3 + \Delta G^0(2) + P \Delta V(2) = 0. \quad (3)$$

Для расчета P и T необходимо решить систему (3) при известных аналитических выражениях для a_i^j и $\Delta G^0(i)$. В соответствии с [2]²

$$T(K) = \{ 4776 + 0,0239 P + X(\text{Ca}, Gr) [6600 X(\text{Mg}, Gr) + 7322 X(\text{Fe}, Gr) + 3226 X(\text{Ca}, Gr) + 1507 (X(\text{Fe}, Gr) - X(\text{Mg}, Gr))] + 1218 X(\text{Cr}, Gr) - 2372 [X(En) - X(Fs)] - 5204 X(Ok) \} / \{ 1,987 \ln K_D(1) + 2,654 +$$

¹ В работе приняты следующие обозначения.

Термодинамические параметры: T – температура, К; P – давление, бар; R – универсальная газовая постоянная, 1,987 кал/(бар · К); $\Delta G^0(N)$ – стандартная свободная энергия Гиббса реакции N , кал; $\Delta V(N)$ – объемный эффект реакции (N), кал/бар; a_i^j – активность компонента (минала) i в фазе j ; X_i^j – мольная доля компонента i в фазе j .

Символы минералов: Alm – альмандин; Cpx – клинопироксен; En – энстатит; For – форстерит; Fs – ферросилит; Gr – гранат; $Knor$ – кноррингит; $Mg-Chr$ – магнезиальный хромит; Ol – оливин; Opx – ортопироксен; Ok – "ортокорунд" (фиктивный минал ортопироксена); Py – пироп; Sp – шпинель.

² В уравнении (4) исправлены опечатки, допущенные в уравнении (41) работы [2].

$$\begin{aligned}
& + X(\text{Ca}, \text{Gr}) [3 X(\text{Mg}, \text{Gr}) + 3,436 X(\text{Fe}, \text{Gr}) + 1,466 X(\text{Ca}, \text{Gr}) + \\
& + 0,658 (X(\text{Fe}, \text{Gr}) - X(\text{Mg}, \text{Gr}))] + 0,49 X(\text{Cr}, \text{Gr}) - \\
& - 1,69(X(\text{En}) - X(\text{Fs}))\}; \tag{4}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
P(\text{бар}) = & \{-2785 - 1,869 T - 5,88 [T - 970 - T \ln T/970] + \\
& + 1,987 \ln K(2) + 3 X(\text{Ca}, \text{Gr}) [(3300 - 1,5 T) ((1 - 2X(\text{Mg}, \text{Gr})) \cdot \\
& \cdot X(\text{Ca}, \text{Gr}) + 2X(\text{Mg}, \text{Gr}) (1 - X(\text{Mg}, \text{Gr}))) - 2X(\text{Fe}, \text{Gr}) ((74 - 0,034 T) \cdot \\
& \cdot X(\text{Ca}, \text{Gr}) - (3661 - 1,718 T) X(\text{Fe}, \text{Gr})) + (1507 - 0,658 T) X(\text{Fe}, \text{Gr}) \cdot \\
& \cdot (1 - 2X(\text{Mg}, \text{Gr}))] + (29229 - 11,88 T) X(\text{Cr}, \text{Gr}) (1 - X(\text{Mg}, \text{Gr})) - \\
& - (25575 - 10,4 T) X(\text{Fe}, \text{Gr}) X(\text{Cr}, \text{Gr}) + (2372 - 1,688 T) X(\text{Fs}) \cdot \\
& \cdot (3 - 4X(\text{En})) + 1237 (3X(\text{Ok}) + X(\text{En}) - 4X(\text{En}) X(\text{Ok})) + \\
& + 6441 X(\text{Fs}) \cdot (1 - 4X(\text{Ok}))\} / \{0,329 - 0,142 [(X(\text{En}) + \\
& + X(\text{Fs}))^2 + 3X^2(\text{Ok})]\},
\end{aligned}$$

где $K_D(1) = X(\text{Fe}, \text{Gr}) X(\text{En}) / X(\text{Mg}, \text{Gr}) X(\text{Fs})$; $K(2) = X^3(\text{Mg}, \text{Gr}) \cdot X^2(\text{Al}, \text{Gr}) / X^3(\text{En}) X(\text{Ok})$.

В уравнениях (4) учтены вариации состава граната в отношении Ca, Mg, Fe, Al, Cr и переменность состава ортопироксена в отношении Mg, Fe, Al. Использование этих уравнений для оценки P - T параметров равновесий в метаморфических породах гранулитовой фации [7, 101] дает результаты, как правило, очень хорошо ($\pm 20^\circ\text{C}$, 1 кбар) согласующиеся с оценками по другим экспериментально обоснованным геотермометрам и геобарометрам. При использовании уравнений (4) для расчета P - T параметров в ультраосновных ксенолитах ошибки существенно возрастают, в первую очередь из-за гораздо более высокой магнезиальности граната и ортопироксена, низкого содержания Al_2O_3 в ортопироксене, а также из-за неопределенности содержания Fe_2O_3 в гранате и Na_2O , TiO_2 , Cr_2O_3 в ортопироксене. Подробный анализ, проведенный в [2] с учетом расхождений в определении химического состава одних и тех же образцов на разных микрозондах, показал, что эти ошибки могут достигать $\pm 50 \div 80^\circ$, 5–7 кбар.

Терминология

Прежде чем перейти к обсуждению P - T оценок, кратко остановимся на классификации ксенолитов, которую мы будем использовать в дальнейшем.

1. **Мегакристы, или дискретные нодулы** ("желваки", по [8]). Эти включения образованы крупными (обычно от 1 до 20 см) монокристаллами сливина, пироксенов, граната и ильменита. Большинство мегакристов не ассоциируют с другими силикатными фазами и поэтому, к сожалению, "немые" в отношении P - T параметров. Однако иногда находят мегакристы клино- или ортопироксена, либо распавшиеся с выделением других фаз, которые образуют закономерно ориентированные вросстки (ламелли),

либо содержащие включения посторонних фаз, захваченные в процессе роста. Распавшиеся мегакристы мы будем называть мегакристами-1, а содержащие ростовые включения — мегакристами-2.

2. **Серия перидотит-пироксенитовых пород**, представленных лерцолитами, гарцбургитами, дунитами, вебстеритами и верлитами, с переменным содержанием граната или (и) шпинели. Часто в литературе их обозначают общими терминами "перидотит" или "лерцолит", не проводя детализации по количественно-минеральному составу, хотя, как отмечалось в [50, 84], многие из описанных лерцолитов содержат менее 5% модалного клинопироксена и должны быть отнесены к гранат-клинопироксеновым гарцбургитам.

3. **Ультраосновные включения в алмазах**. Обычно они представлены отдельными кристалликами оливина, богатых хромом граната и шпинели, орто- и клинопироксенов. Реже встречаются поликристаллические сростки [23, 61, 88].

Поддавляющее большинство ксенолитов относится к перидотит-пироксенитовой группе. Для их характеристики важное значение имеют текстурно-структурные признаки. А.П. Бобривич и др. [4, 5] выделяют два главных структурных типа пород. К первому относятся грубозернистые породы с гранобластовой и пойкилобластовой структурой. В англоязычной литературе им соответствуют термины "coarse" [60, 68] и "granular" [35, 97]. Ко второму типу относятся порфиривидные породы с вкрапленниками граната, клинопироксена, реже ортопироксена и мелкозернистой основной массой, состоящей преимущественно из перекристаллизованного оливина. Некоторые авторы называют их катаклазированными [9, 23]. Мы будем использовать для обозначения этих пород термин "деформированные" [67, 68]. В свою очередь, ксенолиты деформированных гипербазитов разделяют в зависимости от степени перекристаллизации зерен оливина [50, 67].

ОЦЕНКА P - T ПАРАМЕТРОВ: ОБЩИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ

Результаты оценок температуры и давления для ксенолитов из различных кимберлитовых трубок показаны на рис. 1. Наиболее характерной особенностью, устанавливаемой для всех образцов независимо от возраста вмещающих кимберлитов и их географического положения, является закономерное сопряженное изменение T - P параметров, фиксируемых по равновесию граната с ортопироксеном. В целом полученная картина не нова [15, 20, 39, 57]. Однако само это совпадение, поскольку впервые в термометрию включен ортопироксен, позволяет сделать важный вывод: *все главные породообразующие минералы ультраосновных ксенолитов равновесны, причем термодинамические параметры равновесий отвечают условиям верхней мантии*, т.е. соответствующие породы находились в мантии в твердом состоянии прежде, чем попали в земную кору.

Для всех ксенолитов крупнозернистых гипербазитов, силикатных включений в алмазах и мегакристов-1 P - T тренд, устанавливаемый по равновесию гранат-ортопироксен, очень близок к расчетной кривой современного геотермического градиента под континентальными областями с минимальным тепловым потоком через поверхность [104] (рис. 2). Поскольку на

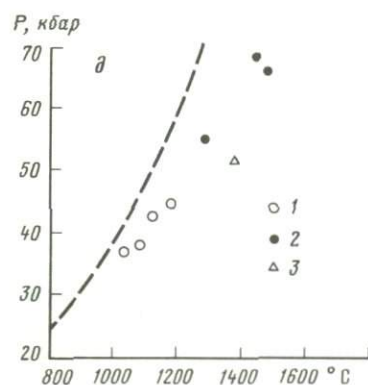
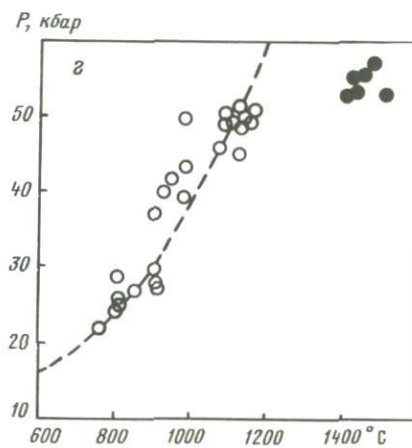
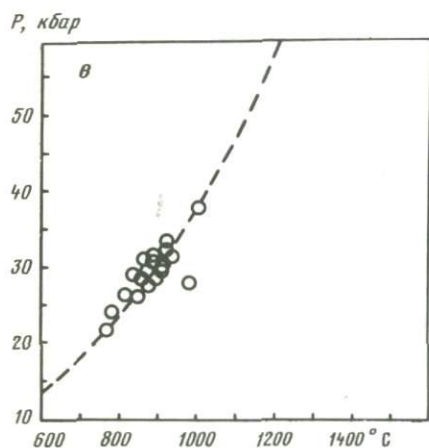
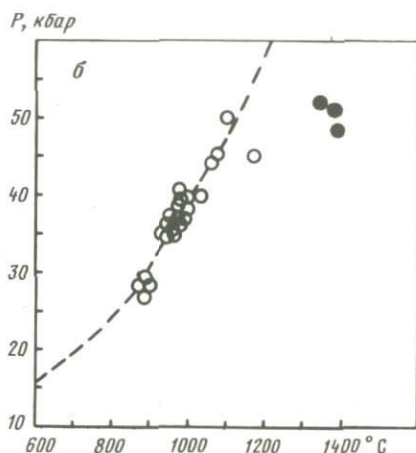
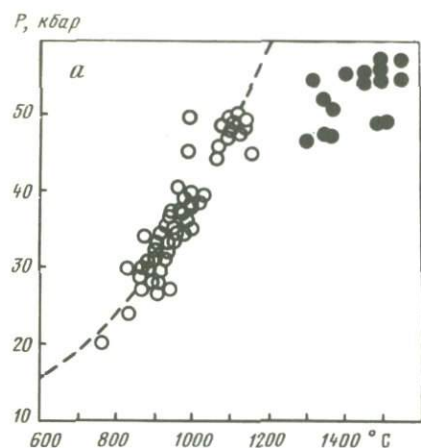


Рис. 1. P - T параметры равновесий по данным гранат-ортопироксеновой термобарометрии для ультраосновных ксенолитов из различных кимберлитовых провинций

a — Лесото [33, 34, 37, 43, 44, 46, 53, 59, 69, 79, 83, 97, 98]; β — Южная Африка [53, 61, 65, 89, 90, 100, 109]; ν — США [54, 72, 108, 112]; ζ — Якутия [8, 16–18, 23, 24, 27, 40]; δ — трубка Премьер [47, 48, 90]; 1 — грубозернистые гипербазиты; 2 — деформированные гипербазиты; 3 — включения в алмазе

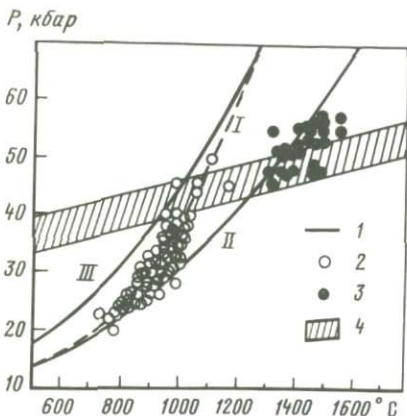


Рис. 2. "Ископаемая" геотерма под щитами по данным гранат-ортопироксеновой термобарометрии (I)

1 — расчетные геотермы для континентальных областей с поверхностным тепловым потоком 45 (II) и 35 мВ/м² (III), по [104]; 2, 3 — результаты индивидуальных оценок T и P гипербазов: 2 — грубозернистых, 3 — деформированных; 4 — область перехода графит-алмаз, по [42, 74]

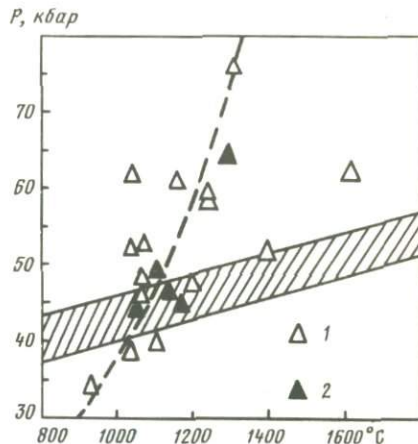


Рис. 3. P - T параметры равновесия для силикатных включений в алмазах (1) и алмазоносных гипербазитов (2)

Остальные условные обозначения те же, что и на рис. 2

рис. 2 приведены оценки P - T параметров по трубкам с очень широким диапазоном возрастов (от верхнего ордовика до верхней юры для кимберлитов Якутии, по данным [6], и 120–50 млн лет для южноафриканских кимберлитов [50]), можно сделать вывод, что "нормальный" тепловой режим под соответствующими участками континентов был близок к современному по крайней мере начиная с нижнего-среднего палеозоя. Исключение в этом плане составляют ксенолиты грубозернистых гипербазитов из докембрийской трубки Премьер в Южной Африке (возраст 1250 млн лет, по [29]), P - T параметры для которых отклоняются от расчетной геотермы в область повышенных температур (см. рис. 1, δ), что может указывать на более высокий "нормальный" геотермический градиент под щитами в докембрии. Правда, существует и альтернативное объяснение этого отклонения, которое мы обсудим позже.

Следует отметить, что если оценки P - T параметров для крупнозернистых ксенолитов и мегакристов-1 практически совпадают с расчетной геотермой (это особенно отчетливо видно на рис. 2, где обобщены данные по всем трубкам), то оценки по включениям в алмазах дают значительный разброс (рис. 3). Отчасти этот разброс может быть связан с большими погрешностями определения P и T , обусловленными особенностями состава граната и ортопироксена из этой группы включений: их высокой магнезиальностью и очень низким содержанием Al_2O_3 в ортопироксене (табл. 1). Однако в значительной мере он, по-видимому, объясняется тем, что гранат и ортопироксен, включенные в алмазы, часто не являются контактирующими

Параметры состава граната и ортопироксена, сосуществующих с алмазом, и условия их равновесия

№ п/п	№ обр.	Gr				Opx		T, °C	P, кбар	Литературный источник аналитических данных
		X[Ca]	X[Fe]	X[Mg]	X[Cr]	X[Mg]	X[Fe]			
1	7 ^a	0,131	0,112	0,752	0,201	0,9208	0,0713	1389	52	[88]
2	5 ^b	0,068	0,118	0,813	0,176	0,9447	0,0521	1075	53	[88]
3	F41	0,019	0,100	0,878	0,203	0,9472	0,0484	1242	58	[61]
4	F45	0,019	0,109	0,868	0,202	0,9480	0,0500	1317	76	[61]
5	MG-21A	0,061	0,123	0,801	0,331	0,9306	0,0628	1113	39	[87]
6	XM-46*	0,149	0,135	0,708	0,196	0,9293	0,0672	1096	49	[109]
7	XM-48*	0,164	0,142	0,686	0,225	0,9245	0,0715	1067	45	[109]
8	У756*	0,110	0,158	0,725	0,002	0,9038	0,0914	1326	64	[16]
9	Ув255/75*	0,135	0,141	0,711	0,182	0,9183	0,0769	1147	46	[18]
10	Uv198/76*	0,095	0,137	0,759	0,345	0,9378	0,0593	1000	44	[103]
11	AB-34	0,095	0,117	0,782	0,037	0,9340	0,0614	1236	59	[24]
12	AB-M93	0,125	0,129	0,740	0,191	0,9400	0,0535	934	39	[24]
13	AB-75	0,026	0,117	0,852	0,335	0,9558	0,0432	1032	62	[24]
14	AB-69	0,034	0,134	0,826	0,373	0,9398	0,0586	1157	61	[24]
15	OR-26	0,139	0,117	0,738	0,156	0,9273	0,0662	1209	47	[62]
16	OR-40	0,103	0,373	0,514	0,085	0,7787	0,2175	1071	48	[62]
17	RV-33	0,040	0,093	0,863	0,121	0,9417	0,0484	1177	45	[63]
18	BD2125	0,145	0,118	0,729	0,156	0,9320	0,0605	1043	38	[52]
19	23	0,104	0,145	0,734	0,135	0,9317	0,0657	1040	52	[105]
20	1	0,103	0,176	0,711	0,0197	0,9165	0,0805	1015	49	[105]

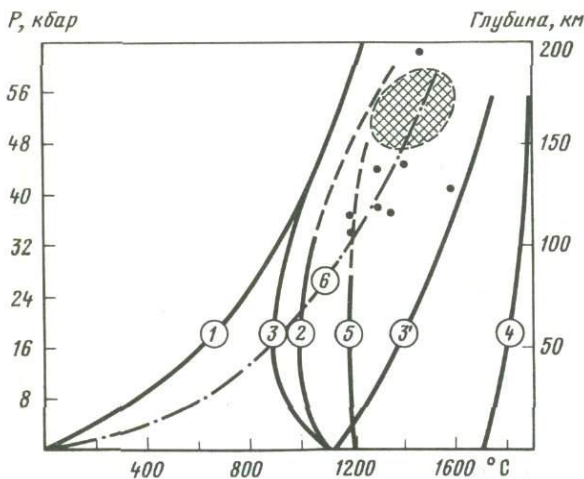
* Звездочкой помечены образцы алмазосодержащих гипербазитов. (Остальные — включения в алмазе.

фазами; они могли быть захвачены алмазом на разных стадиях его роста и впоследствии не прийти к равновесию. Такое объяснение косвенно подтверждают и оценки, полученные для ксенолитов алмазоносных перидотитов (см. рис. 3). Уникальные данные по химическому составу слагающих их минералов были опубликованы Н.В. Соболевым с сотрудниками [16, 18], а также в работах [52, 109] (табл. 1). Гранат и ортопироксен в этих ксенолитах находятся в контакте друг с другом, и фиксируемые по ним $P-T$ параметры четко ложатся на расчетную геотерму (см. рис. 3).

ГРУБОЗЕРНИСТЫЕ КСЕНОЛИТЫ: СВИДЕТЕЛЬСТВА ДОКИМБЕРЛИТОВОГО ТЕРМАЛЬНОГО ВОЗМУЩЕНИЯ

Отвечают ли термодинамические параметры равновесий, определенные для грубозернистых гипербазитов, силикатных включений в алмазах и мегакристов-1, первичным условиям их образования?

На рис. 4 $P-T$ тренд, полученный для этой группы ксенолитов, пересекает кривую водонасыщенного солидуса перидотитов [80, 115] только при 1400 °C и 50 кбар. В сухих условиях и в смесях $H_2O + CO_2$ температура начала плавления перидотитов значительно выше [93, 94, 114], и $P-T$ тренд вообще не пересекает кривую солидуса (см. рис. 4). Однако многочисленные факты свидетельствуют о магматической природе рассматриваемых пород [11, 12, 23, 56, 70 и др]. Так, в трубке Матсоку (Южная Африка) содержатся ксенолиты с прослоями перидотитов и пироксенитов, для которых отчетливо устанавливается кумулятивное происхождение [64, 70]. В некоторых из них (LBM-22, 32, 38) отмечено образование отдельных участков и прожилков, содержащих "первичный" флогопит и обогащенных рудным минералом, что, по-видимому, связано с процессом автометаморфизма. В табл. 2 оценки $P-T$ параметров для этих "сложных" ксенолитов сопоставлены с оценками для ксенолитов "обычных" перидотитов (терминология, по [64, 70]). Диапазон параметров довольно узок и для двух рассматриваемых групп ксенолитов примерно совпадает, т.е. магматическая дифференциация была приурочена к определенному горизонту верхней мантии. Особенно отчетливо это устанавливается по двум ксенолитам, для которых в работе [64] приведены данные о составах сосуществующих минералов из контрастных по химизму прослоев. В одном из них содержится прожилок, обогащенный флогопитом и ильменитом. Составы граната и ортопироксена внутри прожилка (обр. LBM-22A) и вне его (обр. LBM-22B) практически одинаковы. Рассчитанные по ним параметры равновесия соответствуют 1000 °C и 38 кбар для обр. LBM-22A и 1040 °C и 37 кбар для обр. LBM-22B (см. табл. 2), т.е. совпадают в пределах погрешностей уравнений (4). В обр. LBM-38 составы граната и ортопироксена из перидотитового (38A) и пироксенитового (38B) прослоев существенно различаются (особенно если учесть сравнительно небольшие вариации $Mg/(Mg + Fe)$ в минералах, вообще характерные для большинства грубозернистых ксенолитов), однако значения температуры и давления, рассчитанные по ним с помощью уравнений (4), также очень близки (см. табл. 2). Для двух рассматриваемых ксенолитов параметры равновесий существенно не различаются, что явно говорит



Р и с. 4. Соотношения "нормальной" (1) и "возмущенной" (6) геотерм с кривыми плавления гипербазитов

2 — солидус перидотита при $X_{\text{CO}_2}^{\text{fl}} = 0,5$ [93]; 3, 3', 4 — соответственно солидус в присутствии H_2O , сухой солидус и сухой ликвидус гранатового перидотита [80, 93, 114]; 5 — ликвидус гранатового вебстерита в присутствии H_2O [94]; заштрихована область P - T параметров для ксенолитов деформированных пород; точки — оценки параметров пика "термального возмущения" (см. табл. 4)

о протекании магматической дифференциации в локальном по вертикальному масштабу участке (камере).

Кумулятивное происхождение "сложных" перидотит-пироксенитовых ксенолитов Матсоку требует, чтобы во время их образования температура на соответствующих глубинах была близка к ликвидусу пироксенитов. Экстраполяция экспериментальных данных Б. Майсена и А. Беттчера [94] по плавлению гранатового вебстерита дает для водонасыщенного ликвидуса значение $T = 1200^\circ\text{C}$ при $P = 35$ кбар. Следовательно, при образовании рассматриваемых гипербазитов температура на соответствующих батиметрических уровнях в мантии была минимум на 200°C выше, чем ко времени выноса ксенолитов кимберлитами.

О существенном понижении температуры в период между образованием и выносом грубозернистых гипербазитов свидетельствуют также структуры замещения шпинели гранатом и структуры распада в орто- и клинопироксенах.

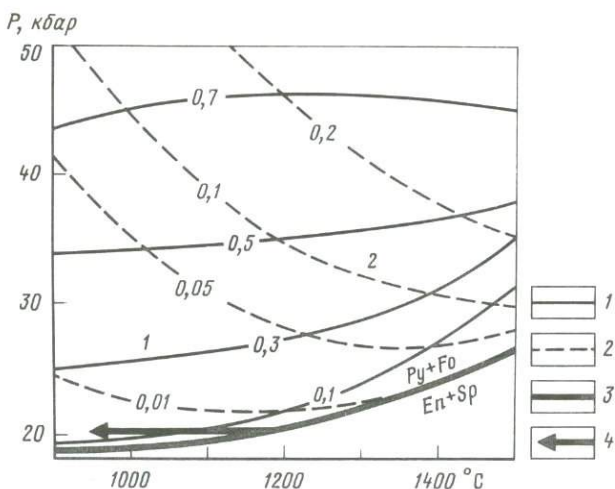
Замещение шпинели гранатом весьма широко проявлено в различных по минеральному составу ультраосновных ксенолитах из кимберлитов Сибири [10, 13, 21–23, 26], плато Колорадо [75, 113] и Южной Африки [34, 50, 99]. Обычно гранат развивается на контакте шпинели с ортопироксеном (\pm клинопироксен), и его образование можно описать с помощью известной реакции



Параметры состава и T - P условия равновесия граната с ортопироксеном в ксенолитах трубки Матсоку, Лесото

№ п/п	№ обр.	Gr					Opx		T_2 , °C	P, кбар
		X[Fe]	X[Mg]	X[Ca]	X[Al]	X[Cr]	X[En]	X[Fs]		
1	JVS73-149	0,354	0,512	0,119	0,986	0,014	0,778	0,209	932	26
2	JVS73-152	0,118	0,734	0,140	0,845	0,155	0,931	0,059	1001	34
3	JVS73-154B	0,131	0,744	0,118	0,903	0,096	0,928	0,064	1008	38
4	JVS73-155B	0,127	0,731	0,136	0,858	0,141	0,936	0,057	912	34
5	JVS73-158	0,136	0,738	0,118	0,884	0,112	0,927	0,065	942	33
6	JVS73-164	0,132	0,732	0,127	0,873	0,119	0,926	0,065	963	33
7	JVS73-165	0,122	0,754	0,114	0,878	0,115	0,930	0,061	999	34
8	JVS73-172A	0,158	0,700	0,133	0,872	0,122	0,913	0,080	996	36
9	JVS73-185	0,117	0,726	0,149	0,776	0,223	0,932	0,059	1002	32
10	LBM-6	0,178	0,679	0,134	0,893	0,101	0,902	0,090	981	35
11	LBM-9	0,143	0,723	0,127	0,887	0,110	0,924	0,068	942	34
12	LBM-11	0,143	0,718	0,132	0,832	0,165	0,924	0,068	946	33
13	LBM-12	0,261	0,604	0,127	0,875	0,116	0,850	0,142	996	35
14	LBM-16	0,141	0,735	0,117	0,874	0,118	0,925	0,066	920	31
15	LBM-17	0,125	0,748	0,120	0,895	0,103	0,932	0,060	966	35
16	LBM-18	0,261	0,619	0,112	0,960	0,031	0,854	0,138	978	36
17	LBM-30	0,155	0,719	0,119	0,885	0,103	0,915	0,077	976	34
18	LBM-32	0,186	0,689	0,116	0,889	0,102	0,905	0,086	886	30
19	LBM-33	0,217	0,656	0,120	0,935	0,060	0,884	0,107	924	32
20	LBM-36	0,208	0,661	0,122	0,925	0,070	0,885	0,107	982	36
21	LBM-37	0,207	0,673	0,112	0,924	0,071	0,884	0,108	993	35
22	LBM-38A	0,161	0,674	0,154	0,824	0,167	0,905	0,086	1030	35
23	LBM-38B	0,189	0,698	0,106	0,935	0,053	0,895	0,097	983	35
24	LBM-22A	0,155	0,727	0,111	0,900	0,090	0,917	0,075	955	34
25	LBM-22B	0,155	0,722	0,116	0,890	0,099	0,916	0,076	969	35
26	BO1315	0,128	0,734	0,131	0,878	0,121	0,931	0,061	955	34
27	11102	0,257	0,604	0,131	0,879	0,112	0,853	0,138	974	33
28	1660	0,238	0,641	0,112	0,953	0,037	0,855	0,138	1119	44

Примечание. Источники аналитических данных: № 1-9 - [53], 10-21, 26-28 - [46], 22-25 - [69].

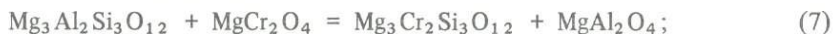


Р и с. 5. Расчетные изошпеты хромистости шпинели (1) и граната (2) в ассоциации $Gr + Ol + Opx + Sp$ для системы $MgO-Al_2O_3-Cr_2O_3-SiO_2$.
 3 – моновариантное равновесие $Gr + Ol = Opx + Sp$ в системе $Mg-Al_2O_3-SiO_2$;
 4 – относительное изменение температуры при образовании реакционного граната в ксенолитах Колорадо-Вайоминга, по [76]; цифры у кривых – $Cr/(Cr + Al)$

условия равновесия которой выражаются

$$RT \ln a(Py)a(Fo)/a^4(En)a(Sp) + \Delta G^0(5) + P \Delta V(5) = 0. \quad (6)$$

В краевой системе $MgO-Al_2O_3-SiO_2$ линия моновариантного равновесия (5) почти не зависит от температуры [49, 102] (рис. 5). Добавление CaO приводит к появлению в моновариантной ассоциации клинопироксена и некоторому понижению равновесного давления [73]. Самое существенное влияние на условия равновесия реакции (5) оказывает введение Cr_2O_3 , поскольку распределение хрома между минералами ультраосновной ассоциации наиболее контрастно. В хромсодержащей системе равновесие (5) становится дивариантным, причем замещение шпинели гранатом должно описываться линиями постоянной хромистости ($X_{Cr} = Cr/(Cr + Al)$) шпинели. Для расчета этих линий уравнение (6) необходимо решать совместно с уравнением, описывающим равновесное распределение Al^{3+} и Cr^{3+} между гранатом и шпинелью:



$$RT \ln a(Knor)a(Sp)/a(Py)a(Mg-Chr) + \Delta G^0(7) + P \Delta V(7) = 0. \quad (8)$$

Чтобы учесть переменность ортопироксена в отношении содержания Al_2O_3 , следует дополнительно ввести в расчет условие (3) равновесия реакции (1). В расчетах мы пренебрегли растворимостью Cr_2O_3 в ортопироксене, которая очень невелика (не более 2–2,5 мол.% Cr_2O_3 при 40 кбар и 1600 °C, по экспериментальным данным [25]). Твердые растворы $Al-Cr$ в гранате и шпинели приняты идеальными [1, 2]. Необходимые для расчетов уравнения температурной зависимости свободных энергий Гиббса реакций (5) и

T-P параметры минеральных равновесий в ксенолитах шпинель-гранатовых гипербазитов из кимберлитов Колорадо-Вайоминга*

№ п/п	№ обр.	<i>T</i>	<i>P</i>
1	SD2-L111	699	18
2	SD2-L111	693	17
3	SD2-L172	721	20
4	SD2-L172	758	22
5	SD2-L112	734	17
6	SD2-L114	709	17
7	SD2-L11	722	18
8	SD2-L189	775	24

* Составы сосуществующих минералов приведены в [76].

№ 1-4 – пироксениты (1-я группа); 5-8 – перидотиты и *OI*-вебстериты (2-я группа). Модальный состав обр. SD2-L11: *OI* – 43,9; *Opx* – 32,3; *Gr* – 12,7; *Sp* – 4,8; *Crx* – 1,8% [75].

(7), а также значения соответствующих объемных эффектов взяты из [1, 2, 7].

Результаты расчетов для модельной системы $MgO-Al_2O_3-Cr_2O_3-SiO_2$ представлены на рис. 5. Они показывают, что в хромсодержащих породах замещение шпинелевых ассоциаций гранатовыми, происходящее вкрест изопет X_{Cr}^{Sp} , может осуществляться при постоянстве давления исключительно за счет снижения температуры. Следует отметить, что непосредственно использовать диаграмму рис. 5 для оценки *T-P* параметров минеральных равновесий в гранат-шпинелевых гипербазитах нельзя, поскольку вхождение дополнительных компонентов (*Ca*, Fe^{2+} и Fe^{3+}) существенно влияет на активность минералов твердых растворов граната и шпинели [1, 2, 107]. Однако относительное понижение температуры, обусловившее появление граната в изначально не содержащей его породе, приближенно оценить можно. Для этого нужно знать исходный состав шпинели, который можно оценить либо по валовому составу породы путем пересчета на модальный состав без граната (приписывая всю Cr_2O_3 шпинели), либо по известному модальному составу и составам сосуществующих минералов, снова предполагая, что первоначально единственной хромсодержащей фазой была шпинель.

Необходимые аналитические данные удалось найти в работе М. Керкли и др. [76], в которой описаны две группы ксенолитов шпинель-гранатовых гипербазитов из кимберлитов Колорадо-Вайоминга. К 1-й группе относятся образцы пироксенитов, содержащих гранат, образовавшийся в результате распада клино- и ортопироксенов, и бедную хромом шпинель. В ксенолитах 2-й группы – перидотитах и оливиновых вебстеритах – гранат с мелкими включениями оливина развивается преимущественно на контакте относительно богатой хромом шпинели с ортопироксеном, хотя есть и гранат, образующий структуры распада в пироксенах.

Орх		Пироксен-хозяин			T, °C	P, кбар	T ₁ , °C*	Источник аналитических данных
Mg	Fe	Ca	Mg	Fe				
0,872	0,119				1171	45		[89]
					1419	45		[89]
0,901	0,093				982	41		[27]
					1097	41		[27]
0,872	0,112				1316	41		[112]
					1594	41		[112]
0,905	0,093				1266	63		[9]
					1416	63		[9]
0,920	0,075				1393	65		[36]
					1417	65		[36]
0,806	0,187	0,253	0,617	0,130	1009	37	1350	[30]
0,826	0,168	0,302	0,579	0,119	958	38	1300	[30]
0,911	0,082	0,022	0,900	0,078	941	34	1200	[30]
0,869	0,126	0,336	0,587	0,077	1058	44	1300	[30]
0,895	0,100	0,022	0,908	0,069	970	37	1200	[30]
0,918	0,076				959	35		[30]
0,887	0,108	0,295	0,600	0,105	933	38		[86]
0,874	0,121	0,281	0,609	0,110	870	33		[86]
0,9317	0,0657				1040	52		[105]
0,9165	0,0805	0,283	0,626	0,091	1015	49	1350	[105]
		0,352	0,612	0,036	—	(50)	1300	[105]

ортопироксена; 2–5 – зональные гранаты (*r* – состав края, *c* – состав центра зерен); 6–16 – распавшиеся пироксены (14–16 – включения в алмазах); в 11 и 14 не проанализирован пироксен-хозяин, в 16 – минералы-узники.

как предполагают некоторые исследователи [50, 69, 75], подтверждается широким развитием в этих образцах структур распада в пироксенах [75], поскольку хорошо известно, что пироксеновый "сольвус" очень слабо зависит от давления [41, 116].

Вообще структуры распада в пироксенах – прямое доказательство близкого к изобарическому остывания, испытанного мантийными гипербазитами в промежутке между их образованием и выносом в виде ксенолитов – наблюдаются довольно часто, особенно в породах пироксенитового ряда и в мегакристах [30, 36, 40, 50, 83, 86, 98 и др.] (подчеркнем, что речь идет о макроструктурах, тогда как микроструктуры, устанавливаемые при электронно-микроскопических исследованиях и связанные с охлаждением непосредственно в процессе выноса ксенолитов кимберлитовым расплавом, проявлены, по-видимому, намного шире [68]).

Для того чтобы получить информацию о первичной температуре кристаллизации распавшихся пироксенов, необходимо реконструировать исходный состав минерала-хозяина. Данные по таким реконструкциям приведены в табл. 4. Здесь же помещены значения равновесных *T*–*P* параметров для ассоциации *Срх* + *Орх* + *Gr*, рассчитанные по уравнениям (4), и оценки ми-

Таблица 4

T - P параметры равновесия в ксенолитах, содержащих зональные гранаты или распавшиеся пироксены

№ п/п	№ обр.	Gr				
		Fe	Mg	Ca	Al	Cr
1	73-21006	0,202	0,687	0,099	0,963	0,010
		0,155	0,618	0,215	0,685	0,295
		0,192	0,690	0,108	0,236	0,045
2	Ув-20/1 _c	0,171	0,715	0,106	0,937	0,046
		0,166	0,707	0,121	0,912	0,072
		0,138	0,735	0,121	0,925	0,067
3	251 _c	0,163	0,660	0,170	0,843	0,123
		0,139	0,643	0,210	0,771	0,228
		0,127	0,749	0,115	0,894	0,083
4	Тув 43 _c	0,125	0,747	0,120	0,860	0,126
		0,322	0,528	0,135	0,939	0,056
		0,314	0,552	0,122	0,961	0,031
5	FRB-76 _c	0,170	0,681	0,141	0,866	0,120
		0,232	0,651	0,106	0,962	0,027
		0,201	0,607	0,183	0,743	0,249
6	BB-51	0,159	0,665	0,163	0,752	0,239
		0,222	0,626	0,134	0,931	0,064
		0,250	0,569	0,157	0,903	0,096
7	BB-52	0,104	0,145	0,734	0,851	0,135
		0,103	0,176	0,711	0,970	0,0197
		0,103	0,176	0,711	0,970	0,0197
8	BB-54	0,104	0,145	0,734	0,851	0,135
		0,103	0,176	0,711	0,970	0,0197
		0,103	0,176	0,711	0,970	0,0197
9	BB-55	0,104	0,145	0,734	0,851	0,135
		0,103	0,176	0,711	0,970	0,0197
		0,103	0,176	0,711	0,970	0,0197
10	FS-61	0,104	0,145	0,734	0,851	0,135
		0,103	0,176	0,711	0,970	0,0197
		0,103	0,176	0,711	0,970	0,0197
11	PHN 2367	0,104	0,145	0,734	0,851	0,135
		0,103	0,176	0,711	0,970	0,0197
		0,103	0,176	0,711	0,970	0,0197
12	81-001-026	0,104	0,145	0,734	0,851	0,135
		0,103	0,176	0,711	0,970	0,0197
		0,103	0,176	0,711	0,970	0,0197
13	81-002-007	0,104	0,145	0,734	0,851	0,135
		0,103	0,176	0,711	0,970	0,0197
		0,103	0,176	0,711	0,970	0,0197
14	23	0,104	0,145	0,734	0,851	0,135
		0,103	0,176	0,711	0,970	0,0197
		0,103	0,176	0,711	0,970	0,0197
15	1	0,104	0,145	0,734	0,851	0,135
		0,103	0,176	0,711	0,970	0,0197
		0,103	0,176	0,711	0,970	0,0197
16	3	0,104	0,145	0,734	0,851	0,135
		0,103	0,176	0,711	0,970	0,0197
		0,103	0,176	0,711	0,970	0,0197

* T_1 — минимальная температура, при которой устойчив гомогенный пироксен-хозяин, по [81].

Примечание. 1 — включения граната двух различных составов в мегакристе

Параметры равновесий, определенные с помощью гранат-ортопироксенового геотермобарометра, довольно близки для ксенолитов обеих групп (табл. 3).

Для одного из образцов 2-й группы (SD2-L11) в работе [75] приведен модальный, а в [76] — химический состав слагающих его минералов. По этим данным мы оценили "первичную" хромистость шпинели (до начала образования граната в породе) — $X_{Cr}^{Sp} \approx 0,07$. "Конечная" хромистость шпинели $X_{Cr}^{Sp} = 0,134$ [76]. При $P = 20$ кбар это изменение состава шпинели соответствует охлаждению примерно на 300°C (см. рис. 5). Конечно, эта оценка очень грубая. Она не учитывает отклонения составов природных минералов от системы $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Cr}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, в первую очередь вхождение в них FeO ; отсутствует также строгий учет изменения растворимости Al_2O_3 в пироксенах с ростом температуры. Однако, поскольку действие этих факторов отчасти компенсирует друг друга, разница "начальной" и "конечной" температуры не должна существенно измениться при строгом расчете по сравнению с нашей прикидкой. То, что главным фактором, обусловившим образование реакционных каемок граната вокруг шпинели, было именно понижение температуры, а не увеличение давления,

Orx		Пироксен-хозяин			$T, ^\circ\text{C}$	P , кбар	$T_1, ^\circ\text{C}^*$	Источник аналитических данных
Mg	Fe	Ca	Mg	Fe				
0,872	0,119				1171	45		[89]
					1419	45		[89]
0,901	0,093				982	41		[27]
					1097	41		[27]
0,872	0,112				1316	41		[112]
					1594	41		[112]
0,905	0,093				1266	63		[9]
					1416	63		[9]
0,920	0,075				1393	65		[36]
					1417	65		[36]
0,806	0,187	0,253	0,617	0,130	1009	37	1350	[30]
0,826	0,168	0,302	0,579	0,119	958	38	1300	[30]
0,911	0,082	0,022	0,900	0,078	941	34	1200	[30]
0,869	0,126	0,336	0,587	0,077	1058	44	1300	[30]
0,895	0,100	0,022	0,908	0,069	970	37	1200	[30]
0,918	0,076				959	35		[30]
0,887	0,108	0,295	0,600	0,105	933	38		[86]
0,874	0,121	0,281	0,609	0,110	870	33		[86]
0,9317	0,0657				1040	52		[105]
0,9165	0,0805	0,283	0,626	0,091	1015	49	1350	[105]
		0,352	0,612	0,036	—	(50)	1300	[105]

ортопироксена; 2-5 — зональные гранаты (r — состав края, c — состав центра зерен); 6-16 — распавшиеся пироксены (14-16 — включения в алмазах); в 11 и 14 не проанализирован пироксен-хозяин, в 16 — минералы-узники.

как предполагают некоторые исследователи [50, 69, 75], подтверждается широким развитием в этих образцах структур распада в пироксенах [75], поскольку хорошо известно, что пироксеновый "сольвус" очень слабо зависит от давления [41, 116].

Вообще структуры распада в пироксенах — прямое доказательство близкого к изобарическому остывания, испытанного мантийными гипербазитами в промежутке между их образованием и выносом в виде ксенолитов — наблюдаются довольно часто, особенно в породах пироксенитового ряда и в мегакристах [30, 36, 40, 50, 83, 86, 98 и др.] (подчеркнем, что речь идет о макроструктурах, тогда как микроструктуры, устанавливаемые при электронно-микроскопических исследованиях и связанные с охлаждением непосредственно в процессе выноса ксенолитов кимберлитовым расплавом, проявлены, по-видимому, намного шире [68]).

Для того чтобы получить информацию о первичной температуре кристаллизации распавшихся пироксенов, необходимо реконструировать исходный состав минерала-хозяина. Данные по таким реконструкциям приведены в табл. 4. Здесь же помещены значения равновесных T - P параметров для ассоциации $\text{Cpx} + \text{Orx} + \text{Gr}$, рассчитанные по уравнениям (4), и оценки ми-

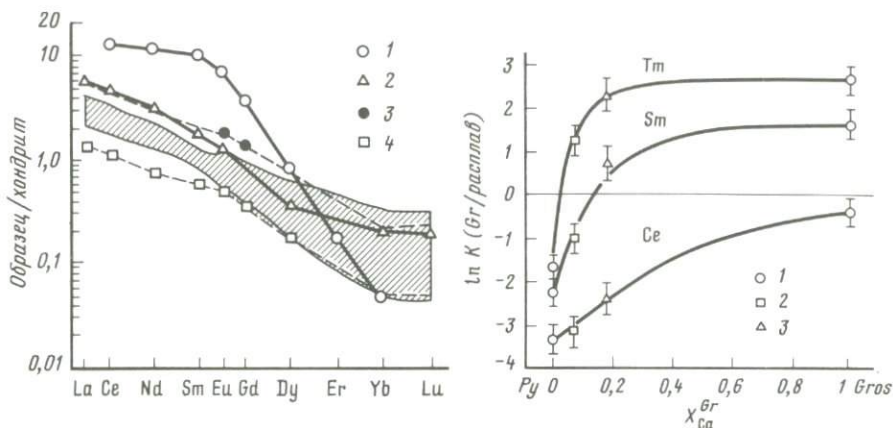


Рис. 6. Профиль распределения редкоземельных элементов в клинопироксене PHN 2302 (1) [110] и грубозернистых перидотитах (2-4) [68]. Заштрихована область концентраций РЗЭ в ксенолитах трубки Матсоку, Лесото [68]

Рис. 7. Зависимость разделения РЗЭ между гранатом и ультраосновным расплавом от содержания Са в гранате

Экспериментальные данные: 1 - [66], 2 - [111], 3 - [91]

нимальной температуры, при которой еще мог быть устойчив однородный пироксен-хозяин, выполненные по диаграмме Д. Линдсли [81]. Хотя эти оценки достаточно приближенные (в методе Линдсли отсутствует прямой учет отклонений составов природных пироксенов от системы CaO-MgO-FeO-SiO_2), они неплохо согласуются с результатами, полученными другими методами (см. выше), и отчетливо указывают на существенно более высокую ($\Delta T \approx 300^\circ\text{C}$) температуру в мантии в момент образования соответствующих пород.

На двух образцах, приведенных в табл. 4, следует остановиться особо. Это уникальная находка [105] в алмазах силикатных включений, состоящих из клинопироксенов, распавшихся с выделением ортопироксена и граната. Она свидетельствует о том, что и алмаз (как один из минералов мантийной гипербазитовой ассоциации) начал кристаллизоваться при температуре, намного превышающей температуру по "нормальному" геотермическому градиенту на соответствующих уровнях глубинности.

Находка в алмазах распавшихся пироксенов уникальна. Однако другой, гораздо более распространенный тип включений также свидетельствует о "термальном возмущении", испытанном алмазоносными породами прежде, чем они были захвачены кимберлитами и попали в земную кору. Это сингенетические включения графита, которые встречаются в алмазах лишь немного реже силикатных [14, 61-63, 88]. Присутствие графита в центральных участках зерен алмаза говорит о том, что кристаллизация углерода часто начиналась именно с этой высокотемпературной модификации и только при снижении температуры осуществлялся ее переход в алмаз.

Гораздо более высокой начальной температурой образования грубозернистых гипербазитов, возможно, объясняется и связанный с ними гео-

химический парадокс. Суть его состоит в том, что эти породы, как правило, значительно обедненные базальтовыми компонентами (щелочами, FeO, CaO, Al₂O₃ и TiO₂), относительно обогащены легкими РЗЭ, причем профиль распределения РЗЭ в них близок к профилю в клинопироксене [28, 68, 71, 110] (рис. 6). Обычно это явление объясняют "скрытым" (по [31, 51]) мантийным метасоматозом, т.е. воздействием на породы водно-углекислого флюида, несущего крупноионные литофильные элементы, но не изменяющего химизма гипербазитов в отношении главных и второстепенных элементов. При этом не учитывается, что в момент кристаллизации этих пород вследствие гораздо более высокой температуры гранат либо отсутствовал полностью, либо практически не содержал кальция ($X_{Ca}^{Gr} \ll \ll 0,1$). Поскольку разделение редких земель между гранатом и силикатным расплавом существенно зависит от его кальциевости, особенно в области низких концентраций (рис. 7), не происходило накопления тяжелых РЗЭ с относительно меньшим (вследствие лантоноидного сжатия) ионным радиусом, которые преимущественно входят в гранат. Основными концентраторами РЗЭ являлись клино- и ортопироксены, которые в отличие от граната накапливают более крупноионные РЗЭ цериевой группы [66, 111]. Если расплав, равновесный с субликвидусной перидотитовой ассоциацией, отделялся от нее прежде, чем существенно изменялась кальциевость граната, то последующее остывание, сопровождавшееся перераспределением Ca из ортопироксена в клинопироксен [81] и из клинопироксена в гранат [95], изменяло содержание РЗЭ в каждом из минералов, но уже не могло изменить общей концентрации и профиля РЗЭ в породе в целом. В связи с этим интересно отметить, что в богатых хромом низкокальциевых малиновых гранатах, характерных для включений в алмазах [8, 22, 23, 38] и, по-видимому, вообще не ассоциировавших с клинопироксеном, отношение Sm/Nd колеблется в пределах 0,1–0,3 [106], что существенно отличает их от оранжевых гранатов из четырехминеральной гипербазитовой ассоциации, для которых это отношение больше 1 [110].

ДЕФОРМИРОВАННЫЕ КСЕНОЛИТЫ: СВИДЕТЕЛЬСТВА ДИФФЕРЕНЦИАЦИИ В ГЛУБИННОМ МАГМАТИЧЕСКОМ ОЧАГЕ

Значения параметров равновесия в ксенолитах деформированных гипербазитов попадают в довольно ограниченную область P – T плоскости и для большинства трубок, по которым имеется достаточно представительная коллекция образцов, фиксируют максимальные оценки температуры (см. рис. 1). В целом для южноафриканских и сибирских кимберлитов область P – T параметров, определяемых по этим ксенолитам, также невелика (см. рис. 2), особенно если принять во внимание погрешности оценок температуры и давления по уравнениям (1) и (2). Этот результат в принципе согласуется с данными работ [20, 39, 57, 118], в которых для деформированных гипербазитов получен почти изобарический P – T тренд в интервале 1400–1500 °С и 50–55 кбар, отклоняющийся от "нормального" геотермического градиента в область повышенной температуры. Однако он значительно отличается от расчетов [32], в соответствии с которыми рассматриваемые породы образовались приблизительно при одинаковой тем-

Мас. %

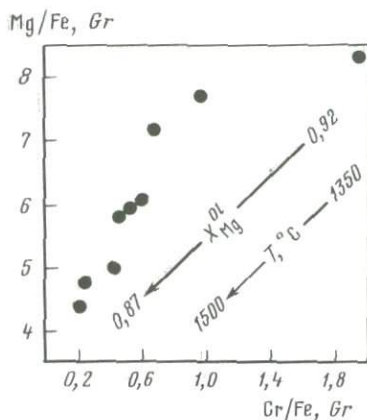
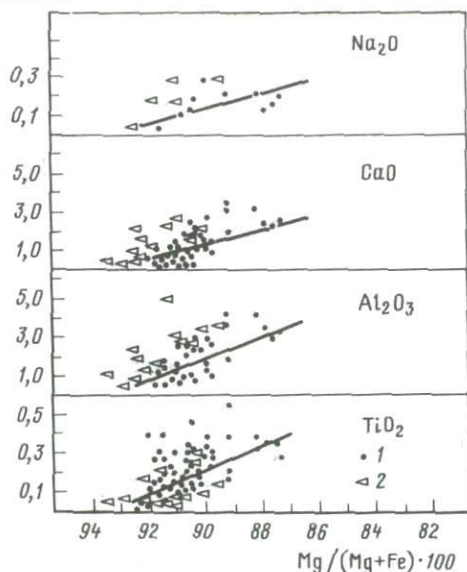


Рис. 8. Корреляция содержания "базальтовых" окислов с магнезиальностью в ксенолитах деформированных перидотитов из трубки Премьер (1) и составы грубозернистых ксенолитов (2). Аналитические данные по [48]

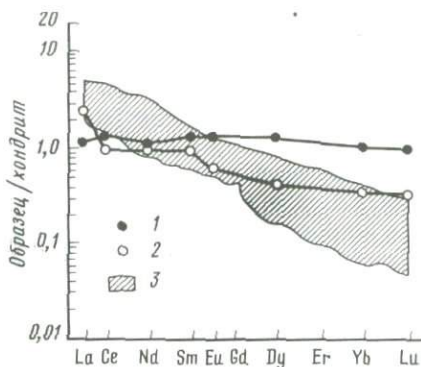
Рис. 9. Корреляция содержания Cr и Mg в гранате из ксенолитов деформированных перидотитов трубки Таба Путсоа, Лесото. Стрелки – тренды сопряженного изменения магнезиальности оливина и температуры. Аналитические данные по [97]

латуре, но существенно разным давлением. Это различие связано, по-видимому, с учетом в [32] влияния вхождения Ca, Fe и Cr в гранат и Fe в ортопироксен на равновесие (1), что привело к завышенным оценкам давления.

Хотя параметры равновесия, устанавливаемые для ксенолитов деформированных гипербазитов, довольно близки, эти ксенолиты существенно различаются по валовому составу и структурно-петрографическим особенностям. На рис. 8 показана зависимость содержания некоторых окислов от отношения $Mg/(Mg + Fe)$ для ксенолитов из трубки Премьер, аналитические данные по которым приведены в [48]. Видно, что деформированные ксенолиты характеризуются широкими вариациями магнезиевого индекса, а также обратной корреляцией магнезиальности с содержанием "базальтовых" компонентов. В грубозернистых перидотитах, несмотря на гораздо более широкий диапазон P - T параметров равновесия (см. рис. 1), эти особенности проявлены значительно слабее (см. рис. 8). Закономерное изменение состава устанавливается и для отдельных минералов деформированных гипербазитов. С уменьшением магнезиальности гранатов из ксенолитов деформированных перидотитов трубки Таба Путсоа [97] уменьшается относительное содержание в них хрома (рис. 9). Одновременно в образцах происходит сопряженное увеличение железистости оливина.

Рис. 10. Профиль распределения РЗЭ в ксенолитах деформированных гипербазитов

1 — порода, относительно обогащенная Fe и Ti; 2 — богатая Mg порода; 3 — диапазон концентраций РЗЭ в ксенолитах грубозернистых гипербазитов, по [68]



Параллельно с изменениями состава пород в отношении главных элементов меняются их редкоземельные характеристики. Профиль РЗЭ в относительно более магнезиальных деформированных гипербазитах близок к профилю в грубозернистых породах, тогда как распределение РЗЭ в разновидностях, обогащенных Fe и Ti, близко к хондритовому (рис. 10) [68].

Эти данные наряду с результатами детального анализа особенностей химической зональности гранатов, полученными А.А. Маракушевым [11, 12], отчетливо свидетельствуют о широком проявлении процессов магматической дифференциации при формировании этих пород. Поскольку для ксенолитов деформированных ультрабазитов из отдельных трубок получены близкие оценки давления (см. рис. 1), можно сделать вывод, что дифференциация была приурочена к локальным по вертикальному масштабу очагам в верхней мантии на глубине 160–200 км.

Кристаллизацией в глубинном магматическом очаге, возможно, объясняется возникновение пластических деформаций, обусловивших петрографическую структуру рассматриваемых пород. На границе раздела расплава с вмещающей твердой мантией должно возникать избыточное давление [96, 117], величина которого пропорциональна разности плотностей двух сред и для очага высотой 1 км составляет примерно 300 бар (если начальную плотность расплава принять $\sim 3 \text{ г/см}^3$). Дополнительные напряжения в апикальных частях очага могли возникать из-за разности температуры между ним и окружающей мантией (достигавшей 200°C , судя по отклонению оценок температуры от "нормальной" геотермы). По мере остывания фронт кристаллизации отступал в глубь магматического очага и образовывались все более железистые разновидности ультрабазитов. Однако величина избыточного давления не должна была сильно падать с уменьшением размеров очага, так как при этом возрастала разница в плотностях между все более легкоплавкой магмой и окружающей мантией. Поскольку напряжения концентрировались главным образом на границе раздела расплав—твердое, ранние, наиболее магнезиальные генерации перидотитов подвергались более длительному отжигу в условиях, близких к литостатическим. Поэтому для них должна быть характерна гранобластовая структура с сохранением небольшого числа крупных деформированных кристаллов лишь тех минералов, которые наиболее устойчивы к перекристаллизации: граната, шпинели, клинопироксена. В железистых разновидностях, напротив, признаки деформаций должны быть проявлены более отчетливо,

и в них могли сохраняться крупные деформированные кристаллы оливи-на. В целом такая корреляция подтверждается петрографическими наблюдениями [67, 68].

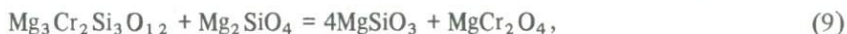
Более длительным остыванием ранних, высокотемпературных, генераций, по-видимому объясняется примерная выравненность конечных значений температуры в деформированных ксенолитах и даже намечающаяся в ряде случаев (см. рис. 8) парадоксальная на первый взгляд обратная корреляция температуры равновесия с составом, когда в наиболее тугоплавких по петрохимическим признакам породах фиксируются сравнительно низкие значения температуры.

Чтобы приближенно оценить температуру начала магматической дифференциации, мы использовали данные по зональным гранатам, все чаще обнаруживаемым в ксенолитах деформированных перидотитов [9, 17, 112], а также по мегакристам, содержащим ростовые включения других фаз [89] (см. табл. 4).

Следует отметить, что если при оценке температуры вполне допустимо сопоставлять один и тот же состав ортопироксена с составами центральных и краевых зон граната, поскольку обычно количество граната в перидотитах намного меньше ортопироксена, то при расчете давления этого делать нельзя, так как даже небольшое изменение содержания граната в породе может приводить к значительному изменению глиноземистости ортопироксена. Поэтому при расчете начальной температуры кристаллизации по уравнению (2) мы принимали значения давления, полученные для состава внешних зон граната (см. табл. 4). Результаты расчетов свидетельствуют о том, что температура начала кристаллизации рассматриваемых пород была на 200–300 °С выше, чем к моменту выноса ксенолитов кимберлитами (см. рис. 4).

В редких случаях (что, по-видимому, обусловлено более высокой конечной температурой равновесия) в деформированных перидотитах, аналогично грубозернистым, наблюдаются реакционные структуры, образование которых связано с протеканием твердофазовых превращений [59, 82].

Некоторые из них (структуры распада в пироксенах с выделением граната) однозначно свидетельствуют об остывании в мантийных условиях. Однако есть и структуры, образование которых обычно объясняют подъемом соответствующих пород в мантии, предшествовавшим кимберлитовому извержению. Это реакционные короны шпинели и пироксенов вокруг зерен граната, описанные в деформированных ксенолитах трубки Летсенг-ла-Террае [82]. Образование этих корон авторы [82] связывают с протеканием реакции (5) справа налево при уменьшении давления. Однако в системе с хромом гранат может разлагаться по реакции



что приводит к уменьшению его хромистости и образованию реакционной хромсодержащей шпинели.

Линии постоянной хромистости ($X_{\text{Cr}}^{\text{Gr}} = \text{Cr}/(\text{Cr} + \text{Al})$) граната в ассоциации $\text{Gr} + \text{Ol} + \text{Opx} + \text{Sp}$ имеют отрицательный наклон на P - T диаграмме (см. рис. 5), т.е. образование реакционных каемок $\text{Sp} + \text{Opx} (\pm \text{Crpx})$, происходящее вкрест этих линий, может осуществляться в условиях, близких к изобарическим, только вследствие понижения температуры. При этом

содержание Al_2O_3 в реакционном ортопироксене может оставаться постоянным или даже несколько возрасти из-за увеличения концентрации пиропового минерала в гранате. Уменьшение хромистости граната с образованием шпинели и сравнительно богатого Al_2O_3 ортопироксена в целом совпадает с изменениями состава фаз при развитии реакционных корон, установленными в [82]. Однако использовать аналитические данные [82] для оценки изменений P – T параметров, обусловивших развитие реакционных структур, невозможно, поскольку существенные различия состава ортопироксена в матрице образцов и в коронах при однородном по составу гранате, а также большие композиционные вариации минералов, слагающих короны [82, табл. 1, 2], свидетельствуют о неравновесном характере рассматриваемых ассоциаций.

ОБЩЕЕ ОБСУЖДЕНИЕ

Рассмотренные в предыдущих разделах петрографические, минералогические и геохимические особенности ксенолитов указывают на то, что соответствующие породы, до того как были захвачены кимберлитами, испытали термальное возмущение, во время которого температура на соответствующих батиметрических уровнях в мантии была на 200–300 °C выше, чем по "нормальному" геотермическому градиенту.

В промежутке между пиком термального события и выносом их кимберлитами породы, представленные ксенолитами грубозернистых гипербазитов, распавшимися мегакристами и включениями в алмазах, пришли в новое состояние равновесия, параметры которого соответствуют "нормальному" тепловому режиму континентальных областей, т.е. их можно назвать ультраосновными магматическими породами, метаморфизованными при P – T параметрах верхней мантии.

Породы, представленные ксенолитами деформированных гипербазитов, также испытали остывание. Однако их термальная история существенно иная: зафиксированная в них к моменту выноса кимберлитами температура равновесия была выше, чем по "нормальному" геотермическому градиенту (см. рис. 2). Особенности строения зональных гранатов из этих ксенолитов [9, рис. 1] свидетельствуют о том, что темп остывания сильно менялся во времени. Образование крупных, практически однородных центральных частей зерен могло происходить либо при постоянстве температуры, либо в условиях, когда скорость остывания меньше скорости гомогенизации состава граната. Эти условия, по-видимому, осуществлялись за счет конвекции в сравнительно крупном магматическом очаге. С уменьшением размеров очага темп остывания нарастал, что приводило к образованию в гранатах узких краевых зон с относительно высоким градиентом концентрации компонентов, а иногда и к появлению в одном образце новых генераций зерен граната, отличающихся по составу от ранних [17]. Поэтому отклонение оценок "конечной" температуры в ксенолитах деформированных гипербазитов от "нормальной" геотермы можно объяснить резким увеличением скорости остывания непосредственно перед прорывом кимберлитов: составы сосуществующих минералов уже не успевали приспособиться к параметрам "нормального" геотермического градиента (происходила высокотемпературная "закалка" пород).

Само понятие "нормальный" геотермический градиент, по-видимому, нужно рассматривать в историческом плане, поскольку в период термального возмущения тепловой поток через те же участки кратонов (а следовательно, и геотермический градиент) был гораздо выше (геотерме "термального пика", показанной на рис. 4, соответствует значение теплового потока 80 мВ/м^2 в рамках модели эффективной теплопроводности, использованной в [104]).

Значения P - T параметров, оцениваемые по минеральным равновесиям в ксенолитах, могут зависеть не только от величины "нормального" геотермического градиента в ту или иную эпоху, но и от временного интервала между пиком термального события и выносом ксенолитов кимберлитами. Поэтому смещение P - T тренда в высокотемпературную область, устанавливаемое для ксенолитов из трубки Премьер (см. рис. 1), может быть обусловлено не более высоким геотермическим градиентом в докембрии, а просто меньшим промежутком времени между пиком термального события и прорывом кимберлитов, вследствие чего температура не успела релаксировать до "невозмущенного" значения.

С изменением термального режима менялось и положение границы астеносферного слоя: в период термального пика она могла располагаться на глубине всего 70–80 км (см. рис. 4), тогда как к моменту релаксации возмущения астеносфера под соответствующими участками платформ могла полностью отсутствовать (экстраполированная кривая "нормального" геотермического градиента не пересекает кривую сухого плавления перидотита, см. рис. 4). На отсутствие астеносферы под районами древних щитов с низкими величинами поверхностного теплового потока указывают и современные геофизические данные [19, 45, 104].

Возраст ксенолитов и время термального события

Оценки промежутка времени между пиком термального события и внедрением кимберлитов в земную кору неоднозначны. Возраст ксенолитов, устанавливаемый методами абсолютной геохронологии, обычно гораздо древнее возраста кимберлитов [71, 77, 78, 106], что приводит к интервалу между их образованием примерно от 1 до $3 \cdot 10^9$ лет. Исключение составляют определения абсолютного возраста по изотопным отношениям во флогопите и рихтерите – минералах, образование которых обычно связывают с процессом "явного" (по [31, 51]) мантийного метасоматоза. Все эти определения дают для южноафриканских трубок возраст ксенолитов лишь на 10–60 млн лет древнее возраста вмещающих их кимберлитов [29, 55, 78]. При этом, как показали детальные исследования [71], относительно небольшие значения абсолютного возраста, установленные для этих пород (100–150 млн лет), не связаны с "изотопным омоложением" за счет взаимодействия с вмещающими кимберлитами, поскольку отношение $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ в них существенно выше, чем в кимберлитах.

Подробное рассмотрение вопросов, связанных с происхождением ксенолитов, содержащих "первичные" водные минералы, богатые несовместными элементами, не входит в задачу этой работы. Для нас имеет большое значение лишь то обстоятельство, что и биотит, и амфибол являются ново-

образованными фазами: если они и существовали в мантии в период, предшествующий последнему термальному событию, оно должно было их полностью уничтожить [58, 93, 94].

Поэтому их образование, по-видимому, даже несколько запаздывало относительно времени термального пика (т.е. происходило уже на стадии релаксации геотермического градиента к "нормальному" значению). Как новообразованные фазы, к тому же практически не накапливающие в своей структуре Sr, они не могли наследовать геохимические и изотопные особенности предшествующей истории, и поэтому "отсчет времени" для них начинался с момента последнего образования. Напротив, и гранат, и клинопироксен — главные "хронологические метки" гипербазитов — часто могли либо сохраняться в породе полностью (лишь изменяя свой состав), либо кристаллизоваться в условиях, близких к условиям более древних термальных событий, вследствие чего их изотопный состав существенно не обновлялся. Более того, наложение каждого последующего термального события могло приводить к удревнению "модельного" абсолютного возраста (в особенности для клинопироксена) из-за уменьшения в минералах отношений Rb/Sr и Sm/Nd при примерном сохранении отношений $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ и $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$. В первую очередь это должно быть справедливо для оценок "модельного" возраста по рубидий-стронциевому методу, поскольку

$$K_{\text{Rb}/\text{K}_{\text{Sr}}} \gg K_{\text{Sm}/\text{K}_{\text{Nd}}},$$

где $K = i$ расплав / i минерал — коэффициент разделения компонента между расплавом и минералом (гранатом или пироксеном) [66, 91, 92, 110, 111].

Именно поэтому отношения $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, наблюдаемые в некоторых мантийных клинопироксенах [71] и гранатах [106], невозможно получить из соответствующих отношений Rb/Sr даже за время $4,5 \cdot 10^9$ лет существования Земли.

Самарий-неодимовая изотопная система более устойчива, однако в силу большой инерционности (обычно низкие содержания Sm в минералах и очень малая величина константы распада $\lambda_{\text{Sm}} = 6,54 \cdot 10^{-12} \text{ лет}^{-1}$) она реагирует только на наиболее интенсивные и сравнительно древние преобразования вещества литосферы [71].

Верхний предел величины интервала между пиком термального события и внедрением кимберлитов в земную кору можно оценить, исходя из требования сохранности реакционных соотношений между фазами ксенолитов: структур распада в пироксенах, включений графита в алмазах, а также химической зональности в гранатах, при фиксированных P - T параметрах.

Расчет времени, необходимого для образования ламелл ортопироксена размером 100 мкм в первично однородном субкальциевом клинопироксене из некоторых южноафриканских кимберлитов (см. табл. 4, № 6–9), был выполнен на основе диффузионной модели распада в работе [86]. Полученная оценка (около 60 млн лет), по-видимому, несколько завышена, поскольку расчеты в [86] проводились при постоянной температуре 850°C , тогда как в действительности распад осуществлялся в интервале 1300 – 960°C (см. табл. 4). Тем не менее важно отметить, что это значение очень близко к оценке разности во времени образования флогопитовых или рихтеритовых перидотитов и кимберлитов и примерно отвечает интер-

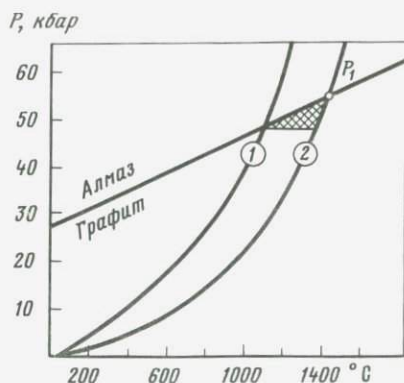
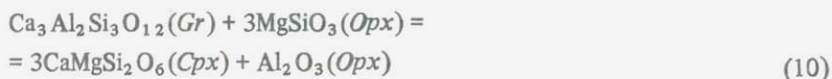


Рис. 11. Схема, иллюстрирующая возможность преобразования графитсодержащих пород в алмазсодержащие при переходе от режима "термального возмущения" (2) к "нормальному" тепловому режиму континентов (1). Преобразование возможно только в пределах заштрихованной области. Выше точки P_1 алмаз устойчив даже в режиме термального возмущения

валу между внедрением кимберлитов и последними проявлениями на Родезийской платформе магматизма формации Кару.

Количественные расчеты длительности фазового превращения графит—алмаз пока невозможны, поскольку неизвестны кинетические параметры процесса. Однако грубую оценку можно провести на основании экспериментальных данных К. Кеннеди и Дж. Кеннеди [74], наблюдавших наросты алмаза размером 10^{-5} мм за 2 ч в опытах при 1100°C , 47 кбар, с использованием в качестве катализатора (растворителя углерода) сплава Инвара. По оценкам Ф. Банди и др. [42], применение этого катализатора ускоряет переход графит—алмаз примерно на 3–4 порядка. Отсюда следует, что кристалл алмаза диаметром 1 мм образуется из графита за время около 10^5 – 10^6 лет, т.е. алмазы, содержащие сингенетичные включения графита, не могли оставаться в области своей устойчивости дольше 1 млн лет. Конечно, эта оценка не означает, что все алмазы лишь на 1 млн лет древнее вмещающих их кимберлитов, поскольку графитсодержащие алмазы могли образоваться только в довольно узком диапазоне P – T параметров (заштрихованная область на рис. 11). Выше по давлению точки P_1 (см. рис. 11) графит неустойчив даже при температурах термального пика, поэтому в этой области алмазы, существовавшие в породах ранее, могли полностью сохраниться.

Минералы, слагающие ксенолиты грубозернистых гипербазитов, очень однородны по химическому составу [37, 43, 53], за исключением содержания Cr_2O_3 в гранате, которое часто закономерно уменьшается от центра зерен к краям (при этом соответственно увеличивается содержание Al_2O_3). Возникновение этой зональности объясняется магматической кристаллизацией [11], однако оно может быть обусловлено также протеканием твердофазовых реакций (1) и



(и их железистых аналогов) при понижении температуры справа налево уже в метаморфическую стадию. Так или иначе, времени между образованием гипербазитов и их выносом кимберлитами не хватает для гомогенизации состава граната в отношении наименее подвижных окислов даже при температуре 800 – 1300°C .

ЗАКЛЮЧИТЕЛЬНЫЕ ЗАМЕЧАНИЯ

Оценки P - T параметров равновесия в ультраосновных ксенолитах отчетливо указывают на то, что соответствующие породы находились в верхней мантии в твердом состоянии. Однако их магматическая природа доказывается реконструкцией "первичных" температур образования. Оценки величины термального возмущения, проведенные в этой работе, пока достаточно приближительны и фрагментарны. Сейчас невозможно утверждать, что температура была на 200–300 °С на всех глубинах в мантии (как это показано на рис. 4) или разница между "возмущенным" и "нормальным" состояниями закономерно менялась с глубиной. Не ясно также, было ли термальное возмущение достаточно однородным по латерали, или оно связано с определенными, сравнительно узкими зонами, по которым внедрялись ультраосновные расплавы, которые затем наследовались при прорыве кимберлитов.

Явные признаки остывания в ультраосновных ксенолитах указывают на то, что кимберлиты – продукт наиболее поздней, "регрессивной" стадии "термального возмущения" континентальной литосферы и, как правило, должны замыкать последовательность связанного с этим возмущением платформенного магматизма.

Авторы глубоко признательны Л.Л. Перчуку и А.А. Маракушеву за плодотворные дискуссии, во многом способствовавшие выполнению этой работы. Все возможные заблуждения и ошибки в интерпретации фактов, разумеется, лежат на самих авторах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Аранович Л.Я., Косякова Н.А. Гранат-шпинелевый геотермометр для глубинных пород // Докл. АН СССР. 1980. Т. 254, № 4. С. 978–981.
2. Аранович Л.Я., Косякова Н.А. Гранат-ортопироксеновый геотермобарометр: термодинамика и примеры приложения // Геохимия. 1987. № 10. С. 1363–1377.
3. Аранович Л.Я., Подлесский К.К., Косякова Н.А. Термодинамика гранат-ортопироксеновых равновесий в системе $FeO-MgO-Al_2O_3-SiO_2$ // Докл. АН СССР. 1986. Т. 291, № 4. С. 345–349.
4. Бобривич А.П., Бондаренко М.И., Гневушев М.А. и др. Алмазные месторождения Якутии. М.: Госгеолтехиздат, 1959. 527 с.
5. Бобривич А.П., Илупин И.П., Козлов И.Г. и др. Петрография и минералогия кимберлитовых пород Якутии. М.: Недра, 1964. 191 с.
6. Дэвис Г.Л., Соболев Н.В., Харьков А.Д. Новые данные о возрасте кимберлитов Якутии, полученные уран-свинцовым методом по цирконам // Докл. АН СССР. 1980. Т. 254, № 1. С. 175–179.
7. Косякова Н.А. Фазовое соответствие в системах с ортопироксеном: (Эксперимент, расчет, приложение): Дис. . . канд. геол.-минерал. наук. М., 1985. 196 с.
8. Лазько Е.Е. Минералы-спутники алмаза и генезис кимберлитовых пород. М.: Недра, 1979. 192 с.
9. Лазько Е.Е., Серенко В.П. Перидотиты с зональными гранатами из кимберлитов Якутии: Свидетельство высокотемпературного глубинного метасоматоза и внутримантийного диапиризма // Изв. АН СССР. Сер. геол. 1983. № 12. С. 41–53.
10. Лутц Б.Г. Петрология глубинных зон континентальной коры и верхней мантии. М.: Наука, 1974. 304 с.
11. Маракушев А.А. Минеральные ассоциации алмаза и проблема образования алмазоносных магм // Очерки физико-химической петрологии. М.: Наука, 1985. Вып. 13. С. 5–53.

12. *Маракушев А.А., Безмен Н.И., Мальков Б.А.* Зональность кристаллов в алмазосных горных породах // Минерал. журн. 1981. № 3. С. 37–44.
13. *Мишаев В.А.* Петрохимия кимберлитов Якутии и некоторые факторы образования алмазов. М.: Наука, 1965. 187 с.
14. *Орлов Ю.А.* Минералогия алмаза. М.: Наука, 1973. 223 с.
15. *Перчук Л.Л.* Пироксеновый барометр и пироксеновые геотермы // Докл. АН СССР. 1977. Т. 233, № 6. С. 1196–1199.
16. *Пономаренко А.И., Спецус З.В., Соболев Н.В.* Новый тип алмазосных пород – гранатовые пироксениты // Там же. 1980. Т. 251, № 2. С. 438–441.
17. *Похиленко Н.П., Соболев Н.В.* Гранаты различного состава в образце катаклазированной перидолита из кимберлитовой трубки Удачная, Якутия // XI съезд Междунар. минерал. ассоц.: Тез. докл. Новосибирск, 1978. Т. 2. С. 9.
18. *Похиленко Н.П., Соболев Н.В., Соболев В.С., Лаврентьев Ю.Г.* Ксенолит алмазосного ильменит-пиропового перидолита из кимберлитовой трубки Удачная, Якутия // Докл. АН СССР. 1976. Т. 231, № 2. С. 438–441.
19. *Резанов И.А.* Факты, свидетельствующие против представлений о существовании астеносферы в мантии Земли // Геология и геофизика. 1984. № 5. С. 42–54.
20. *Славинский В.В.* Распределение трех компонентов между сосуществующими минералами и геотермометрия гранат-двупироксеновых равновесий // Изв. АН СССР. Сер. геол. 1980. № 1. С. 72–85.
21. *Соболев В.С., Соболев Н.В.* Ксенолиты в кимберлитах Северной Якутии и вопросы строения мантии Земли // Докл. АН СССР. 1964. Т. 158, № 1. С. 108–111.
22. *Соболев Н.В.* Парагенетические типы гранатов. М.: Наука, 1964. 218 с.
23. *Соболев Н.В.* Глубинные включения в кимберлитах и проблемы состава верхней мантии. Новосибирск: Наука, 1974. 263 с.
24. *Соболев Н.В., Боткунов А.Н., Лаврентьев Ю.Г., Усова Л.В.* Новые данные о составе минералов, ассоциирующих с алмазами кимберлитовой трубки Мир (Якутия) // Геология и геофизика. 1976. № 12. С. 3–15.
25. *Туркин А.И.* Гранатосодержащие ассоциации системы $Mg-Al_2O_3-Cr_2O_3-SiO_2$ при высоких давлениях: Дис. . . канд. геол.-минерал. наук. Новосибирск, 1983. 126 с.
26. *Францессон Е.В.* Петрология кимберлитов. М.: Недра, 1968. 191 с.
27. *Харьков А.Д., Похиленко Н.П., Соболев Н.В.* Крупные ксенолиты катаклазированных перидолитов из кимберлитов трубки Удачная (Якутия) // Геология и геофизика. 1983. № 1. С. 74–79.
28. *Allegre C.J., Shimizu N., Rousseeau D.* History of the continental lithosphere recorded by ultramafic xenoliths // Nature. 1982. Vol. 296. P. 732–735.
29. *Allsopp H.L., Kramers J.D.* Rb-Sr and U-Pb age determination of Southern African kimberlite pipes // 2nd Intern. conf. kimber. ext. abstr. Santa Fe, 1977. Unpaged.
30. *Aoki K., Fujimaki H., Katamura M.* Exsolved garnet-bearing pyroxene megacrysts from some South African kimberlites // Lithos. 1980. Vol. 13. P. 269–279.
31. *Bailey D.K.* Mantle metasomatism-continuing chemical change within the Earth // Nature. 1982. Vol. 296. P. 525–530.
32. *Bertrand P., Mercier J.-C.C.* The mutual solubility of coexisting ortho- and clinopyroxene: toward an absolute geothermometer for the natural system // Earth and Planet. Sci. Lett. 1985. Vol. 76. P. 109–122.
33. *Bishop F.C., Smith J.V., Dawson J.B.* Na, K, P and Ti in garnet, pyroxene and olivine from peridotite and eclogite xenoliths from African kimberlites // Lithos. 1978. Vol. 11. P. 155–173.
34. *Bloomer A.G., Nixon P.H.* The geology of the Letseng-le-terae kimberlite pipes // Lesotho kimberlites / Ed. P.H. Nixon, Maseru, 1973. P. 20–32.
35. *Boyd F.R.* A pyroxene geotherm // Geochim. et cosmochim. acta. 1973. Vol. 37. P. 2533–2546.
36. *Boyd F.R.* Ultramafic nodules from the Frank Smith kimberlite pipe, South Africa // Carnegie Inst. Wash. Yb. 1974. Vol. 73. P. 285–300.
37. *Boyd F.R., Finger L.W.* Homogeneity of minerals in mantle rocks from Lesotho // Ibid. 1975. Vol. 74. P. 519–525.
38. *Boyd F.R., Gurney J.J.* Low-calcium garnets: keys to craton structure and diamond crystallization // Ibid. 1982. Vol. 81. P. 261–267.

39. *Boyd E.R., Nixon P.H.* Structure of the upper mantle beneath Lesotho // *Ibid.* 1973. Vol. 72. P. 431–445.
40. *Boyd F.R., Fujii T., Danchin R.V.* A noninflected geotherm for the Udachnaja kimberlite pipe, USSR // *Ibid.* 1976. Vol. 75. P. 523–531.
41. *Brey G., Huth J.* The enstatite-diopside solvus to 60 kbar // *Kimberlites*. Pt 2. The mantle and crust-mantle relationships. Amsterdam: Elsevier, 1984. P. 257–264.
42. *Bundy F.P., Strong H.M., Wentorf R.H.* Methods and mechanisms of synthetic diamond growth // *Chem. Phys. Carbon*. 1973. Vol. 10. P. 213–262.
43. *Carswell D.A., Clarke D.B., Mitchell R.H.* The petrology and geochemistry of ultramafic nodules from Pipe 200, Northern Lesotho // *The mantle sample: inclusions in kimberlites and other volcanics*. Wash. (D.C.), 1979. P. 127–144.
44. *Carswell D.A., Griffin W.L., Kresten P.* Peridotite nodules from the Ngopetsoeu and Lipelaneng kimberlites, Lesotho: A crustal or mantle origin-appendix // *Kimberlites*. Pt 3. Documents. Amsterdam, 1984. P. 167–178.
45. *Clark S.P., Ringwood A.E.* Density distribution and constitution of the mantle // *Rev. Geophys.* 1964. Vol. 2. P. 35–88.
46. *Cox K.G., Gurney J.J., Harte B.* Xenoliths from the Matsoku Pipe // *Lesotho kimberlites* // Ed. P.H. Nixon. Maseru, 1973. P. 76–92.
47. *Danchin R.V.* Mineral and bulk chemistry of garnet harzburgite xenoliths from the Premier Mine, South Africa // *The mantle sample: inclusions in kimberlites and other volcanics*. Wash. (D.C.), 1979. P. 104–126.
48. *Danchin R.V., Boyd F.R.* Ca-poor, Cr-rich garnets from kimberlite pipes and the origin of continental lithosphere // *Carn. Inst. Y.B.* 78. 1979. P. 128–131.
49. *Dankwerth P.A., Newton R.C.* Experimental determination of the spinel peridotite to garnet peridotite reaction in the system $MgO-Al_2O_3-SiO_2$ in the range 900–1100 °C and Al_2O_3 isopleths of enstatite in the spinel field // *Contrib. Miner. and Petrol.* 1978. Vol. 66. P. 189–201.
50. *Dawson J.B.* Kimberlites and their xenoliths. N.Y.: Springer, 1980. 252 p.
51. *Dawson J.B.* Contrasting types of upper-mantle metasomatism? // *Kimberlites*. Pt. 2. The mantle and crust-mantle relationships. Amsterdam: Elsevier, 1984. P. 289–294.
52. *Dawson J.B., Smith J.V.* Occurrence of diamond in a mica-garnet lherzolite from kimberlite // *Nature*. 1975. Vol. 254. P. 570–581.
53. *Delaney J.S., Smith J.V., Dawson J.B., Nixon P.H.* Manganese thermometer for mantle peridotites // *Contrib. Miner. and Petrol.* 1979. Vol. 71. P. 157–169.
54. *Eggler H., McCallum M.E., Smith C.B.* Megacryst assemblages in kimberlites from Northern Colorado and Southern Wyoming: petrology, geothermometry-barometry, and areal distribution // *The mantle sample: inclusions in kimberlites and other volcanics*. Wash. (D.C.), 1979. P. 213–226.
55. *Erlank A.J., Allsopp H.L., Hawkesworth C.J., Menzies M.A.* Chemical and isotopic characterization of upper mantle metasomatism in peridotite nodules from the Bulfontein kimberlite // *Terra cognita*. 1982. Vol. 2. P. 216–262.
56. *Fesq H.W., Bibby D.M., Erasmus C.D.* et al. A comparative trace element study of diamonds from Premier, Jagersfontein and Finsch mines, South Africa // *Phys. and Chem. Earth*. 1975. Vol. 9. P. 817–836.
57. *Finnerty A.A., Boyd F.R.* Evaluation of thermobarometers for garnet peridotites // *Geochim. et cosmochim. acta*. 1984. Vol. 48. P. 15–28.
58. *Green D.H.* Experimental melting studies on a model upper mantle composition at high pressures under water-saturated and water-undersaturated conditions // *Earth and Planet. Sci. Lett.* 1973. Vol. 19. P. 37–53.
59. *Griffin W.L., Carswell A.D., Nixon P.H.* Lower-crustal granulites and eclogites from Lesotho, Southern Africa // *The mantle sample: inclusions in kimberlites and other volcanics*. Wash. (D.C.), 1979. P. 59–86.
60. *Gurney J.J., Harte B.* Chemical variations in upper mantle nodules from Southern African kimberlites // *Philos. Trans. Roy. Soc. London*. 1980. Vol. 297. P. 273–293.
61. *Gurney J.J., Harris J.W., Rickard R.S.* Silicate and oxide inclusions in diamonds from the Finsch kimberlite pipe // *Kimberlites, diatremes, and diamonds: their geology, petrology and geochemistry*. Wash. (D.C.): AGU, 1979. P. 1–15.
62. *Gurney J.J., Harris J.W., Rickard R.S.* Silicate and oxide inclusions in diamonds from Orapa Mine, Botswana // *Kimberlites*. Pt 2. The mantle and crust-mantle relationships. Amsterdam: Elsevier, 1984. P. 3–10.

63. *Gurney J.J., Harris J.W., Rickard R.S.* Minerals associated with diamonds from the Roberts Victor mine // *Ibid.* P. 625–632.
64. *Gurney J.J., Harte B., Cox K.G.* Mantle xenoliths in the Matsoku kimberlite pipe // *Phys. and Chem. Earth.* 1975. Vol. 9. P. 507–523.
65. *Gurney J.J., Jakob W.R.O., Dawson J.B.* Megacrysts from the Monastery kimberlite pipe, South Africa // *The mantle sample: inclusions in kimberlites and other volcanics.* Wash. (D.C.). 1979. P. 227–243.
66. *Harrison W.J.* Partitioning of REE between minerals and coexisting melts during partial melting of a garnet lherzolite // *Amer. Miner.* 1981. Vol. 66. P. 242–259.
67. *Harte B.* Rock nomenclature with particular relation to deformation and recrystallization textures in olivine-bearing xenoliths // *J. Geol.* 1977. Vol. 85. P. 279–288.
68. *Harte B.* Mantle peridotites and processes – the kimberlite sample // *Continental basalts and mantle xenoliths.* L.: Shiva, 1983. P. 46–91.
69. *Harte B., Gurney J.J.* Ore mineral and phlogopite mineralization within ultramafic nodules from the Matsoku kimberlite pipe, Lesotho // *Carnegie Inst. Wash. Yb.* 1975. Vol. 74. P. 528–536.
70. *Harte B., Cox K.G., Gurney J.J.* Petrography and geological history of upper mantle xenoliths from the Matsoku kimberlite pipe // *Phys. and Chem. Earth.* 1975. Vol. 9. P. 477–507.
71. *Hawkesworth C.J., Erlank A.J., Marsh J.S.* et al. Evolution of the continental lithosphere: evidence from volcanics and xenoliths in Southern Africa // *Continental basalts and mantle xenoliths.* L.: Shiva, 1983. P. 111–138.
72. *Hearn B.C., McGee E.S.* Garnet peridotites from Williams kimberlites, north-central Montana, U.S.A. // *Kimberlites.* Pt 2. The mantle and crust-mantle relationships. Amsterdam: Elsevier, 1984. P. 57–70.
73. *Jenkins D.M., Newton R.C.* Experimental determination of the spinel peridotite to garnet peridotite inversion at 900°C and 1000°C in the system CaO–MgO–Al₂O₃–SiO₂ and at 900°C with natural garnet and olivine // *Contrib. Miner. and Petrol.* 1979. Vol. 68. P. 407–419.
74. *Kennedy C.S., Kennedy G.C.* The equilibrium boundary between graphite and diamond // *J. Geophys. Res.* 1976. Vol. 81. P. 2467–2470.
75. *Kirkley M.B., McCallum M.E., Eggler D.H.* Coexisting garnet and spinel in upper mantle xenoliths from Colorado–Wyoming kimberlites // *Kimberlites.* Pt 2. The mantle and crust-mantle relationships. Amsterdam: Elsevier, 1984. P. 85–96.
76. *Kirkley M.B., McCallum M.E., Eggler D.H.* Coexisting garnet and spinel in upper mantle xenoliths from Colorado–Wyoming kimberlites (appendix) // *Ann. Sci. Univ. Clermont–Fd.* 1984. Vol. 74. P. 149–156.
77. *Kramers J.D.* Lead and strontium isotopes in cretaceous kimberlites and mantle-derived xenoliths from Southern Africa // *Earth and Planet. Sci. Lett.* 1977. Vol. 34. P. 419–431.
78. *Kramers J.D.* Lead, uranium, strontium, potassium and rubidium in diamonds and mantle-derived xenoliths from southern Africa // *Ibid.* 1979. Vol. 42. P. 58–70.
79. *Kresten K.* The geology of Lemphane pipes and neighbouring intrusions // *Lesotho kimberlites* / Ed. P.H. Nixon. Maseru, 1973. P. 159–167.
80. *Kushiro I., Syono Y., Akimoto S.* Melting of a peridotite nodule at high pressures and high water pressures // *J. Geophys. Res.* 1968. Vol. 73. P. 6023–6029.
81. *Lindsley D.H.* Pyroxene thermometry // *Amer. Miner.* 1983. Vol. 68. P. 477–493.
82. *Lock N.P., Dawson J.B.* Garnet-olivine reaction in the upper mantle: evidence from peridotite xenoliths in the Letsengla-Terae kimberlites, Lesotho // *Trans. Roy. Soc. Edinburgh.* 1980. Vol. 71. P. 47–53.
83. *MacGregor J.D.* Mafic and ultramafic xenoliths from the Kao Kimberlite Pipe // *The mantle sample: inclusions in kimberlites and other volcanics.* Wash. (D.C.), 1979. P. 156–172.
84. *Mathias M., Siebert J.C., Rickwood P.C.* Some aspects of the mineralogy and petrology the ultramafic xenoliths in kimberlite // *Contrib. Miner. and Petrol.* 1970. Vol. 26. P. 75–123.
85. *Mercie J.-C.C.* Single-pyroxene thermobarometry // *Tectonophysics.* 1980. Vol. 70. P. 1–37.
86. *Meyer H.O.A., McCallister R.H.* Two-pyroxene megacrysts from South African kimber-

- lites // Kimberlites, Pt 2. The mantle and crust-mantle relationships. Amsterdam: Elsevier, 1984. P. 133-144.
87. Meyer H.O.A., Svizero D.P. Mineral inclusions in Brazilian diamonds // Phys. and Chem. Earth. 1975. Vol. 9. P. 785-796.
 88. Meyer H.O.A., Tsai H.-M. The nature and significance of mineral inclusions in natural diamonds: a review // Miner. Sci. and Eng. News. 1976. Vol. 8. P. 241-261.
 89. Meyer H.O.A., Tsai H.-M., Gurney J.J. A unique enstatite megacryst with coexisting Cr-poor and Cr-rich garnet, Weltevreden Floors, South Africa // The mantle sample: inclusions in kimberlites and other volcanics. Wash. (D.C.), 1979. P. 279-291.
 90. Meyer H.O.A., Tsai H., Morean J., Milledge H.J. Mineral inclusions in diamond. Premier, Jagerfontein and Finsch kimberlites, South Africa and Williamson mine, Tanzania // Kimberlites, diatremes and diamonds: their geology, petrology and geochemistry. Wash. (D.C.), 1979. P. 16-27.
 91. Mysen B.O. Experimental determination of rare earth element partitioning between hydrous silicate melt, amphibole and garnet peridotite minerals at upper mantle pressures and temperatures // Geochim. et cosmochim. acta. 1978. Vol. 42. P. 1253-1264.
 92. Mysen B.O. Trace-element partitioning between garnet peridotite minerals and water-rich vapor: experimental data from 5 to 30 kbar // Amer. Miner. 1979. Vol. 64. P. 274-287.
 93. Mysen B.O., Boettcher A.L. Melting of a hydrous mantle. 1. Phase relations of natural peridotites at high pressures and temperatures with controlled activities of water, carbon dioxide and hydrogen // J. Petrol. 1975. Vol. 16. P. 520-548.
 94. Mysen B.O., Boettcher A.L. Melting of hydrous mantle. 2. Geochemistry of crystal and liquids formed by anatexis of mantle peridotite at high pressures and high temperatures as a function of controlled activities of water, hydrogen and carbon dioxide // Ibid. P. 549-593.
 95. Nickel K.G., Green D.H. Empirical geothermobarometry for garnet peridotites and implications for the nature of the lithosphere, kimberlites and diamonds // Earth and Planet. Sci. Lett. 1985. Vol. 73. P. 158-170.
 96. Nicolas A. A melt extraction model based on structural studies in mantle peridotites // J. Petrol. 1986. Vol. 27. P. 999-1022.
 97. Nixon P.H., Boyd F.R. Petrogeneses of the granular and sheared ultrabasic nodules suite in kimberlites // Lesotho kimberlites / Ed. P.H. Nixon. Maseru, 1973. P. 48-57.
 98. Nixon P.H., Boyd F.R. The Lighboung intrusions and kimberlitic olivine composition // Ibid. P. 141-148.
 99. Nixon P.H., Chapman N.A., Gurney J.J. Pyrope-spinel (alkremite) xenoliths from kimberlites // Contrib. Miner. and Petrol. 1978. Vol. 65. P. 341-346.
 100. Pasteris J.D., Boyd F.R., Nixon P.M. The ilmenite association at the Frank Smith mine, U.S.A. // The mantle sample: inclusions in kimberlites and other volcanics. Wash. (D.C.), 1979. P. 265-278.
 101. Perchuk L.L., Aranovich L.Ya., Podlesskii K.K. et al. Precambrian granulites of the Aldan shield, Eastern Siberia, USSR // J. Metamorphic Geol. 1985. Vol. 3. P. 265-310.
 102. Perkins D. (III), Holland T.J.B., Newton R.C. The Al_2O_3 contents of enstatite in equilibrium with garnet in the system $MgO-Al_2O_3-SiO_2$ at 15-40 kbar and 900-1600°C // Contrib. Miner. and Petrol. 1981. Vol. 78. P. 99-109.
 103. Pokhilenko N.P., Sobolev N.V., Lavrent'ev Yu.G. Xenoliths of diamondiferous ultramafic rocks from Yakutian kimberlites // 2nd Intern. conf. kimber. ext. abstr. Santa Fe, 1977. Unpaged.
 104. Pollack H.N., Chapman D.S. On the regional variation of heat flow, geotherms, and lithospheric thickness // Tectonophysics. 1977. Vol. 38. P. 279-296.
 105. Prinz M.D.V., Manson P.F., Hlava P., Keil K. Inclusions in diamonds: garnet lherzolite and eclogite assemblages // Phys. and Chem. Earth. 1975. Vol. 9. P. 797-816.
 106. Richardson S.H., Gurney J.J., Erlank A.J., Harris J.W. Origin of diamonds in old enriched mantle // Nature. 1984. Vol. 310. P. 198-202.
 107. Sack R.O. Spinels as petrogenetic indicators: activity-composition relations at low pressures // Contrib. Miner. and Petrol. 1982. Vol. 79. P. 169-186.
 108. Schulze D.J., Helmstaedt H. Garnet pyroxenite and eclogite xenoliths from the Sull-

- van Buttes lattite, China Valley, Arizona // The mantle sample: inclusions in kimberlites and other volcanics. Wash. (D.C.), 1979. P. 318–329.
109. *Shee S.R., Gurney J.J., Robinson D.N.* Two diamond-bearing peridotite xenoliths from the Finsch kimberlite, South Africa // *Contrib. Miner. and Petrol.* 1982. Vol. 81. P. 148–156.
 110. *Shimizu N.* Rare earth elements in garnets and clinopyroxenes from garnet lherzolite nodules in kimberlites // *Earth and Planet. Sci. Lett.* 1975. Vol. 25. P. 26–32.
 111. *Shimizu N., Kushiro I.* The partitioning of rare earth elements between garnet and liquid at high pressures: preliminary experiments // *Geophys. Res. Lett.* 1975. Vol. 2. P. 413–416.
 112. *Smith D., Ehrenberg S.N.* Zoned minerals in garnet peridotite nodules from the Colorado Plateau: implications for mantle metasomatism and kinetics // *Contrib. Miner. and Petrol.* 1984. Vol. 86. P. 274–285.
 113. *Smyth D., Levy S.* Petrology of the Green Knobs diatreme and implications for the upper mantle below the Colorado Plateau // *Earth and Planet. Sci. Lett.* 1976. Vol. 29. P. 107–125.
 114. *Takahashi E., Kushiro I.* Melting of a dry peridotite at high pressure and basalt magma genesis // *Amer. Miner.* 1983. Vol. 68. P. 859–879.
 115. *Wyllie P.J.* Kimberlite magmas from the system peridotite–CO₂–H₂O // *Kimberlites, diatremes and diamonds: their geology, petrology and geochemistry.* Wash. (D.C.), 1979. P. 139–328.
 116. *Yamada H., Takahashi E.* Subsolidus phase relations between coexisting garnet and pyroxenes at 50 to 100 kbar in the system CaO–MgO–Al₂O₃–SiO₂ // *Kimberlites. Pt 2. The mantle and crust-mantle relationships.* Amsterdam: Elsevier, 1984. P. 247–256.

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ЛИТЕРАТУРА

117. *Froidevaux C., Isacks B.L.* The mechanical state of the lithosphere in the Altiplano-Puna segments of Andes // *Earth and Planet. Sci. Lett.* 1984. Vol. 71. P. 305–314.
118. *Perchuk L.L., Vaganov V.I.* Petrochemical and thermodynamic evidence on the origin of kimberlites // *Contrib. Miner. and Petrol.* 1980. Vol. 72. P. 219–228.

УДК 550.89

В.А. Покровский

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ПРЕДСКАЗАНИЕ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНОЙ ПОДВИЖНОСТИ КОМПОНЕНТОВ В ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ СИСТЕМАХ НА ОСНОВЕ ФАЗОВЫХ ДИАГРАММ

ВВЕДЕНИЕ

Значительные достижения последних лет в области термодинамики гидротермальных систем и компьютерного расчета фазовых диаграмм в широком интервале температур и давлений позволяют по-новому взглянуть на некоторые фундаментальные проблемы физико-химической петрологии и наметить эффективные пути их решения. В настоящей работе мы затронем одну из таких проблем: теоретическое предсказание диф-

ференциальной подвижности компонентов в процессах гидротермального минералообразования. Д.С. Коржинским впервые было установлено [4, 6], что химические компоненты в геологических процессах могут вести себя существенно различным образом. Одни (вполне подвижные компоненты) являются активными факторами минералообразования, их химические потенциалы определяются внешними условиями и не зависят от процессов, протекающих в системе. Другие (инертные компоненты) характеризуются, как правило, меньшей миграционной способностью, основным параметром, определяющим их химическое поведение, является масса, общее количество в системе [2, 6]. Существование двух альтернативных режимов в термодинамическом поведении компонентов порождает вопрос: каковы физико-химические условия, приводящие к тому, что компонент переходит из вполне подвижного состояния в инертное (или наоборот).

При записи уравнений гидротермальных реакций с участием вполне подвижных компонентов руководствуются следующими правилами [2]: инертные компоненты входят только в состав минералов, общий баланс масс и заряда достигается путем добавления избыточных компонентов и водных частиц, "представляющих" в растворе вполне подвижные компоненты. В качестве примера можно привести две реакции гидролиза калиевого полевого шпата, весьма характерные для процессов метасоматоза пород гранитоидного состава¹:



Очевидно, в первом случае глинозем должен рассматриваться как инертный компонент, тогда как уравнение (2) указывает на его вполне подвижное поведение. Для того чтобы достаточно конкретно ответить на вопрос, каковы химические особенности среды минералообразования, вызывающие протекание реакций того или иного вида, и, главное, каковы граничные условия, приводящие к смене термодинамического режима компонентов, необходимо детально исследовать фазовые равновесия в соответствующей химической системе при различных температурах и давлениях и широких вариациях валового состава системы. Наиболее строгим и наглядным способом представления информации о фазовых соотношениях в гидротермальных системах являются, как известно [2, 6], фазовые диаграммы, поэтому к помощи фазовых диаграмм мы обратимся в первую очередь.

¹ Приняты следующие условные обозначения минералов: *Ab* – альбит; *Br* – брусит; *Chl* – клинохлор; *Dis* – $K_2Si_2O_5$; *Ds* – диаспор; *Kf* – микроклин; *Kl* – каолинит; *Ks* – кальсилит; *Mrg* – маргарит; *Ms* – мусковит; *Ne* – нефелин; *Phl* – флогопит; *Pr* – пренит; *Prg* – парагонит; *Q* – кварц; *Sp* – хризотил; *Tc* – тальк; *Tr* – тремолит; *W* – волластонит; *Zo* – цоизит.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ФАЗОВЫХ ДИАГРАММ
ПРИ ИЗУЧЕНИИ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОГО РЕЖИМА
КОМПОНЕНТОВ
В ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ СИСТЕМАХ

В петрологии наибольшее распространение получили фазовые диаграммы с координатами T, P, X, μ_i . На практике вместо μ_i обычно используют относительный химический потенциал μ'_i ($\mu'_i = RT \ln a_i$) или логарифм активности (фугитивности) компонента. Диаграммы в координатах интенсивных параметров $T-P, \mu'_i-\mu'_j$ и др. при наличии термодинамических данных нетрудно построить количественно, опираясь на известные методы топологического анализа мультисистем [2, 6]. Диаграммы с координатой X (состав) более трудны для исследования, так как в расчетах наряду с законом действующих масс необходимо учитывать также общий баланс масс и зарядов в системе. Построение диаграмм данного типа стало возможным благодаря разработке специальных алгоритмов и компьютерных программ для расчета равновесных составов многокомпонентных гетерогенных систем [8, 16 и др.].

При детальном изучении модельной гидротермальной системы возникает необходимость рассмотрения всех возможных типов фазовых диаграмм: $T-P, T-X, P-X, \mu'_i-T, \mu'_i-P, \mu'_i-\mu'_j, \mu'_i-X$. Такую совокупность диаграмм, дающую полное описание фазовых соотношений в системе, целесообразно обозначить специальным термином "полная фазовая диаграмма" (ПФД) [11]. В качестве примера на рис. 1 схематично представлена ПФД системы $Al_2O_3-SiO_2-H_2O$ [13]. Символ в центре рисунка рассматривается нами в качестве графического репрезентата понятия ПФД. Очевидно, каждая пара параметров здесь представляет частный тип диаграммы. Более сложные диаграммы, например $T-P-X, T-X-\mu'_i$ и др., могут быть сведены к перечисленным выше типам и показаны графически в виде двухмерных сечений или проекций.

Рассмотрение ПФД гидротермальной системы позволяет осветить широкий круг вопросов, связанных с анализом парагенезисов минералов.

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

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

3. Граничные условия протекания ионно-минеральных реакций при вполне подвижном поведении некоторых компонентов, составляющих систему ($\mu'_i-T, \mu'_i-\mu'_j$ и др., диаграммы состав-парагенезис, построенные на их основе).

4. Влияние кислотности и окислительно-восстановительных свойств растворов на фазовые соотношения в системе (диаграммы $\mu'_{H^+}(pH)-X, \mu'_{H_2}(pH_2)-X$ [12, 15]).

Рассмотрим, как фазовые диаграммы различных типов можно использовать при изучении термодинамического режима компонентов.

Все возможные в гидротермальной системе реакции с участием вполне подвижных компонентов (ВПК) нетрудно выявить путем построения серии $\mu'_i-\mu'_j$ диаграмм, формально рассматривая каждый компонент системы

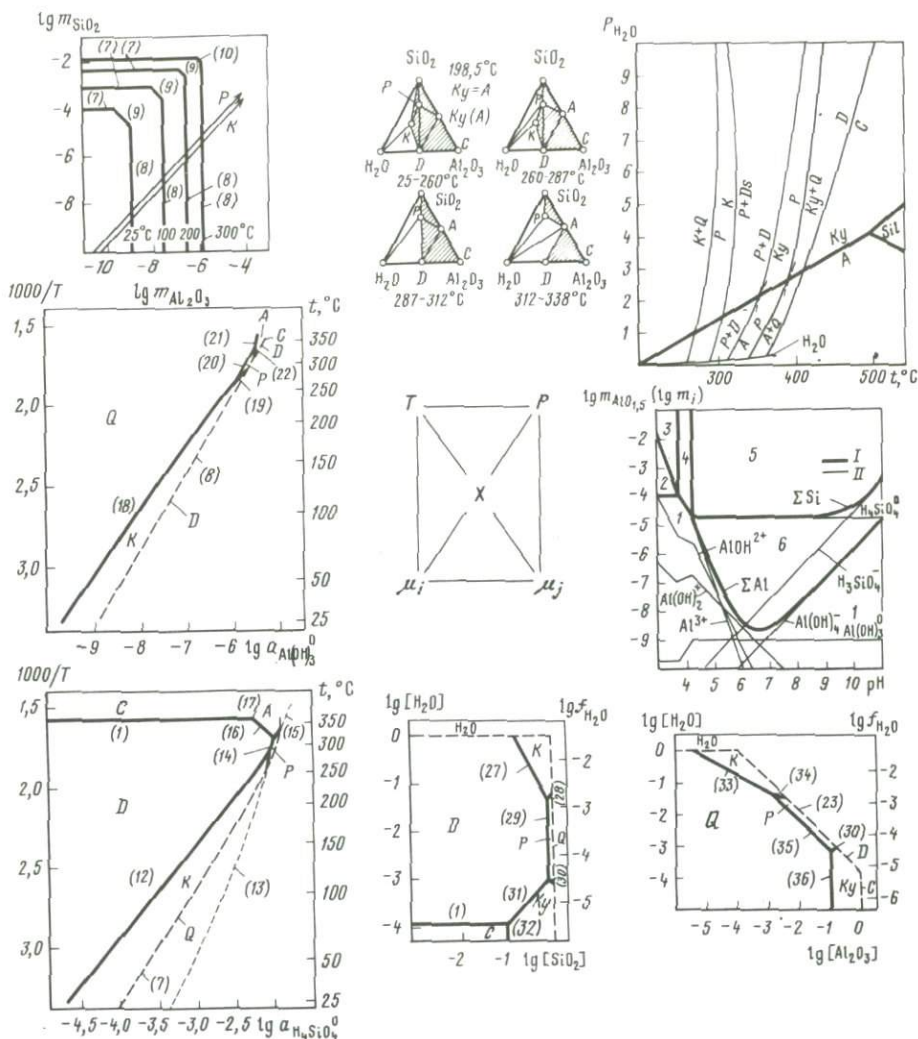


Рис. 1. Полная фазовая диаграмма гидротермальной системы $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$, по [13]. Пояснения в тексте

либо как инертный, либо как ВПК. Такой подход дает детальную информацию о стехиометрии и величинах констант равновесия реакций, однако при этом, как правило, остаются невыясненными особенности химизма системы, обуславливающие протекание реакций того или иного вида. Более информативны в этом отношении диаграммы растворимости ($T-X$, μ_i-X и др.), позволяющие связать стехиометрию ионно-минеральных реакций с факторами, влияющими на растворимость компонентов в водном растворе, — температурой, кислотностью и др.

В качестве примера рассмотрим систему $\text{K}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$, находящуюся в изотермо-изобарических условиях. Предполагается, что в системе име-

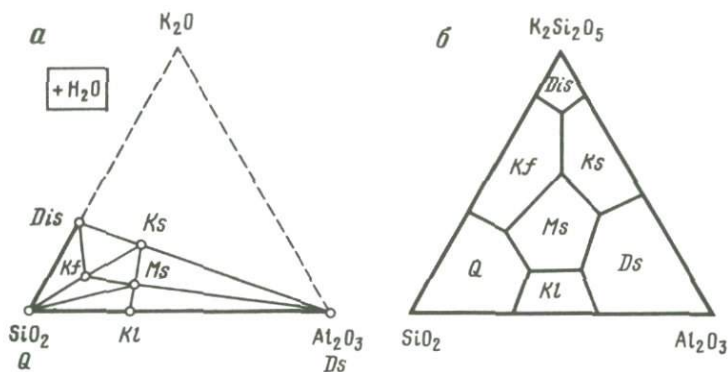
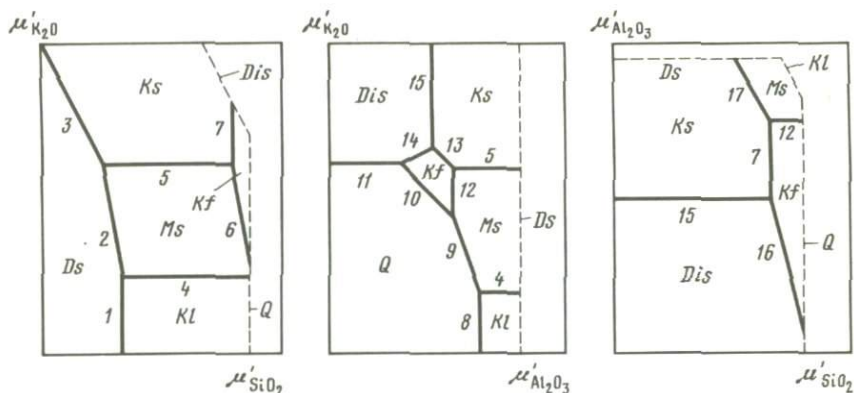


Рис. 2. Диаграмма состав–парагенезис (а) и поверхность насыщения системы $K_2O-Al_2O_3-SiO_2$ (б) при избытке H_2O (ж) ($200^\circ C, 15,54 \text{ бар}$)

ется жидкая вода, являющаяся избыточным компонентом. Диаграмма состав–парагенезис данной системы приведена на рис. 2, а. Область составов с избытком K_2O не представляет для нас интереса и специально не обсуждается. Согласно формальным правилам построения диаграмм состав–парагенезис, мы имеем в данном случае три виртуальных инертных компонента — K_2O , Al_2O_3 и SiO_2 . Однако детальное рассмотрение диаграммы показывает, что она отражает большое число несовместимых между собой равновесных состояний, которые могут характеризоваться различным термодинамическим режимом компонентов. Например, на линии составов $Al_2O_3-SiO_2$ компонент K_2O отсутствует и не может рассматриваться как инертный. В системе возможны также состояния, в которых K_2O играет роль индифферентного или виртуального ВПК либо инертного компонента. В целом в системе может быть один, два или три инертных компонента. Число ВПК должно быть связано с количеством внутренних степеней свободы системы [2]. В связи с этим сопоставим топологические особенности диаграммы состав–парагенезис и поверхности насыщения системы, спроектированной из водного угла тетраэдра составов на его безводное основание (см. рис. 2, б). Максимальное число сосуществующих твердых фаз в системе равно 3. В этом случае число внутренних степеней свободы равно нулю (все компоненты инертны). Полю составов, характеризующему область существования невариантной ассоциации на диаграмме состав–парагенезис, на диаграмме растворимости соответствует точка, отвечающая составу равновесного раствора. Областью моновариантных ассоциаций на обеих диаграммах являются линии. Наконец, в случае одного минерала (точка на диаграмме состав–парагенезис) в системе имеются две внутренние степени свободы, обусловленные возможностью независимого изменения химических потенциалов двух компонентов (т.е. вполне подвижного их поведения). На диаграмме растворимости соответствующим геометрическим образом является поле, характеризующее состав растворов, насыщенных данным минералом. Д.С. Коржинский отметил закономерность, ставящую в соответствие каждой конноде на диаграмме состав–парагенезис определенную моновариантную реакцию, известную как "правило ортогональности коннод и линий моновариантных



Р и с. 3. Качественные диаграммы $\mu'_i - \mu'_j$ системы $K_2O - Al_2O_3 - SiO_2 - H_2O$. Цифры – номера реакций в табл. 1

равновесий” [2, с. 238]. Заметим, что это правило легко обобщается на случай поверхности насыщения гидротермальной системы и применимо к системам с произвольным числом компонентов и фаз, так как в его основе лежит правило фаз.

При рассмотрении поверхности насыщения системы $K_2O - Al_2O_3 - SiO_2 - H_2O$ на рис. 2 возникает вопрос о стехиометрии моновариантных реакций, протекающих на границах полей существования фаз. Перечень возможных в системе моновариантных реакций нетрудно получить, построив три диаграммы $\mu'_i - \mu'_j$ в предположении, что один из компонентов является инертным (рис. 3). В табл. 1 приведены уравнения соответствующих реакций. Поскольку в общем случае неизвестны реальные частицы, преобладающие в растворе и определяющие термодинамические свойства реакций, запись уравнений сделана в обобщенной форме с использованием формул компонентов. Табл. 1 показывает, что одни и те же минералы могут быть связаны разными уравнениями. Например, реакция между калиевым полевым шпатом и мусковитом может протекать как при инертном, так и при вполне подвижном поведении K_2O , реакция между калиевым полевым шпатом и кальсилитом – при инертном или вполне подвижном поведении глинозема и т.д. Для того чтобы понять граничные условия, при которых меняется стехиометрия ионно-минеральных реакций, необходимо прибегнуть к помощи количественных диаграмм растворимости, показывающих влияние различных факторов на растворимость компонентов в гидротермальных условиях. Опыт изучения большого числа модельных гидротермальных систем [10, 11, 13–15] позволяет выделить среди основных факторов pH и p_{H_2} ($p_{H_2} = -\lg a_{H_2(aq)}$) [15]) растворов, определяемые свойствами закрытой системы или внешними условиями, концентрацию лиганд-образующих компонентов (фактор комплексобразования), ионную силу раствора, влияющую на растворимость через коэффициенты активности индивидуальных частиц, соотношение масс компонентов в системе, определяющее их концентрации в растворе и, следовательно, порядок насыщения раствора отдельными минералами.

Уравнения реакций в системе $K_2O-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$

№ реакции	Реакция
Al_2O_3 – инертный компонент	
1	$2Ds + 2SiO_2(aq) + H_2O = Kl$
2	$3Ds + 0,5K_2O(aq) + 3SiO_2(aq) = Ms + 0,5H_2O$
3	$Ds + 0,5K_2O(aq) + SiO_2(aq) = Ks + 0,5H_2O$
4	$3Kl + K_2O(aq) = 2Ms + 4H_2O$
5	$Ms + K_2O(aq) = 3Ks + H_2O$
6	$Ms + K_2O(aq) + 6SiO_2(aq) = 3Kf + H_2O$
7	$Ks + 2SiO_2(aq) = Kf$
SiO_2 – инертный компонент (реакции № 4, 5)	
8	$2Q + Al_2O_3(aq) + H_2O = Kl$
9	$3Q + 0,5K_2O(aq) + 1,5Al_2O_3(aq) + H_2O = Ms$
10	$3Q + 0,5K_2O(aq) + 0,5Al_2O_3(aq) = Kf$
11	$2Q + K_2O(aq) = Dis$
12	$Kf + Al_2O_3(aq) + H_2O = Ms$
13	$Kf + Al_2O_3(aq) + K_2O(aq) = 3Ks$
14	$3Dis + Al_2O_3(aq) = 2Kf + 2K_2O(aq)$
15	$Dis + Al_2O_3(aq) = 2Ks$
K_2O – инертный компонент (реакции № 7, 12, 15)	
16	$Dis + Al_2O_3(aq) + 4SiO_2(aq) = 2Kf$
17	$Ks + Al_2O_3(aq) + 2SiO_2(aq) = Ms$

Среди параметров гидротермального минералообразования особое значение имеет кислотность растворов [6], поэтому естественный интерес вызывает вопрос о том, какова природа влияния этого фактора на фазовые соотношения в водно-минеральных системах. Для рассмотрения данной проблемы целесообразно привлечь диаграммы состояния типа $\mu_{H^+}-X$, где μ_{H^+} – химический потенциал протона в водном растворе, рассматриваемый в качестве независимого интенсивного фактора состояния системы состава X . Д.С. Коржинским отмечалось [5], что введение в качестве независимого термодинамического параметра μ_{H^+} позволяет исследовать состояние системы в зависимости от кислотности вообще, отвлекаясь от конкретной природы вполне подвижных кислотных компонентов. В практических расчетах необходимую активность протона можно получить путем изменения солевой нагрузки водного раствора, при этом последняя считается индифферентной по отношению к компонентам изучаемой системы. Такое условие позволяет рассмотреть зависимость фазовых соотношений от μ_{H^+} (рН) "в чистом виде". При построении диаграмм мы будем пользоваться вместо μ_{H^+} более наглядным параметром рН.

Основные особенности топологии изотермических рН- X диаграмм определяются индивидуальными зависимостями растворимости компонен-

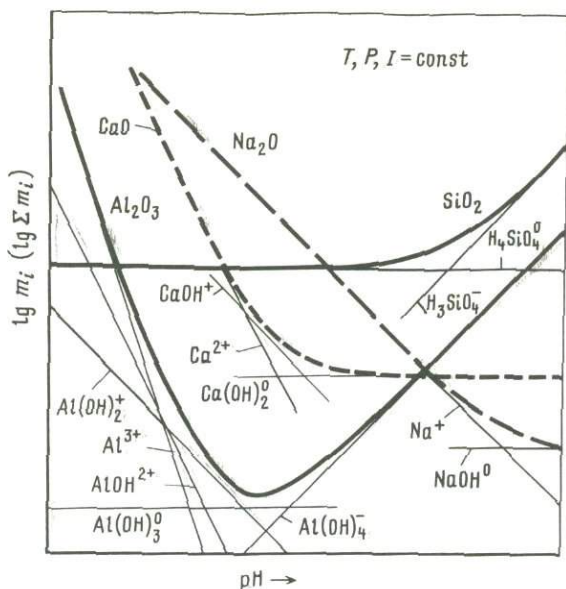
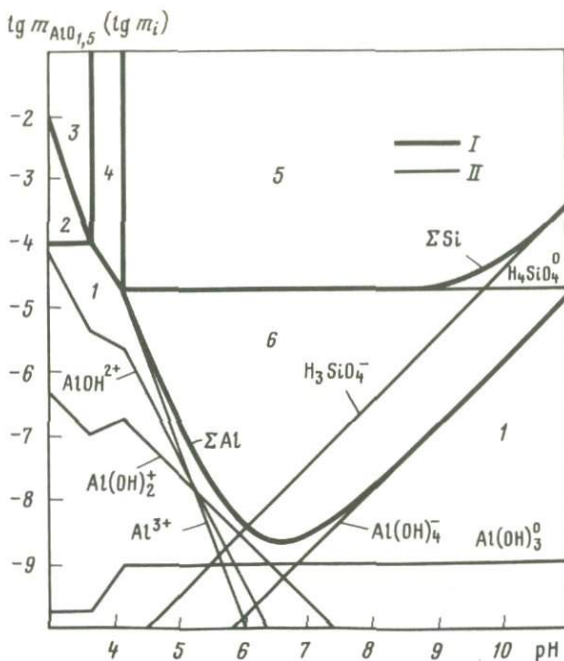


Рис. 4. Схема растворимости некоторых петрогенных компонентов в водном растворе как функции рН

тов от рН. На рис. 4 такие зависимости показаны для некоторых петрогенных компонентов. Растворимость кислотного компонента SiO_2 постоянна в кислых растворах, однако она возрастает с увеличением рН. Основные компоненты Na_2O и CaO , напротив, наиболее растворимы в кислых растворах. Амфотерный окисел Al_2O_3 увеличивает свою растворимость как с ростом, так и с уменьшением рН. Нетрудно показать, что форма фазовых границ на рН- X диаграммах определяется кривыми валовых равновесных концентраций компонентов в растворе. В реальных системах компоненты, как правило, не встречаются в виде индивидуальных фаз, а реагируют между собой, образуя соединения. В этих случаях форма фазовых границ связана с видом константы равновесия реакции конгруэнтного растворения минерала, в выражение которой обычно входит активность протона.

На рис. 5 приведена рН- X диаграмма системы каолинит-вода (отношение $\text{Al}/\text{Si} = 1$) при 25°C и давлении 1 бар. Чтобы линии на диаграмме имели теоретический наклон, равновесия рассчитаны в растворе с постоянной ионной силой 0,01. Основным элементом диаграммы являются фазовые границы (толстые линии), характеризующие связь фазового состава системы с кислотностью и отношением масс каолинит/вода. На этот же график нанесены моляльности водных частиц в растворах, насыщенных каолинитом. Имеется довольно узкая область рН, в которой каолинит растворяется конгруэнтно. В более кислых растворах происходит инконгруэнтное его растворение с образованием α -кварца, в менее кислых — инконгруэнтное с образованием диаспора. Хорошо видно, что растворимость минералов и форма фазовых границ определяются индивидуальными особенностями растворимости глинозема и кремнезема как функции рН (ср. с рис. 4).



Р и с. 5. pH-X сечение системы $Al_2O_3-SiO_2-H_2O$ с отношением $Si/Al = 1$, ионная сила = 0,01, 25 °C, 1 бар, по [13]

I – фазовые границы; *II* – моляльность водных частиц в растворах, насыщенных каолинитом; 1 – ненасыщенный раствор; 2 – $Q + p-p$; 3 – $Q + Kl + p-p$; 4 – $Kl + p-p$; 5 – $Kl + Ds + p-p$; 6 – $Ds + p-p$

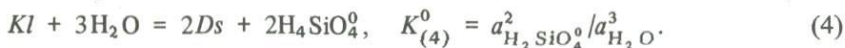
Интервал pH, в котором каолинит растворяется конгруэнтно, и величина растворимости, наблюдаемые на диаграмме, хорошо согласуются с найденными экспериментально в работе [23].

Приведенная диаграмма допускает простую термодинамическую интерпретацию. Реакция конгруэнтного растворения каолинита имеет вид²:

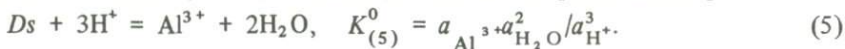


$$K_{(3)}^0 = a_{Al^{3+}}^2 + a_{H_4SiO_4^0}^2 a_{H_2O}^2 / a_{H^+}^6. \quad (3)$$

Инконгруэнтное растворение каолинита с образованием диаспора происходит по уравнению

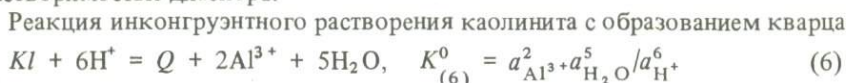


Реакция (4) является суммарной, так как ее можно получить путем сложения уравнения (3) с уравнением реакции растворения диаспора

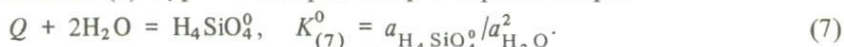


² Приводимые уравнения реакций записаны с участием водных частиц, преобладающих в рассматриваемой области pH.

Нетрудно заметить, что в растворах, равновесных с ассоциацией каолинит + диаспор, валовая концентрация кремнезема определяется константой равновесия реакции (4), а концентрация алюминия контролируется растворимостью диаспора.



также является суммарной, она представляет собой результат сложения уравнения (3) с уравнением реакции растворения кварца



Валовая концентрация алюминия в растворах, равновесных с ассоциацией каолинит + кварц, контролируется константой равновесия реакции (6), а концентрация кремнезема — растворимостью кварца. Поскольку растворимость каолинита в растворах разной кислотности описывается различными уравнениями, изменение вариантности системы, связанное с появлением или исчезновением дополнительной фазы (кварц или диаспор), приведет к скачкообразному изменению характера зависимости моляльности водных частиц от pH (см. рис. 5). Угол наклона линии, описывающей моляльность водной частицы как функцию pH, можно оценить на основе следующих соотношений. Константа равновесия реакции конгруэнтного растворения каолинита в обобщенной записи имеет вид (активность воды принята равной 1):

$$K^0 = a_{Al(OH)_n}^{3-n} n a_{H_4SiO_4^0} / a_{H^+}^{3-n}, \quad (8)$$

где n — число OH^- групп в гидроксокомплексе $Al(OH)_n^{3-n}$. Из выражения (8) следует

$$\lg a_{Al(OH)_n}^{3-n} = \lg K^0 - \lg a_{H_4SiO_4^0} - (3-n) pH. \quad (9)$$

Продифференцировав выражение (9) по pH, получим

$$d \lg a_{Al(OH)_n}^{3-n} / d pH = -d \ln a_{H_4SiO_4^0} / d pH + n - 3 = \text{tg } \alpha_n, \quad (10)$$

где α_n — угол наклона линии моляльности соответствующей частицы на диаграмме. В случаях, когда активность $H_4SiO_4^0$ постоянна (области существования ассоциаций $Kl + Q$ и $Kl + Ds$) имеем: $n = 0$, Al^{3+} , $\alpha_0 = -71,57^\circ$; $n = 1$, $AlOH^{2+}$, $\alpha_1 = -63,43^\circ$; $n = 2$, $Al(OH)_2^+$, $\alpha_2 = -45^\circ$; $n = 3$, $Al(OH)_3^0$, $\alpha_3 = 0^\circ$; $n = 4$, $Al(OH)_4^-$, $\alpha_4 = 45^\circ$. Для использования уравнения (10) в общем случае необходимо знать характер зависимости $a_{H_4SiO_4^0}$ от pH. В области конгруэнтной растворимости каолинита выполняется дополнительное условие $\Sigma Al = \Sigma Si$, причем суммарная концентрация Al практически целиком определяется частицей Al^{3+} . В этом случае $d \lg a_{H_4SiO_4^0} / d pH = -1,5$, наклоны линий моляльностей для водных частиц алюминия составят: $Al^{3+} - \alpha_0 = -56,31^\circ$; $AlOH^{2+} - \alpha_1 = -26,57^\circ$; $Al(OH)_2^+ - \alpha_2 = 26,57^\circ$; $Al(OH)_3^0 - \alpha_3 = 56,31^\circ$; $Al(OH)_4^- - \alpha_4 = 68,20^\circ$.

В случае системы каолинит—вода (см. рис. 5) нетрудно выделить две области кислотности растворов, ответственные за различный термодина-

мический режим компонентов. В кислых растворах ($\text{pH} < 3,7$) глинозем имеет большую растворимость, чем SiO_2 . По мере насыщения раствора каолинитом первой фазой, выпадающей из раствора, будет кварц. Химический потенциал SiO_2 в водном растворе в присутствии кварца не может изменяться, это указывает на инертное поведение кремнезема. В менее кислых растворах первым в инертное состояние переходит глинозем, химический потенциал которого контролируется диаспором. Сделанные выводы в полной мере справедливы для $\text{pH}-X$ сечений системы с произвольным отношением Al/Si .

В качестве примера более сложной системы рассмотрим $\text{pH}-X$ диаграмму системы мусковит–вода (рис. 6). Можно видеть, что конгруэнтное растворение мусковита происходит в щелочных растворах³. Дальнейшее увеличение pH приводит к инконгруэнтному растворению мусковита с образованием калиевого полевого шпата. В околонейтральных и кислых растворах мусковит растворяется инконгруэнтно с образованием диаспора или диаспора и каолинита. Интерпретацию данной диаграммы нетрудно выполнить с использованием уравнений реакций, приведенных в табл. 2. В интервале pH 2–8,4 первой фазой, выпадающей из раствора, является диаспор, контролирующий химический потенциал глинозема. Таким образом, мы можем говорить об инертном поведении глинозема в этих растворах. Напротив, в щелочных растворах (область диаграммы правее поля конгруэнтной кристаллизации мусковита) Al_2O_3 является более растворимым компонентом, чем K_2O , так как первой фазой, кристаллизующейся из раствора, является калиевый полевой шпат, контролирующий изменение химического потенциала K_2O . Образование мусковита становится возможным только с увеличением активности водного глинозема (в форме частицы $\text{Al}(\text{OH})_4^-$), которая является интенсивным фактором равновесия в системе. Соответственно мы должны говорить о вполне подлинном поведении глинозема в данных условиях.

Диаграмма на рис. 6 является частным $\text{pH}-X$ сечением пространства составов системы $\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$, на котором фазовые границы представляют собой сечения соответствующих фазовых поверхностей, принадлежащих полной $\text{pH}-X$ диаграмме. Поэтому выводы о термодинамическом режиме глинозема, сделанные выше, справедливы для произвольного $\text{pH}-X$ сечения пространства составов при условии сохранения данной топологии сечения.

Обсуждаемая диаграмма, хотя и носит частный характер, позволяет дать принципиальный ответ на вопрос о граничных условиях протекания реакций гидролиза калиевого полевого шпата, поставленный в начале статьи. Следует ожидать, что реакция (1) будет иметь место при избытке кварца в условиях, когда растворимость Al_2O_3 ниже, чем K_2O , в частности в широком интервале кислотности растворов (от весьма кислых до умеренно щелочных). Реакция (2) должна протекать в весьма щелочных растворах (на рис. 6 при $\text{pH} > 9,8$), в которых растворимость глинозема превышает растворимость K_2O , другими словами, когда первым из раст-

³ Конгруэнтный характер растворения мусковита в щелочных растворах подтвержден экспериментально в работе [9].

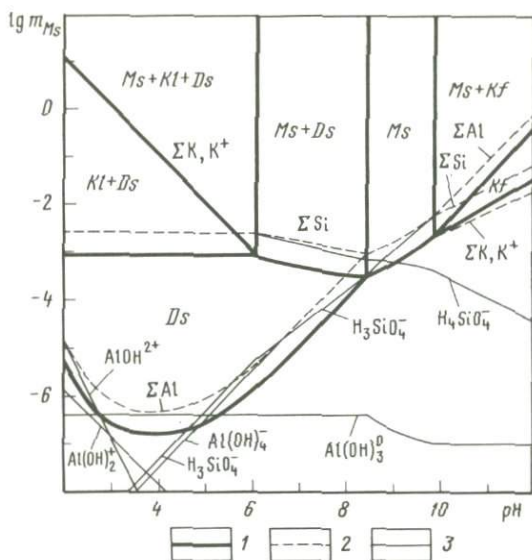


Рис. 6. pH-X диаграмма системы мусковит-вода, ионная сила = 0,01, 200 °С, 15,54 бар

1 - фазовые границы; 2 - валовая концентрация компонентов; 3 - моляльность водных частиц в растворах, насыщенных мусковитом

вора выпадает минерал, фиксирующий высокий химический потенциал K_2O (калиевый полевой шпат).

Рассмотрение фазовых диаграмм на рис. 5, 6 позволило нам выделить фазовые состояния, в которых глинозем является инертным или вполне подвижным компонентом. Теперь попробуем ответить на другой интересный и важный вопрос: что представляют собой границы, разделяющие области с различным термодинамическим режимом глинозема. Фазовые диаграммы показывают, что такими границами являются поля, в которых увеличивается число внутренних степеней свободы системы, в данном случае это поля конгруэнтной кристаллизации минералов (Kf , Ms). В этих фазовых областях компоненты, входящие в состав минералов, имеют близкие величины растворимости и, что более существенно, одинаковую зависимость растворимости от pH. Например, в области конгруэнтной кристаллизации каолинита имеется одна внутренняя степень свободы, позволяющая химическому потенциалу одного из компонентов в определенных пределах изменяться независимо. Химический потенциал второго компонента при этом должен меняться зависимым образом. Какой из компонентов в данном случае можно рассматривать в качестве ВПК? Очевидно, любой из двух, так как с термодинамической точки зрения Al_2O_3 и SiO_2 равноправны, являясь виртуальными компонентами системы. С уменьшением pH линия насыщения раствора каолинитом пересекается с линией насыщения кварцем. Увеличение pH, напротив, приведет к ее пересечению с линией насыщения раствора диаспором. В обоих случаях стехиометрия реакций, протекающих на пересечении фазовых границ, однозначно указывает на термодинамический режим компонентов [см.

Уравнения ионно-минеральных реакций в системе мусковит—раствор (200 °С, 15,54 бар)

№ реакции	Реакция
Реакции конгруэнтного растворения	
1	$Ms + 12H_2O = K^+ + 3Al(OH)_4^- + 3H_3SiO_4 + 5H^+$
2	$Kf + 8H_2O = K^+ + Al(OH)_4^- + 3H_3SiO_4 + 3H^+$
3	$Ds + 2H_2O = Al(OH)_4^- + H^+$
4	$Kl + H_2O + 4H^+ = 2AlOH^{2+} + 2H_4SiO_4^0$
Реакции инконгруэнтного растворения	
5	$Ms + 4H_2O = Kf + 2Al(OH)_4^- + 2H^+$
6	$Ms + 6H_2O + H^+ = 3Ds + K^+ + 3H_4SiO_4^0$
7	$Kl + 3H_2O = 2Ds + 2H_4SiO_4^0$
8	$2Ms + H^+ = 3Kl + K^+$
9	$2Ms + 2H^+ + 3H_2O = 3Kl + 2K^+$

уравнения (3)–(7)], а положение фазовых границ в заданных координатах — на конкретные значения термодинамических параметров (рН, массы компонентов), при которых меняется режим компонентов.

В самом общем случае на растворимость компонентов, как отмечалось выше, влияют температура, давление, рН, pH_2 , состав растворов и другие факторы. Исследовав роль каждого фактора в отдельности, а также их совместное действие, мы получим достаточно полный ответ на вопрос о граничных условиях смены термодинамического режима компонентов в гидротермальных системах. Исследование фазовых диаграмм убедительно показывает, что инертность—подвижность — это локальное свойство компонента, которое проявляется вполне определенным образом в зависимости от конкретного состава системы, кислотности и других факторов состояния. Учитывая изложенное, можно предложить общий подход к изучению термодинамического режима компонентов: построение количественных фазовых диаграмм⁵ гидротермальных систем в координатах $T-P-X-\mu'_i$, анализ поверхностей насыщения и выявление последовательности, в которой виртуальные компоненты системы насыщают водный раствор. Такой подход уже сегодня можно с успехом использовать при изучении конкретных систем, в том числе систем с большим числом компонентов, приближающихся по составу к природным "породным" или рудным системам. Плодотворность подхода мы покажем на примере изучения рН— X диаграммы системы гранит—водный раствор и рассмотрим также вопрос о предсказании рядов дифференциальной подвижности компонентов в процессах метасоматического преобразования горных пород.

⁴Примеры количественных рН₂— X диаграмм см. в работе [15].

⁵Рис. 5, 6 являются простейшими диаграммами такого типа.

ИССЛЕДОВАНИЕ рН-Х ДИАГРАММЫ
СИСТЕМЫ ГРАНИТ-ВОДНЫЙ РАСТВОР
(200°С, 15,54 бар)

В задачу данной работы не входит всесторонний анализ фазовых равновесий в системе гранит-водный раствор и особенностей поведения всех компонентов, входящих в состав пород гранитного состава. Преследуя прежде всего методические цели, мы пошли на существенное упрощение состава породы, использованного в расчетах. За основу был принят состав гранита G-1 из справочника [1]. Этот состав был упрощен путем исключения железа⁶, титана, второстепенных и примесных компонентов. Полученный таким образом состав "гранита" содержал лишь главные петрогенные компоненты (K₂O, Na₂O, CaO, MgO, Al₂O₃, SiO₂), весовые содержания были пересчитаны в молекулярные количества. Для дальнейшего использования состав "гранита" был представлен в виде формулы K_{11,6}Na_{10,8}Ca_{2,5}Mg₁Al_{2,8}Si_{120,5}O_{297,7}, в которой массы компонентов нормированы относительно моля MgO.

Кислотность водных растворов регулировалась путем введения в них обобщенной кислоты НХ или основания MeOH, которые по условию диссоциируют нацело с образованием Н⁺, ОН⁻, Me⁺, и Х⁻. Сделано допущение, что компоненты Me и Х не взаимодействуют с другими компонентами системы. Такой прием позволил изучить роль фактора кислотности в "чистом виде". В расчетах учтены 17 частиц водного раствора: K⁺, Na⁺, Ca²⁺, CaOH⁺, Mg²⁺, MgOH⁺, AlOH²⁺, Al(OH)₂⁺, Al(OH)₃⁰, Al(OH)₄⁻, H₄SiO₄⁰, H₃SiO₄⁻, Me⁺, Х⁻, Н⁺, ОН⁻, H₂O и 18 минералов – фаз постоянного состава, образование которых возможно в рассматриваемых условиях (кварц, диаспор, каолинит, мусковит, парагонит, микроклин, низкий албит, нефелин, клинохлор, флогопит, маргарит, цоизит, пренит, волластонит, тремолит, тальк, хризотил, брусит). Свободные энергии Гиббса образования указанных соединений приведены в табл. 3 по данным работ [10, 13, 14]. Термодинамические свойства ионов K⁺, Na⁺, Ca²⁺ и Mg²⁺ вычислены с использованием модели Хелгесона-Киркхэма-Флауэrsa [21], свойства жидкой воды взяты из [19]. Для оценки коэффициентов активности ионов в водном растворе использовано уравнение Дебая-Хюккеля в форме второго приближения

$$-\lg \gamma_i = Z_i^2 A \sqrt{I} / (1 + \overset{\circ}{a}_i B \sqrt{I}), \quad (11)$$

где Z_i – заряд иона; $\overset{\circ}{a}_i$ – эффективный параметр иона; I – ионная сила раствора; A, B – параметры теории Дебая-Хюккеля [20, табл. 1, 2]. Значение $\overset{\circ}{a}$ для заряженных частиц принято равным 4,5. Для нейтральных частиц коэффициенты активности взяты равными 1.

рН-Х диаграмма системы "гранит" – раствор приведена на рис. 7, укрупненные фрагменты диаграммы для области околонейтральных и щелочных растворов – на рис. 8, а, б. Ряд дополнительных врезок, иллюстрирующих важные в топологическом отношении элементы диаграммы, при-

⁶ Исключение из рассмотрения железа является достаточно грубым допущением, однако оправданным в нашем случае. Погрешности термодинамических величин для некоторых минералов и водных частиц железа велики и могут внести неопределенность в результаты расчетов.

Свободные энергии Гиббса образования веществ, принятые в работе, кДж·моль⁻¹ (200 °С, 15,54 бар)

Вещество, формула	$-\Delta_f G^\circ$	Вещество, формула	$-\Delta_f G^\circ$
Кварц, α -SiO ₂	824,24	Цоизит,	6299,31
Диаспор, α -AlO(OH)	874,47	Ca ₂ Al ₃ Si ₃ O ₁₂ (OH)	
Каолинит,	3611,33	Волластонит,	1498,96
Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄		CaSiO ₃	
Мусковит,	5375,13	Тремолит,	11164,13
KAl ₃ Si ₃ O ₁₀ (OH) ₂		Mg ₅ Ca ₂ Si ₈ O ₂₂ (OH) ₂	
Парагонит,	5332,87	Брусит, Mg(OH) ₂	780,99
NaAl ₃ Si ₃ O ₁₀ (OH) ₂		H ₂ O	209,92
Микроклин,	3615,50	K ⁺	299,77
KAlSi ₃ O ₈		Na ⁺	275,78
Альбит,	3579,16	Mg ²⁺	453,27
NaAlSi ₃ O ₈		MgOH ⁺	591,20
Клинохлор,	7850,40	Ca ²⁺	559,20
Mg ₅ Al ₂ Si ₃ O ₁₀ (OH) ₈		CaOH ⁺	686,62
Флогопит,	5617,33	AlOH ²⁺	653,96
KMg ₃ AlSi ₃ O ₁₀ (OH) ₂		Al(OH) ₂ ⁺	847,13
Нефелин,	1913,78	Al(OH) ₃ ⁰	1026,70
NaAlSiO ₄		Al(OH) ₄ ⁻	1189,60
Тальк,	5300,40	H ₄ SiO ₄ ⁰	1222,88
Mg ₃ Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂		H ₃ SiO ₄ ⁻	1142,81
Хризотил,	3844,38	OH ⁻	107,67
Mg ₃ Si ₂ O ₅ (OH) ₄		H ⁺	0
Маргарит,	5627,97		
CaAl ₄ Si ₂ O ₁₀ (OH) ₂			
Пренит,	5594,35		
Ca ₂ Al ₂ Si ₃ O ₁₀ (OH) ₂			

ведены на рис. 9. Одной координатой диаграмм является pH раствора, другой — логарифм массы "гранита" m_G , приходящейся на 1 кг воды. Массы отдельных компонентов нетрудно оценить на основе приведенной выше формулы "гранита". Например, если $m_G = 10^{-6}$, то $m_{MgO} = 10^{-6}$, $m_{CaO} = 2,5 \cdot 10^{-6}$, $m_{K_2O} = 11,6 \cdot 10^{-6}$ и т.д. Пунктирными линиями на диаграммах показаны пути изменения pH водных растворов с некоторой исходной концентрацией кислоты HX или щелочи MeOH по мере их взаимодействия с "гранитом". Концентрации кислоты (щелочи) в моль/кг указаны около соответствующих линий. Расчет диаграмм на рис. 7–9 выполнен с помощью компьютерной программы РНХ, предназначенной для исследования фазовых соотношений в пространстве pH–X [8]. Пути изменения pH растворов получены на основе расчетов равно-

весных состояний системы по программе GIBBS⁷ [16]. Расчет диаграмм выполнен при постоянной ионной силе растворов 0,01. Такой прием обеспечил теоретический наклон линий фазовых границ. В интервале концентраций 0,01НХ—0,01МеОН постоянство ионной силы поддерживалось путем добавления балластного электролита МеХ. Например, исходный раствор, содержащий 0,0001 моль НХ, представлял собой смесь 0,0001*m*НХ + + 0,0099*m*МеХ. Следует заметить, что при концентрациях кислоты (щелочи) более 0,01 ионная сила растворов будет выше 0,01. Например, в растворе 0,1*m*НХ $I = 0,1$ и будет возрастать вследствие растворения и перехода в раствор в форме ионизированных частиц компонентов "гранита". Тем не менее мы искусственно сохранили значение $I = 0,01$ и для этих исходных концентраций, как бы проэкстраполировав фазовые границы при $I = 0,01$ в область более высоких ионных сил. Заметим, что расчет равновесий при физически реальных ионных силах не показывает качественного изменения топологии диаграммы на ее "кислом" и "щелочном" флангах. Единственным различием является искривление фазовых границ в сторону больших значений m_G , тем более заметное, чем выше ионная сила равновесных растворов. Учитывая строгие модельные ограничения, перечисленные выше, а также условие постоянства ионной силы растворов, диаграммы на рис. 7–9 следует рассматривать как своего рода термодинамическую абстракцию. Однако, несмотря на их условность, эти диаграммы представляют тот базисный, "предельный" случай, который необходимо знать, и от которого следует отталкиваться при исследовании более интересных с петрологической точки зрения моделей.

Для обозначения фазовых полей на диаграммах здесь используются индексы минералов около фазовых границ, на которых происходит появление или исчезновение этого минерала. В последнем случае индексу минерала предшествует знак "минус". Использование такого обозначения фазовых границ в сочетании с пунктирными линиями изменения рН растворов позволяет без особого труда установить последовательность кристаллизации или растворения твердых фаз и минеральный состав любой фазовой области на диаграмме. Например, при взаимодействии "гранита" с раствором 0,001*m*НХ первой фазой, выпадающей из раствора, будет диаспор, затем появляется каолинит, диаспор исчезает, из раствора один за другим кристаллизуются клинохлор, мусковит, кварц и цоизит; фазовый состав области между линиями появления цоизита и исчезновения каолинита, очевидно, будет $Kl + Chl + Ms + Q + Zo$ и т.д.

Обсуждаемая система содержит шесть виртуальных⁸ компонентов и воду, которая в данных условиях является избыточным компонентом. Компоненты Ме и Х, по определению, не образуют самостоятельных фаз и не взаимодействуют с другими компонентами в растворе, т.е. могут рассматриваться как индифферентные ВПК [2]. Таким образом, приведен-

⁷Использована новая версия программы GIBBS на языке FORTRAN-77, разработанная Ю.В. Шваровым для мини-ЭВМ СМ-1420.

⁸Термином "виртуальный" здесь обозначаются компоненты, участвующие в фазообразовании и могущие в зависимости от условий существования системы находиться в инертном (виртуальный инертный компонент) или вполне подвижном (виртуальный ВПК) состоянии.

Рис. 7. рН-Х диаграммы системы "гранит"-водный раствор, 200 °С, 15,54 бар
 1 — фазовые границы; 2 — пути изменения рН по мере взаимодействия "гранита" с растворами, содержащими различную исходную концентрацию условной кислоты (НХ) или щелочи (MeOH); индексы минералов около фазовых границ обозначают появление или исчезновение (со знаком "минус") соответствующей фазы. Пояснения в тексте

ная диаграмма представляет собой двухмерное рН-Х сечение семикомпонентной системы. Максимальное число сосуществующих фаз здесь равно 7 (6 минералов + раствор). Рассмотрение диаграммы на рис. 7 показывает, что растворы, насыщенные "гранитом", независимо от исходного рН находятся в равновесии с кварцем, мусковитом, микроклином, альбитом, пренитом и тремолитом и имеют щелочную реакцию. В состоянии полного равновесия рН насыщенных растворов более не изменяется с увеличением m_G , о чем свидетельствует вертикальное положение линий рН в соответствующей фазовой области. Однако пути достижения данного равновесного состояния весьма различны и существенно зависят от кислотности исходных растворов. Рассмотрим главные топологические особенности диаграммы, опираясь на уравнения ионно-минеральных реакций, приведенные в табл. 4 (далее в тексте цифры в круглых скобках обозначают номера реакций в табл. 4).

В случае ультракислых растворов ($\text{pH} < 1$) наименее растворимым компонентом является кремнезем, поэтому первой фазой, кристаллизующейся из раствора, будет кварц. Дальнейшее взаимодействие растворов с "гранитом" приводит к осаждению каолинита [реакция (1)], а затем мусковита. Образование мусковита происходит по реакции (3) и протекает до полного исчезновения каолинита. Затем из раствора кристаллизуется клинохлор [реакция (4)], появляется тальк, который замещает клинохлор по реакции (5) (при этом Al из *Chl* переходит в состав мусковита). По мере дальнейшего насыщения раствора "гранитом" тальк замещается тремолитом [реакция (6)], происходит образование калиевого полевого шпата [реакция (8)], затем пренита по реакции (9) [в отсутствие *Kf* реализуется реакция (10)]. Последним из раствора кристаллизуется альбит по реакции (11)⁹.

Если рН исходных растворов лежит в интервале 1–2, данная последовательность образования минералов в принципе сохраняется. Однако первыми из раствора выпадают каолинит или диаспор, который затем замещается каолинитом [реакция (2)]. Кристаллизация клинохлора происходит до того, как весь каолинит заместится мусковитом. Тальк становится неустойчивым, его поле выклинивается. Тремолит непосредственно замещает клинохлор по реакции (7).

Весьма характерный облик придает диаграмме на рис. 7 фазовое поле диаспора, первым кристаллизующегося из раствора в широком интервале рН. Дальнейшее взаимодействие с "гранитом" приводит к появлению каолинита, замещающего диаспор, а затем кристаллизации кварца. Пересечение фазовых границ *Q*, *Chl* является своеобразной реперной точкой

⁹ Экспериментальные данные по условиям равновесия реакций (8), (11) приведены в работе [3].

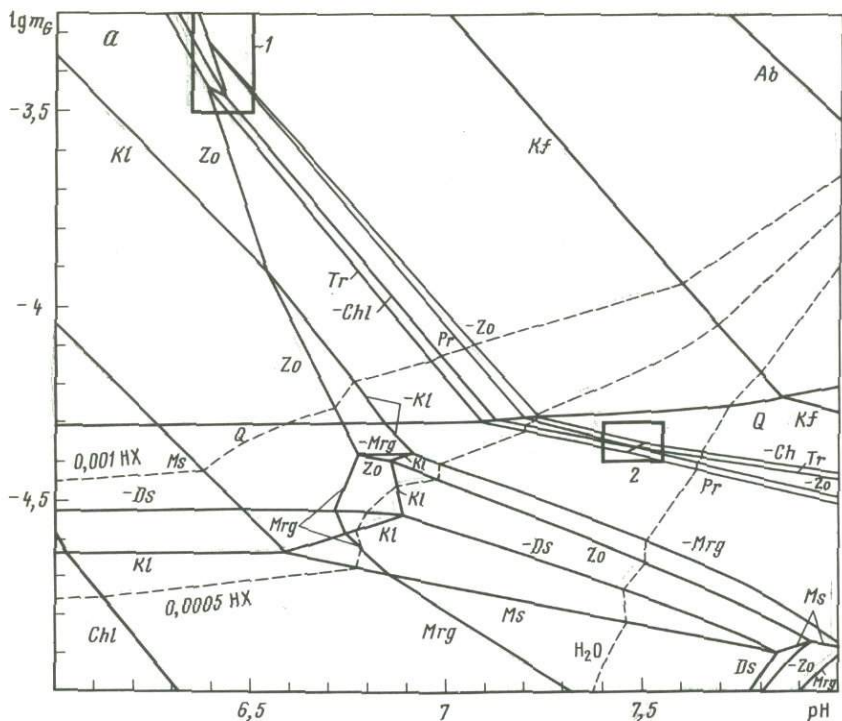


Рис. 8. Увеличенные фрагменты фазовой диаграммы на рис. 7. Врезки 1–8 – см. рис. 9

для путей, описывающих взаимодействие растворов с "гранитом". Пути, пролегающие левее этой точки, пересекают поля клинохлора, мусковита и других алюмосиликатов в условиях избытка кварца, тогда как правее этой точки большинство реакций протекает в не насыщенных кварцем растворах. Поэтому соответствующие уравнения реакций должны записываться с участием водного кремнезема $H_4SiO_4^0$. При pH исходных растворов 2,1–2,8 клинохлор выпадает из раствора раньше мусковита [реакция (12)]. Весьма характерно также появление поля устойчивости цоизита. В отсутствие каолинита цоизит образуется по реакции (13), при наличии каолинита – также по реакции (14).

Рассмотрим подробнее врезку на рис. 9,а. Она показывает, каким образом происходит выклинивание поля цоизита по мере увеличения кислотности растворов. Появление тремолита, как отмечалось выше, приводит к поглощению *Chl* по реакции (7). Однако в присутствии *Zo* реакция замещения *Chl* протекает по схеме (15) (*Zo* – служит источником Ca для тремолита). Взаимодействие "гранита" с раствором 0,0063 *m* НХ ведет первоначально к формированию минеральной ассоциации $Q + Ms + Chl$. Пересечение фазовой границы цоизита приводит к образованию этого минерала по реакции (13). Последующее возникновение тремолита происходит по реакции (15), однако поскольку масса вновь образовавшегося цоизита невелика, она целиком поглощается в ходе реакции еще до

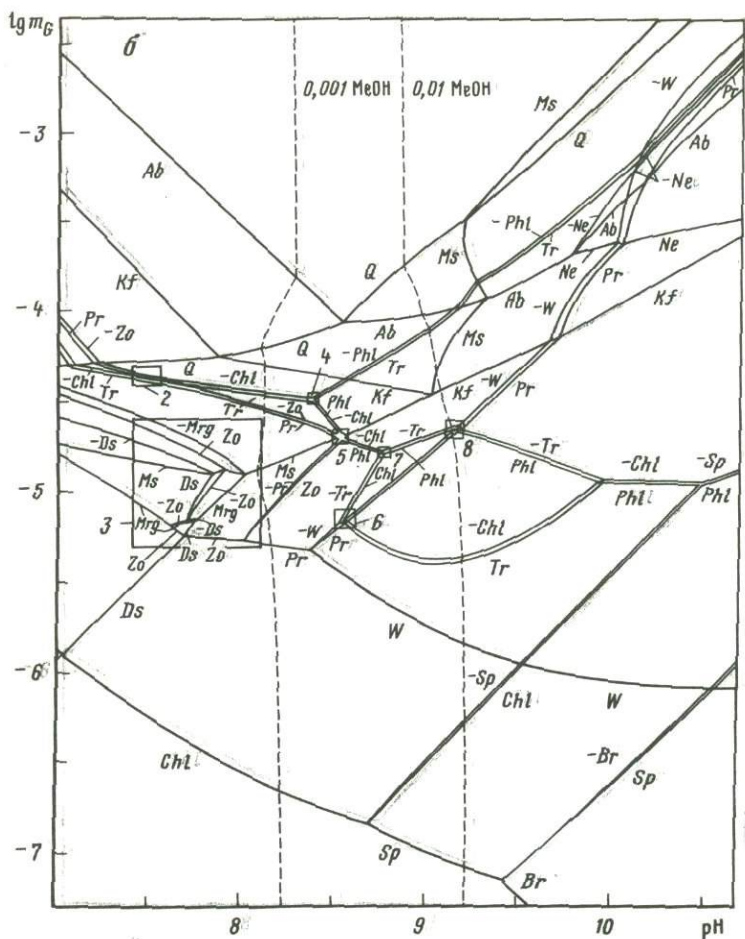
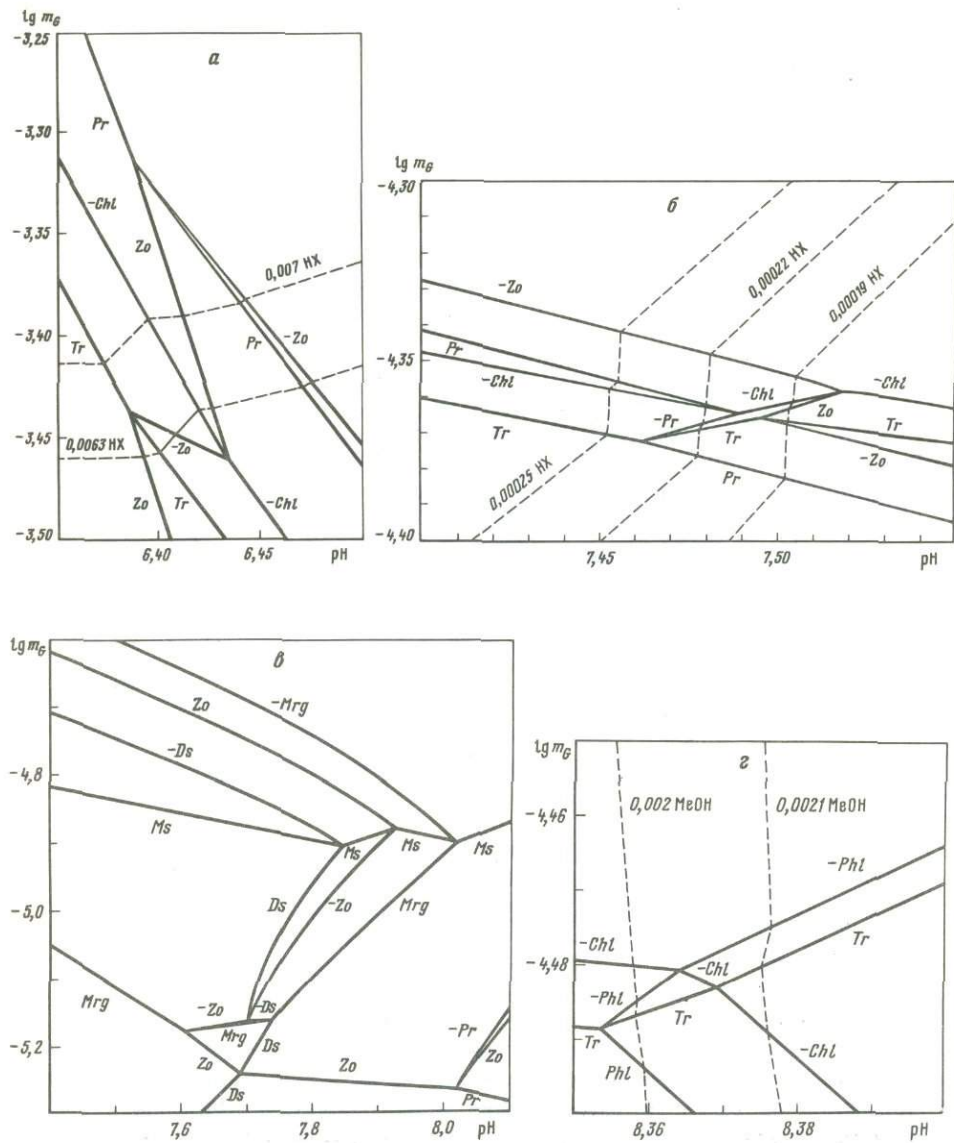


Рис 8 (окончание)

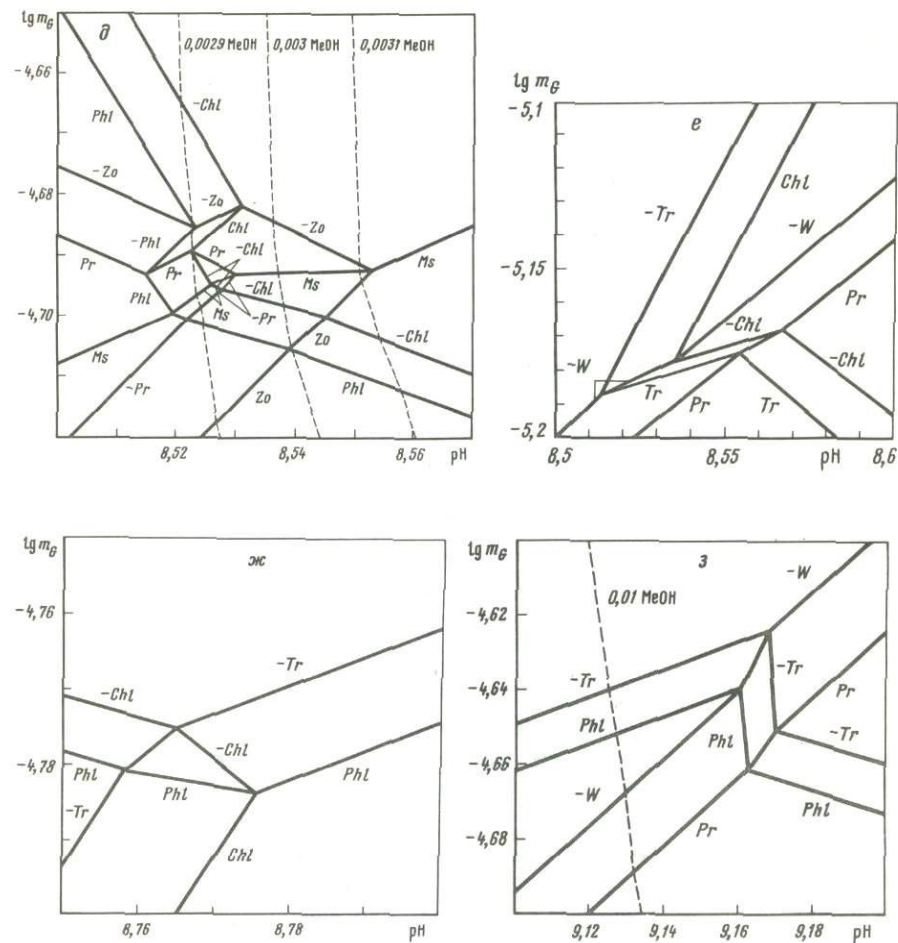
того, как прореагирует весь клинохлор. В дальнейшем кристаллизация тремолита протекает по схеме (7) до полного исчезновения клинохлора. Дальнейшее насыщение раствора "гранитом" и, как следствие, возрастание μ_{CaO} вновь ведет к образованию цоизита, который в данной ситуации сокристаллизуется вместе с тремолитом. Последующее насыщение раствора пренином приводит к его реакции с цоизитом (16), протекающей до полного поглощения последнего. Таким образом, рассмотренный путь иллюстрирует интересные реакционные соотношения с участием цоизита в весьма узком интервале pH и m_G : цоизит появляется, затем исчезает, замесившись тремолитом, вновь появляется и окончательно замещается пренином. Как мы увидим далее, подобные соотношения весьма характерны для многих минералов. В более кислых растворах (пусть 0,007 m_{HX}) цоизит появляется только один раз, однако быстро заме-



Р и с. 9. Врезки pH-X диаграммы "гранит"-раствор

щается пренином по реакции (16). Дальнейшее возрастание кислотности растворов приводит к полному выклиниванию поля цоизита.

Реакционные соотношения между минералами в слабощелочных не насыщенных кварцевых растворах удобно рассмотреть с помощью рис. 8, а. В этой области диаграммы происходит уменьшение поля устойчивости диаспора вследствие его замещения каолинитом, клинохлором, маргаритом и мусковитом. Каолинит, в свою очередь, замещается клинохлором,



Р и с 9 (окончание)

маргаритом, цоизитом и мусковитом. Все перечисленные реакции протекают на фоне возрастания активности водного кремнезема, являющейся фактором равновесия для реакций (17)–(25). В качестве примера рассмотрим путь взаимодействия "гранита" с раствором 0,0005 *m* HX. Первым из раствора выпадает диаспор, затем последовательно осаждаются *Chl* [реакция (18)], *Ms* [реакция (24), (32)], *Mrg* [реакция (20)], *Kl* [реакция (2)]. Перечисленные реакции приводят к полному исчезновению диаспора. Далее вследствие реакций (3), (17), (21) выклинивается поле каолинита и образуется цоизит, поглощающий весь маргарит по реакции (25). В случае несколько большей активности водного кремнезема (это имеет место, если исходная кислотность раствора немного больше 0,0005 *m* HX) замещение маргарита цоизитом может происходить с выделением каолинита, который возникает за счет избыточного Al, вы-

Ионно-минеральные реакции в системе "гранит"—водный раствор (200° С, 15,54 бар)

№ реакции	Уравнение реакции
1	$2Q + 2AlOH^{2+} + 3H_2O = Kl + 4H^+$
2	$2Ds + 2H_4SiO_4^0 = Kl + 3H_2O$
3	$3Kl + 2K^+ = 2Ms + 2H^+ + 3H_2O$
4	$2Ms + 3Q + 15Mg^{2+} + 24H_2O = 3Chl + 2K^+ + 28H^+$
5	$3Chl + 9Q + 2K^+ + 10H^+ = 3Tc + 2Ms + 6Mg^{2+} + 12H_2O$
6	$Tc + 4Q + 2Mg^{2+} + 2Ca^{2+} + 4H_2O = Tr + 8H^+$
7	$3Chl + 13Q + 4Ca^{2+} + 2K^+ = 2Tr + 2Ms + 5Mg^{2+} + 8H_2O$
8	$Ms + 6Q + 2K^+ = 3Kf + 2H^+$
9	$Ms + 3Q + 2Ca^{2+} + 2H_2O = Pr + Kf + 4H^+$
10	$2Ms + 3Q + 6Ca^{2+} + 6H_2O = 3Pr + 2K^+ + 10H^+$
11	$Ms + 6Q + 2Na^+ = 2Ab + Kf + 2H^+$
12	$Kl + Q + 5Mg^{2+} + 7H_2O = Chl + 10H^+$
13	$Ms + 2Ca^{2+} + H_2O = Zo + K^+ + 3H^+$
14	$Ms + 3Kl + 6Ca^{2+} = 3Zo + K^+ + 11H^+$
15	$3Chl + 3Zo + 21Q + 5K^+ = 3Tr + 5Ms + 5H^+ + 3H_2O$
16	$2Zo + 3Q + 2Ca^{2+} + 4H_2O = 3Pr + 4H^+$
17	$Kl + 5Mg^{2+} + H_4SiO_4^0 + 5H_2O = Chl + 10H^+$
18	$2Ds + 5Mg^{2+} + 3H_4SiO_4^0 + 2H_2O = Chl + 10H^+$
19	$3Kl + 4Ca^{2+} = 2Zo + 8H^+ + H_2O$
20	$4Ds + Ca^{2+} + 2H_4SiO_4^0 = Mrg + 2H^+ + 4H_2O$
21	$2Kl + Ca^{2+} + 2H_2O = Mrg + 2H_4SiO_4^0 + 2H^+$
22	$4Ms + 3Ca^{2+} + 12H_2O = 3Mrg + 6H_4SiO_4^0 + 2H^+ + 4K^+$
23	$2Chl + Ca^{2+} + 18H^+ = Mrg + 4H_4SiO_4^0$
24	$Chl + Ds + K^+ + 9H^+ = Ms + 5Mg^{2+} + 8H_2O$
25	$3Mrg + 5Ca^{2+} + 6H_4SiO_4^0 = 4Zo + 10H^+ + 8H_2O$
26	$2Pr + Chl + 6H_4SiO_4^0 = Tr + 2Zo + 16H_2O$
27	$Pr + 2Chl + 5H_4SiO_4^0 + 2K^+ + 8H^+ = Tr + 5Mg^{2+} + 2Ms + 20H_2O$
28	$3Ds + 2Ca^{2+} + 3H_4SiO_4^0 + 4OH^- = Zo + 9H_2O$
29	$5Ds + Zo + H_4SiO_4^0 = 2Mrg + 3H_2O$
30	$5Chl + 4Ca^{2+} + 6H_2O = 2Zo + 15Mg^{2+} + 3H_4SiO_4^0 + 22OH^-$
31	$Zo + Al(OH)_4^- + 2H_2O = Mrg + Ca^{2+} + 3OH^- + H_4SiO_4^0$
32	$3Ds + 3H_4SiO_4^0 + K^+ = Ms + H^+ + 6H_2O$
33	$Chl + 2Ca^{2+} = Pr + 5Mg^{2+} + 6OH^-$
34	$Pr + Al(OH)_4^- = Zo + OH^- + 2H_2O$
35	$3Chl + 4K^+ + 3H_4SiO_4^0 = 3Phl + Ms + 6Mg^{2+} + 8OH^- + 10H_2O$
36	$Phl + Pr + 2Mg^{2+} + 4OH^- + 5H_4SiO_4^0 = Tr + Ms + 12H_2O$
37	$Chl + K^+ = Phl + 2Mg^{2+} + Al(OH)_4^- + 2OH^-$
38	$Zo + K^+ + 2H_2O = Ms + 2Ca^{2+} + 3OH^-$

№ реакции	Уравнение реакции
39	$Chl + 3Ca^{2+} + H_2O = 3W + 2Al(OH)_4^- + 5Mg^{2+} + 2OH^-$
40	$3W + 2Al(OH)_4^- = Pr + Ca^{2+} + 4OH^- + H_2O$
41	$Chl + 2W + 3H_3SiO_4^- = Tr + 2Al(OH)_4^- + OH^- + 3H_2O$
42	$Chl + 4W + 4H_4SiO_4^0 = Pr + Tr + 10H_2O$
43	$3Tr + 5K^+ + 11Al(OH)_4^- = 5Phl + 2Pr + 6OH^- + 14H_2O$
44	$3Tr + 5K^+ + 5Al(OH)_4^- + 3OH^- = 5Phl + 6W + 3H_3SiO_4^- + 5H_2O$
45	$Ms + 6H_4SiO_4^0 + 2K^+ + 2OH^- = 3Kf + 14H_2O$
46	$Phl + 2H_2O = Kf + 3Mg^{2+} + 6OH^-$
47	$Kf + 2Al(OH)_4^- = Ms + 2OH^- + 2H_2O$
48	$Ms + 2Na^+ + 6H_3SiO_4^- = 2Ab + Kf + 4OH^- + 8H_2O$
49	$Kf + Na^+ = Ab + K^+$
50	$5Phl + 3Pr + 4Al(OH)_4^- + 15H_4SiO_4^0 = 5Ms + 3Tr + 4OH^- + 36H_2O$
51	$5Phl + 3Pr + 15H_3SiO_4^- = 3Tr + 5Kf + 6Al(OH)_4^- + 9OH^- + 11H_2O$
52	$Br + 2H_3SiO_4^- = Sp + 2OH^- + 3H_2O$
53	$Sp + 2Ca^{2+} = 2W + 3Mg^{2+} + 2OH^- + H_2O$
54	$Sp + 6Al(OH)_4^- = 3Chl + H_3SiO_4^- + 5OH^- + 6H_2O$
55	$5Sp + Ca^{2+} + 6Al(OH)_4^- = 3Chl + W + 4OH^- + 8H_2O$
56	$Sp + W + K^+ + Al(OH)_4^- = Phl + Ca^{2+} + 2OH^- + 2H_2O$
57	$2Chl + 6W + 5K^+ = 5Phl + 6Ca^{2+} + Al(OH)_4^- + 6OH^- + 2H_2O$
58	$Kf + Na^+ + 2OH^- + 2H_2O = Ne + 3H_3SiO_4^- + K^+$
59	$Ne + 2H_3SiO_4^- = Ab + 2OH^- + 2H_2O$
60	$2H_3SiO_4^- = Q + 2OH^- + 2H_2O$

свобождается из маргарита¹⁰. Однако после исчезновения маргарита вновь образованный каолинит прореагирует с раствором и заместится коизитом по реакции (19).

Весьма интересны фазовые соотношения, показанные на рис. 9, б. В этой области диаграммы с увеличением щелочности растворов компонент CaO становится менее растворимым, чем MgO. Это находит выражение в изменении порядка кристаллизации минералов, фиксирующих химические потенциалы CaO (пренит) и MgO (тремолит). При $pH \lesssim 7,46$ тремолит кристаллизуется раньше пренита, тогда как в более щелочных растворах имеют место обратные соотношения. Следуя вдоль пути 0,00025 *m* НХ, можно наблюдать фазовые соотношения между *Chl* и *Tr*, *Zo* и *Pr*, характерные для "кислой" части диаграммы. Их описывают уравнения (7) и (16) (в уравнениях кварц следует заменить на водный кремнезем). При движении вдоль пути 0,00022 *m* НХ первым из раствора появляется пре-

¹⁰ Соответствующую реакцию можно получить, просуммировав уравнения (21) и (25), при этом в уравнении (21) следует поменять местами левую и правую части.

нит, замещающий цоизит. В ходе этой реакции раствор насыщается тремолитом и происходит его кристаллизация с поглощением *Chl* и *Pr* по реакции (26). В данном случае пренит является источником Са для тремолита. Реакция протекает с полным поглощением *Pr*, так как его масса была невелика, и далее до полного исчезновения *Chl* (источником Са будет *Zo*, аналог реакции (15) с участием водного кремнезема). Дальнейшее взаимодействие с "породой" приводит к возрастанию активности Ca^{2+} и, как следствие, к новому появлению *Pr*, который замещает весь *Zo*. Взаимодействие вдоль пути 0,00019 *m* НХ протекает следующим образом. Появляющийся пренит полностью замещает цоизит. Затем раствор насыщается тремолитом и начинается реакция (26). Поскольку к этому моменту весь цоизит уже исчерпан, реакция (26) приводит вновь к его появлению. Процесс идет до конца, т.е. до полного поглощения *Chl*. С этого момента *Pr* вновь начинает замещать *Zo* до полного его исчезновения. При отсутствии *Zo* (эта ситуация имеет место при $pH > 7,52$) клинохлор замещается тремолитом за счет Са из пренита с переходом избыточного Al в мусковит. Выше фазовых границ $-Zo$, $-Chl$ устойчива фазовая ассоциация $Ms + Pr + Tr$ + раствор.

Все описанные реакции протекают при инертном поведении глинозема. Однако по мере продвижения в область щелочных растворов растворимость глинозема существенно возрастает, что приводит к появлению реакционных соотношений при вполне подвижном его поведении. Рассмотрим соответствующие граничные условия с помощью рис. 8,б и 9,в. Возрастание растворимости глинозема устанавливает предел устойчивости диаспора со стороны щелочных растворов, и первой фазой, выпадающей из раствора в достаточно широком интервале pH ($\sim 7 \div 8,7$), является клинохлор. С ростом pH наблюдается также последовательная кристаллизация алюмосиликатов кальция с большим химическим потенциалом СаО и меньшим — Al_2O_3 (маргарит, цоизит, пренит). Из рис. 9,в следует, что увеличение щелочности приводит сначала к образованию *Mrg* [реакция (20)], а затем *Zo* [реакция (28)], фиксирующего несколько более высокий химический потенциал СаО. Однако с ростом отношения порода/раствор и, как следствие, возрастанием активности водного кремнезема цоизит замещается маргаритом по реакции (29). На рис. 9,в можно указать три типа реакций между маргаритом и цоизитом. Кроме реакции (29), реализуются реакции (25) также при инертном поведении глинозема и (31) при вполне подвижном $-Al_2O_3$. Фазовые области, реакции в которых происходят при вполне подвижном поведении глинозема, расположены правее полей существования диаспора и ограничены "сверху" линиями насыщения растворов мусковитом. Если в исходном растворе $pH = 8$, в системе протекают следующие реакции. Первой фазой, кристаллизующейся из раствора, будет клинохлор. Затем по реакции (30) образуется цоизит, который, в свою очередь, заместится маргаритом [реакция (31)], раствор насытится глиноземом относительно мусковита и т.д. Вследствие увеличения щелочности исходных растворов появится пренит [реакция (33)]. По мере насыщения раствора "породой" пренит замещается цоизитом по реакции (34) (см. путь 0,001 *m* MeOH).

Рис. 9,г,д показывают фазовые соотношения с участием флогопита и реакции, ограничивающие его устойчивость со стороны кислых раство-

ров в условиях инертного или вполне подвижного поведения глинозема. Вдоль пути 0,002 *m* MeOH (см. рис. 9, *z*) флогопит кристаллизуется раньше тремолита по реакции (35). Появление тремолита вызывает замещение флогопита по реакции (36), при этом источником Ca для тремолита является имеющийся в избытке пренит, а выделяющийся в ходе реакции глинозем переходит в состав мусковита. Рис. 9, *д* иллюстрирует весьма сложный в топологическом отношении фрагмент диаграммы. При движении вдоль пути 0,0031 *m* MeOH первой достигается фазовая граница флогопита, который кристаллизуется по реакции (37) с полным поглощением *Chl*. Появляются цоизит, а затем мусковит. Мусковит формируется с поглощением цоизита по реакции (38), которая ограничивает образование *Zo* со стороны щелочных растворов. Заметим, что эта реакция полностью эквивалентна реакции (13), однако протекает в обратном направлении, т.е. после достижения в растворе определенной активности K^+ . Более сложны реакционные соотношения вдоль пути 0,0029 *m* MeOH. Напомним, что до появления *Zo* в системе уже образовались пренит и клинохлор. После пересечения фазовой границы цоизита начинается замещение пренита по реакции (34). Еще до завершения этого процесса начинается кристаллизация флогопита [реакция (37)]. Реакция продолжается до исчезновения *Pr*. Появляется мусковит, который начинает поглощать цоизит по реакции (38). Сопряженный процесс замещения одних минералов другими завершается исчезновением *Chl*. Дальнейшее взаимодействие с "породой" (уже при инертном поведении глинозема) приводит к появлению пренита, а затем вновь клинохлора, который начинает замещать флогопит по реакции, обратной (35). Обе реакции успевают пройти до конца, т.е. до исчезновения цоизита и флогопита (остаются *Ms*, *Pr*, *Chl*). При дальнейшем возрастании активностей K^+ и $H_4SiO_4^0$ раствор вновь насыщается флогопитом, и опять наблюдается реакция (35). Таким образом, в крошечном интервале рН (~ 0,005 ед. рН) и отношений порода/раствор мы установили трехкратное появление флогопита благодаря его реакционным взаимоотношениям с клинохлором (сначала в условиях вполне подвижного, а затем инертного поведения глинозема).

При дальнейшем возрастании щелочности первым силикатом кальция, выпадающим из раствора, является волластонит. Реакционные соотношения волластонита с клинохлором и пренитом реализуются при вполне подвижном поведении глинозема, о чем свидетельствуют реакции (39), (40). Весьма интересной топологической особенностью диаграммы при $pH \approx 8,51-9,8$ является обособленное поле существования тремолита. Сначала клинохлор и волластонит реагируют с раствором, образуя тремолит по реакции (41). Однако в дальнейшем тремолит, в свою очередь, разлагается с образованием клинохлора или флогопита. Особенности реакционных соотношений тремолита с этими минералами, а также пренитом и волластонитом показаны на рис. 9, *e-з*. Мы оставляем заинтересованному читателю возможность самостоятельно проанализировать эти рисунки с привлечением уравнений (41)–(44). Заметим лишь, что наличие минимума на фазовой границе *Tr*, $-Chl$ обусловлено сменой в данной области рН доминирующих водных частиц кремнезема $H_4SiO_4^0$ на $H_3SiO_4^-$ (см. также рис. 6).

Другая топологическая особенность диаграммы в рассматриваемой

области рН обусловлена реакционными соотношениями между микроклином и мусковитом. При $pH < 9$ Kf кристаллизуется за счет Ms по реакции (45). Пересечение фазовых границ Ms и Kf при $pH \approx 9$ указывает на то, что растворимость K_2O стала ниже, чем Al_2O_3 . В отсутствие мусковита микроклин кристаллизуется за счет флогопита по реакции (46). Образование Ms становится возможным только с ростом активности водного глинозема по реакции (47). Обратимся вновь к рис. 6, на основе которого мы обсуждали аналогичные фазовые соотношения в простой системе мусковит–раствор. В этом случае микроклин являлся первой фазой, кристаллизующейся из раствора. В системе гранит–раствор микроклин появляется в присутствии пренита и флогопита и кривизна фазовых границ Kf и Ms несколько иная, так как отражает более сложные соотношения материального баланса.

Весьма интересны также фазовые соотношения между Ab и Ms . В присутствии Ms альбит образуется по реакции (48), т.е. с поглощением Ms : В окрестностях пересечения фазовых границ Ab и Ms масса вновь образовавшегося Ms мала и возникновение Ab повлечет за собой исчезновение Ms . Однако дальнейшее насыщение раствора "гранитом" вновь приведет к кристаллизации Ms . Таким образом, мы наблюдаем своеобразный экстремум на фазовой границе мусковита, обусловленный тем, что этот минерал сначала исчезает по реакции (48), а затем вновь возникает по этой же реакции.

В отсутствие мусковита кристаллизация альбита осуществляется при достижении соответствующей активности Na^+ по реакции (49).

С ростом активностей водного кремнезема и глинозема раствор снова становится насыщенным относительно тремолита. Тремолит образуется за счет флогопита по реакции (50) (в присутствии Ms) или (51).

В наиболее щелочных условиях первыми из раствора выпадают минералы, фиксирующие высокие химические потенциалы MgO и CaO , — брусит, хризотил, волластонит и клинохлор. Реакционные соотношения между этими минералами описываются уравнениями (52)–(55). Дальнейшее увеличение m_G может приводить к образованию флогопита за счет хризотила и волластонита [реакция (56)]. Реакции (56) и (57) с щелочной стороны ограничивают устойчивость клинохлора. С дальнейшим ростом m_G формируется Kf по реакции (46), возможно выпадение Ne [реакция (58)], который, в свою очередь, замещается альбитом [реакция (59)]. Протекают рассмотренные выше реакции замещения волластонита пренитом и флогопита — тремолитом. Последними из растворов кристаллизуются кварц [реакция (60)] и мусковит [реакция, обратная (11)].

Выполненное выше обсуждение рН– X диаграммы системы "гранит"–водный раствор показало очевидную связь топологии диаграммы со стехиометрией ионно-минеральных реакций в системе. Другой важной особенностью диаграммы является закономерный характер изменения кислотности растворов при их взаимодействии с "гранитом". Этот процесс состоит из двух взаимосвязанных составляющих: растворения всех компонентов "гранита" и кристаллизации равновесных фазовых ассоциаций минералов в зависимости от рН и m_G . Очевидно, растворение будет приводить к заметному подщелачиванию растворов, так как в раствор переходят такие основания, как K_2O , Na_2O , CaO и MgO . Если количество пере-

шедших в раствор оснований превышает количество кислоты, способное их нейтрализовать, рН растворов резко возрастает в весьма узком интервале m_G , что хорошо видно на рис. 7. С другой стороны, минералы из водного раствора кристаллизуются по гидролитическим реакциям, приводящим к выделению в раствор протона (см. табл. 4). Указанные противоположные эффекты нередко компенсируют друг друга. Об этом можно судить по тому обстоятельству, что во многих фазовых полях наклон соответствующих линий рН заметно увеличивается, а местами даже меняет знак на противоположный, что указывает на заметное подкисление растворов в ходе реакций. Кислотность весьма щелочных исходных растворов обнаруживает обратную тенденцию, т.е. несколько увеличивается по мере насыщения раствора "породой".

Приведенная диаграмма (см. рис. 7) дает необходимую количественную информацию, для того чтобы установить последовательности, в которых компоненты системы переходят из вполне подвижного состояния в инертное, т.е. ряды дифференциальной подвижности компонентов, а также предсказать минеральный состав зон метасоматических колонок, развивающихся в природе в результате таких процессов. Как следует из предшествовавшего обсуждения, минералами, фиксирующими предельное насыщение компонентами, являются кварц (SiO_2), мусковит (Al_2O_3), микроклин (K_2O), альбит (Na_2O), тремолит (MgO) и пренит (CaO). Однако образование этих фаз, как правило, происходит не сразу, а через промежуточные минеральные превращения, которые ступенчато фиксируют эволюцию химических потенциалов компонентов к указанным предельным состояниям. Другими словами, в метасоматических колонках в данных условиях должна широко проявляться промежуточная зональность — смена минералов без изменения их количества¹¹. В подобных случаях возникает проблема неоднозначности выделения рядов дифференциальной подвижности компонентов. Например, если первым из раствора кристаллизуется клинохлор, то какой из входящих в его состав компонентов перешел в инертное состояние? Выше мы уже отмечали существование неопределенности в установлении инертности—подвижности компонентов. Действительно, в случае клинохлора устанавливается некоторая связь между изменениями химических потенциалов MgO , Al_2O_3 и SiO_2 : потенциалы двух компонентов могут изменяться независимо, а потенциал третьего — зависимым образом. Формально инертным может быть назван любой из трех перечисленных компонентов. В подобных случаях для отнесения компонента к числу инертных или ВПК целесообразно привлечь некоторые дополнительные термодинамические соображения. Например, можно назвать инертным тот компонент, для которого устанавливается максимальное для данного компонента значение химического потенциала. Чтобы применить такой подход, необходимо установить характер изменения химических потенциалов компонентов в процессе взаимодействия раствора с породой. Для этого целесообразно использовать графики типа $\mu'_i - \lg m_G$, показывающие изменение химических потенциалов компонентов вдоль выбранного пути на рН—Х диаграмме. Такие графики нетрудно построить

¹¹ Точнее, без закономерного увеличения их числа вдоль колонки, как это должно иметь место в системах без химического взаимодействия [7].

на основе величин активностей водных частиц в равновесных растворах, полученных путем компьютерных расчетов. Связь между активностями водных частиц и химическими потенциалами (активностями) термодинамических компонентов рассматривалась в работах [13, 17]. Например, если в растворе находится компонент K_2O , то справедливы следующие соотношения:

$$K_2O + 2H^+ = 2K^+ + H_2O;$$

$$\mu_{K_2O} = \mu_{K_2O}^0 + RT \ln [K_2O] = 2\mu_{K^+} - 2\mu_{H^+} + \mu_{H_2O} =$$

$$= 2\mu_{K^+}^0 - 2\mu_{H^+}^0 + \mu_{H_2O}^0 + RT \ln (a_{K^+}^2 \cdot a_{H_2O} / a_{H^+}^2),$$

где $\mu_{K_2O}^0$ — стандартный химический потенциал компонента K_2O .

Окончательно запишем

$$\mu_{K_2O} = \Delta\mu^0 + RT \ln Q,$$

где $\Delta\mu^0$ — сумма стандартных химических потенциалов водных частиц с учетом знаков стехиометрических коэффициентов в уравнении химической реакции, Q — отношение равновесных активностей водных частиц в растворе. На рис. 10 приведен график $\lg [i] - \lg m_G$, построенный для пути H_2O — "гранит". Он весьма наглядно показывает, как меняются активности компонентов в процессе достижения полного равновесия воды с "гранитом". Видно, в частности, что появление клинохлора фиксирует высокую активность MgO , которая затем закономерно уменьшается до предельного значения в тремолите. Появление маргарита, в свою очередь, фиксирует высокий потенциал CaO , который затем сложным образом приближается к окончательному значению в прените. Появление диаспора (мусковита) сразу устанавливает максимально возможные в системе значения активности Al_2O_3 . Поэтому можно говорить о переходе глинозема в инертное состояние. С другой стороны, следуя установленному правилу, не следует говорить о переходе в инертное состояние K_2O в связи с появлением мусковита, поскольку максимальная активность этого компонента достигается только после появления микроклина. В данном случае следует говорить о существовании промежуточной зональности минералов Al — диаспора и мусковита, устанавливающих различные этапы существования Al_2O_3 как инертного компонента. Окончательно для данного пути получим следующий ряд дифференциальной подвижности компонентов: Al_2O_3 , MgO , CaO , SiO_2 , K_2O , Na_2O . В случае 0,01 *m* $MeOH$ компоненты переходят в инертное состояние в такой последовательности: MgO , CaO , K_2O , Al_2O_3 , Na_2O , SiO_2 . Число примеров при необходимости нетрудно умножить. Таким образом, при выделении рядов дифференциальной подвижности компонентов мы рекомендуем пользоваться следующим правилом. Если в метасоматической колонке отсутствует дополнительная зональность, то переход компонента в инертное состояние следует фиксировать по минералу, устанавливающему предельное состояние данного компонента. При образовании дополнительной зональности переход в инертное состояние должен фиксироваться по минералу, устанавливающему максимальное значение химического потенциала компонента. Использование этого правила позволит, как нам кажется, устранить некоторую неопределенность, наблюдаемую иногда при выводе рядов дифференциальной подвижности

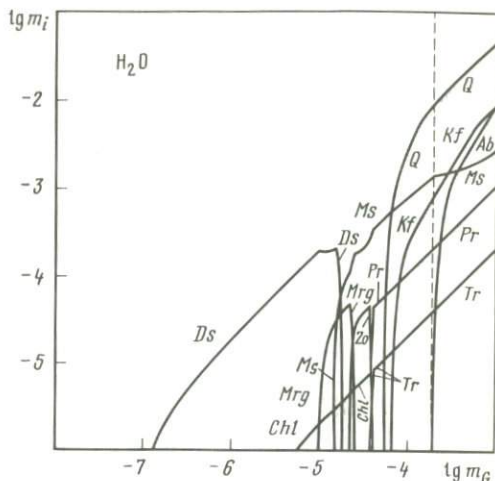
Минеральная зональность в системе "гранит"—водный раствор, формируемая кислотностью растворов (200°C, 15,54 бар)

0,01 m HX	0,001 m HX	H ₂ O	0,001 m MeOH	0,01 m MeOH
<i>Ds</i>	<i>Ds</i>	<i>Ds</i>	<i>Chl</i>	<i>Sp</i>
<i>Kl</i>	<i>Kl</i>	<i>Ds, Chl</i>	<i>Chl, Pr</i>	<i>Chl</i>
<i>Kl, Q</i>	<i>Kl, Chl</i>	<i>Ds, Chl, Mrg</i>	<i>Chl, Zo</i>	<i>Chl, W</i>
<i>Kl, Q, Chl</i>	<i>Kl, Chl, Ms</i>	<i>Ms, Chl, Mrg</i>	<i>Chl, Zo, Ms</i>	<i>Tr, W</i>
<i>Ms, Q, Chl</i>	<i>Kl, Chl, Ms, Q</i>	<i>Ms, Chl, Zo</i>	<i>Chl, Pr, Ms</i>	<i>Tr, Pr</i>
<i>Ms, Q, Tr</i>	<i>K, Chl, Ms, Q, Zo</i>	<i>Ms, Chl, Pr</i>	<i>Tr, Pr, Ms</i>	<i>Phl, Pr</i>
<i>Ms, Q, Tr, Pr</i>	<i>Chl, Ms, Q, Zo</i>	<i>Ms, Tr, Pr</i>	<i>Tr, Pr, Ms, Kf</i>	<i>Phl, Pr, Kf</i>
<i>Ms, Q, Tr, Pr, Kf</i>	<i>Tr, Ms, Q, Zo</i>	<i>Ms, Tr, Pr, Q</i>	<i>Tr, Pr, Ms, Kf, Q</i>	<i>Phl, Pr, Kf, Ms</i>
<i>Ms, Q, Tr, Pr, Kf, Ab</i>	<i>Tr, Ms, Q, Pr</i>	<i>Ms, Tr, Pr, Q, Kf</i>	<i>Tr, Pr, Ms, Kf, Q, Ab</i>	<i>Tr, Pr, Kf, Ms</i>
	<i>Tr, Ms, Q, Pr, Kf</i>	<i>Ms, Tr, Pr, Q, Kf, Ab</i>		<i>Tr, Pr, Kf, Ms, Ab</i>
	<i>Tr, Ms, Q, Pr, Kf, Ab</i>			<i>Tr, Pr, Kf, Ms, Ab, Q</i>

системах кислотность растворов задается реальными компонентами, которые, как правило, взаимодействуют с веществом горных пород. В частности, щелочность растворов регулируется присутствием таких компонентов, как K₂O, Na₂O и др., существенно влияющих на устойчивость минералов. Наличие в растворах других компонентов, типичных для гидротермального процесса (CO₂, Cl, F и др.), также должно повлиять на картину фазовых соотношений в рассмотренной системе и, следовательно, на возможные ряды дифференциальной подвижности компонентов. Например, введение в систему CO₂ уменьшает область устойчивости силикатов Ca и Mg за счет образования карбонатных минералов, присутствие хлора заметно повышает растворимость K₂O, Na₂O и других компонентов. Вместе с тем изученная диаграмма представляет значительный интерес как предельный случай, описывающий взаимодействие в "гранитной" системе. Она показывает важнейшую роль кислотности как фактора, определяющего качественное многообразие продуктов метасоматоза. Изменение кислотности воздействующих растворов может привести (при прочих равных условиях) к образованию различных типов метасоматитов (см. табл. 5).

Рассмотрение диаграммы на рис. 7 показывает, что можно выделить некоторые минералы как своеобразные индикаторы кислотности воздействующих растворов и отношения порода/раствор. Прежде всего получил наглядное подтверждение "кислотный" характер таких минералов, как кварц, каолинит и мусковит, характерных для тыловых зон метасоматитов кислотного выщелачивания. Весьма интересно положение клинохлора, который является индикатором промежуточных по кислотности гидротермальных процессов, так как его поле кристаллизации лежит между явно кислыми и щелочными парагенезисами. Весьма характерным представляется также положение алюмосиликатов Ca (маргарит, цоизит, в меньшей степени пренит), занимающих область околонейтральных раство-

Р и с. 11. Массы минералов, отложившихся—растворившихся вдоль пути H_2O —"гранит", 200 °С, 15,54 бар. Пунктирная линия отмечает полное насыщение раствора "гранитом"



ров и промежуточных отношений порода/раствор, при которых химические потенциалы K_2O и Na_2O еще невелики. Наконец, очень определенное положение имеют такие минералы, как хризотил, волластонит и флогопит, отмечающие продукты взаимодействия алюмосиликатных пород с весьма щелочными растворами, вызывающими вынос из пород глинозема и кремнезема.

Весьма интересно, что, несмотря на кварцнасыщенный характер использованной "породы", на диаграмме широко развито поле диаспора. Можно указать несколько факторов, способных привести к уменьшению или исчезновению поля диаспора на диаграмме: 1) увеличение концентрации в растворе щелочных и/или щелочноземельных металлов, что приводит к расширению полей устойчивости силикатов K , Na , Mg , Ca за счет поля диаспора; 2) дополнительное комплексообразование алюминия в растворах (например, со фтором), что увеличивает области существования кварца и каолинита за счет диаспора в кислой области; 3) воздействующие на породу растворы могут содержать некоторую начальную концентрацию кремнезема или даже быть насыщенными относительно кварца, что приводит к переотложению кварца или образованию алюмосиликатов (Kf , Ms и др.) в широком интервале кислотности растворов. Не исключено, что в природе мы имеем дело с комбинированным участием всех перечисленных факторов.

Д.С. Коржинский [7] широко использовал качественные диаграммы растворимости минеральных систем для установления главных закономерностей изменения состава растворов, равновесных с отдельными зонами метасоматических колонок, и предсказания минерального состава зон. Сейчас, по-видимому, уже можно говорить о дальнейших путях развития данного направления исследований на основе систематического изучения фазовых диаграмм многокомпонентных гидротермальных систем, представляющих геологический интерес. К числу очевидных задач ближайшего будущего следует отнести исследование термодинамического режима

основных петрогенных и рудных компонентов при образовании основных генетических типов метасоматитов и разработку строгой количественной классификации метасоматических пород по фациально-формационным признакам. Развитие этих исследований, очевидно, будет иметь важное значение как для парагенетического анализа гидротермально-измененных пород, так и для разработки динамических моделей метасоматоза.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Войткевич Г.В.* и др. Краткий справочник по геохимии. М.: Недра, 1977. 184 с.
2. *Жариков В.А.* Основы физико-химической петрологии. М.: Изд-во МГУ, 1976. 420 с.
3. *Иванов И.П., Борисов М.В., Редькин А.Ф.* Термодинамическое и экспериментальное моделирование локальных равновесий в метасоматических колонках кислотного выщелачивания // Проблемы физико-химической петрологии. М.: Наука, 1979. Т. 2. С. 145–176.
4. *Коржинский Д.С.* Подвижность и инертность компонентов при метасоматозе // Изв. АН СССР. Сер. геол. 1936. № 1. С. 35–57.
5. *Коржинский Д.С.* Вывод термодинамических потенциалов открытых систем с внешнезадаваемыми кислотностью и восстановленностью // Вопросы геохимии. М.: Наука, 1965. С. 128–136.
6. *Коржинский Д.С.* Теоретические основы анализа парагенезисов минералов. М.: Наука, 1973. 288 с.
7. *Коржинский Д.С.* Теория метасоматической зональности. М.: Наука, 1982. 104 с.
8. *Молчанов Ю.И.* Алгоритм и компьютерная программа для расчета фазовых диаграмм типа μ_{H^+} (pH)–X // Тез. докл. II Всесоюз. симпозиум "Термодинамика в геологии", г. Миасс, 6–8 сент. 1988 г. Свердловск, 1988. Т. 2. С. 73–74.
9. *Мухамет-Галеев А.П., Зотов А.В., Покровский В.А., Котова З.Ю.* Исследование устойчивости политипных модификаций мусковита 1М и 2М методом растворимости при 300°C и давлении насыщенного пара // Докл. АН СССР. 1984. Т. 278, № 2. С. 449–452.
10. *Покровский В.А.* Исследование минеральных реакций в модельных гидротермальных системах: Дис. . . . канд. геол.-минерал. наук. Черноголовка, 1984. 200 с.
11. *Покровский В.А.* Термодинамический расчет фазовых диаграмм гидротермальных систем: Современное состояние, перспективы // Тез. докл. I Всесоюз. симпозиум "Термодинамика в геологии", г. Суздаль, 12–14 марта 1985 г. Черноголовка, 1985. Т. 2. С. 41–44.
12. *Покровский В.А., Иванов И.П.* μ_{H^+} –X диаграммы водно-минеральных систем // Докл. АН СССР. 1982. Т. 266, № 6. С. 1472–1476.
13. *Покровский В.А., Иванов И.П.* Фазовые диаграммы состояния модельных гидротермальных систем. 1. Система Al_2O_3 – SiO_2 – H_2O // Очерки физико-химической петрологии. М.: Наука, 1983. Вып. 11. С. 143–160.
14. *Покровский В.А., Иванов И.П.* Фазовые диаграммы состояния модельных гидротермальных систем. 2. Система MgO – SiO_2 – H_2O // Очерки физико-химической петрологии. М.: Наука, 1984. Вып. 12. С. 119–134.
15. *Покровский В.А., Сорокин В.И.* μ_{H_2} –X диаграммы водно-минеральных систем // Докл. АН СССР. 1987. Т. 296, № 4. С. 973–976.
16. *Шваров Ю.В.* Алгоритмы определения равновесного состава многокомпонентных гетерогенных систем: Автореф. дис. . . . канд. геол.-минерал. наук. М., 1982. 17 с.
17. *Helgeson H.C.* Description and interpretation of phase relations in geochemical processes involving aqueous solutions // Amer. J. Sci. 1970. Vol. 268. P. 415–438.
18. *Helgeson H.C.* A chemical and thermodynamic model of ore deposition in hydrothermal systems // Miner. Soc. Amer. Spec. Pap. 1970. N 3. P. 155–186.
19. *Helgeson H.C., Kirkham D.H.* Theoretical prediction of the thermodynamic behavior of aqueous electrolytes at high pressures and temperatures. 1. Summary of the thermodynamic / electrostatic properties of the solvent // Amer. J. Sci. 1974. Vol. 274. P. 1089–1198.

20. *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 molal properties // *Ibid.* P. 1199-1261.
21. *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 molal properties to 600°C and 5 Kb // *Ibid.* 1981. Vol. 281. P. 1249-1516.
22. *Helgeson H.C., Brown T.H., Nigrini A., Jones T.A.* Calculation of mass transfer in geochemical processes involving aqueous solutions // *Geochim. et cosmochim. acta.* 1970. Vol. 34. P. 569-592.
23. *Polzer W.L., Hem J.D.* The dissolution of kaolinite // *J. Geophys. Res.* 1965. Vol. 70. P. 6233-6240.

СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие	3
<i>Маракушев А.А.</i> Магматизм и метаморфизм	7
<i>Эпельбаум М.Б., Боголепов М.В.</i> Флюидно-магматическое взаимодействие как фактор гранитизации	23
<i>Зотов И.А.</i> К проблеме источника трансмагматических флюидов	38
<i>Перчук Л.Л., Подлесский К.К., Аранович Л.Я.</i> Термодинамика некоторых каркасных силикатов и их равновесий для термобарометрии	45
<i>Фонарев В.И., Графчиков А.А., Конилов А.Н.</i> Система согласованных минералогических термометров для метаморфических комплексов	96
<i>Перцев Н.Н.</i> Парагенезисы минералов гумитового ряда с оливином	126
<i>Иванов И.П.</i> Термодинамическое исследование минеральных парагенезисов гидротермально-измененных гранитоидов и пропилитов	132
<i>Зарайский Г.П.</i> К вопросу о привносе или перераспределении вещества при образовании известковых скарнов	143
<i>Барсуков Викт.Л., Борисов М.В.</i> Инверсия кислотности растворов при самоперестройках структуры гидротермальных потоков	168
<i>Рафальский Р.П., Присягина Н.И.</i> Влияние вмещающих пород на кислотность гидротермальных растворов по экспериментальным данным	175
<i>Аранович Л.Я., Косякова Н.А.</i> Ультраосновные ксенолиты в кимберлитах: оценки P - T параметров и генетические соображения	184
<i>Покровский В.А.</i> Теоретическое предсказание дифференциальной подвижности компонентов в гидротермальных системах на основе фазовых диаграмм	212

Научное издание

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ
ПРОЦЕССОВ МИНЕРАЛООБРАЗОВАНИЯ:**
(К 90-летию академика Д.С. Коржинского)

*Утверждено к печати
Институтом экспериментальной минералогии
АН СССР*

Художник *Н.И. Казаков*
Художественный редактор *В.В. Алексеев*
Технические редакторы *Н.М. Бурова, Г.И. Астахова*
Корректор *О.А. Разуменко*

Набор выполнен в издательстве
на наборно-печатающих автоматах

ИБ № 40137

Подписано к печати 24.07.89. Т— 10378
Формат 60×90 1/16. Бумага офсетная № 1
Гарнитура Пресс-Роман. Печать офсетная
Усл.печ.л. 15,5 + 0,1вкл. Усл.кр.-отг. 15,6
Уч.-изд.л. 18,8. Тираж 600 экз. Тип. зак. 1675
Цена 4 р. 10 к.

Ордена Трудового Красного Знамени
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

ИЗДАТЕЛЬСТВО "НАУКА"

Готовится к печати

А в ч е н к о О.В. Минеральные равновесия в метаморфических горных породах и проблемы геотермобарометрии. 1990 г. 15 л. 3 р.

На основе анализа существующих геотермобарометров и полученных расчетными методами новых уравнений предлагается оптимальная система взаимосогласованных геотермобарометров. Обсуждаются вопросы глубинности формирования метаморфических комплексов и эволюции флюидного режима метаморфизма, роль кинетики в обменных и смещенных реакциях минералообразования с анализом некоторых типов реакционных структур и химической зональности гранатов, кордиеритов, пироксенов и биотитов. Приводится новый материал по метаморфическим комплексам востока Азии и дна Охотского и Японского морей.

Книга предназначена для геологов и минералогов.

Адреса книготорговых предприятий "Академкнига"
с указанием магазинов и отделов "Книга—почтой"

Магазины "Книга—почтой":

252107 Киев, ул. Татарская, 6; 197345 Ленинград, ул. Петрозаводская 7; 117393 Москва, ул. Академика Пилюгина, 14, корп. 2.

5212