

Г. П. Зарайский

ЗОНАЛЬНОСТЬ  
И  
УСЛОВИЯ  
ОБРАЗОВАНИЯ  
МЕТАСОМАТИЧЕСКИХ  
ПОРОД

• НАУКА •

АКАДЕМИЯ НАУК СССР  
ИНСТИТУТ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ МИНЕРАЛОГИИ

Г. П. Зарайский

ЗОНАЛЬНОСТЬ  
И  
УСЛОВИЯ  
ОБРАЗОВАНИЯ  
МЕТАСОМАТИЧЕСКИХ  
ПОРОД

Ответственный редактор  
академик В. А. ЖАРИКОВ



МОСКВА "НАУКА"

1989

5219

Зональность и условия образования метасоматических пород/Г.П. Зарайский. — М.: Наука, 1989. — 344 с. ISBN 5-02-003210-7.

Книга представляет первую попытку систематического рассмотрения условий формирования и принципиальных особенностей зональности метасоматических пород с позиций прямого экспериментального моделирования метасоматических процессов. Экспериментально воспроизведены и изучены все главные типы окolorудных метасоматитов, построены количественные физико-химические диаграммы, характеризующие условия их образования по  $T$ ,  $P$ ,  $pH$ ,  $f_{O_2}$ , концентрации компонентов растворов. Рассмотрены различные аспекты диффузионного и инфильтрационного транспорта вещества в поровых растворах горных пород, численные модели метасоматической зональности. Полученные результаты использованы для интерпретации условий метасоматизма на рудных месторождениях. Для геологов, минералогов, петрографов, геохимиков.

Табл. 38. Ил. 137. Библиогр. 268 назв.

Рецензенты:

*А.А. Маракушев, В.И. Фонарев*

Редактор *Т.А. Николаева*

The book represents the first attempt to consider systematically the conditions of formation and principal features of zoning of metasomatic rocks from the view-point of a direct experimental modelling of metasomatic processes. All the main types of wall-rock metasomatites are experimentally reproduced and studied, quantitative physico-chemical diagrams, characterizing the conditions of their formation over  $T$ ,  $P$ ,  $pH$ ,  $f_{O_2}$ , concentrations of solution components are constructed. Different aspects of diffusion and infiltration substance transfer in porous solutions of rocks, numeric models of metasomatic zoning are considered. The results obtained are used in order to interpret metasomatism conditions on ore deposits.

## ПРЕДИСЛОВИЕ

Среди исследований различных геологических явлений изучение метасоматических процессов занимает особое место. Интерес к ним всегда был велик, поскольку предрудные и окологрудные изменения вмещающих пород несут важнейшую информацию о процессах гидротермального оруденения, причем нередко более полную, чем сам процесс рудообразования. 50-е годы знаменовались открытием физико-химической сущности метасоматических процессов — разработанная Д.С. Коржинским теория метасоматической зональности явилась подлинным открытием, перевернувшим принятые тогда представления о метасоматозе. Под влиянием и с позиций теории метасоматической зональности преимущественно советскими исследователями был выполнен ряд работ по изучению различных метасоматических образований, показавших высокую эффективность метода и открывших ряд важнейших закономерностей строения и происхождения различных метасоматитов (скарнов, грейзенов, вторичных кварцитов, березитов и др.).

Вместе с тем сложность образований всегда оставляла ощущение необходимости более глубокой количественной характеристики физико-химических параметров процессов. Решающее значение в преодолении этого рубежа сыграли экспериментальные исследования метасоматизма, проводимые в Институте экспериментальной минералогии АН СССР. Наряду с изучением минеральных равновесий, воспроизводящих метасоматические системы, был разработан метод прямого экспериментального моделирования метасоматических колонок. Этот метод позволяет непосредственно воспроизводить тот или другой тип метасоматической зональности и определять граничные условия (в зависимости от  $T$ ,  $P$ , состава раствора и активности компонентов в них) существования различных типов метасоматитов.

Ведущую роль в разработке и осуществлении этих исследований играли работы Г.П. Зарайского с сотрудниками. Эти исследования практически не имеют аналогов в мировой науке.

Предлагаемая читателю монография Г.П. Зарайского занимает особое место. В ней впервые в мировой литературе последовательно изложены метод и результаты прямого моделирования метасоматической зональности. Воспроизведены все главные типы окологрудных метасоматитов: кварцполевошпатовые, грейзены, вторичные кварциты, березиты, пропилиты,

аргиллизиты, кварц-турмалиновые метасоматиты, биметасоматические известковые и магнезиальные скарны, щелочные метасоматиты. Изучены их зависимости от температуры, общего давления, давления углекислоты, рН, фугитивности кислорода и серы, состава и концентрации компонентов раствора.

На примере самых различных типов экспериментальных метасоматитов показано, что образование зональной метасоматической колонки с дискретными зонами является неперменным следствием взаимодействия изначально однородной породы с неравновесным раствором, а также биметасоматического взаимодействия контрастных по составу пород, например известняков и гранодиоритов. Убедительно доказано хорошее приближение к локальному химическому равновесию в зонах колонки и соответствие ее основных свойств модели Д.С. Коржинского. Выявленные закономерности развития экспериментальных колонок успешно использованы для разработки численной макрокинетической модели зональности, включающей как кинетическое, так и локально-равновесное приближение.

Важное значение для понимания условий проявления метасоматизма в земной коре имеют изложенные в книге принципиально новые данные по гидротермальному транспорту в связи с метасоматическими процессами. Среди них следует особо отметить впервые выполненные прямые экспериментальные определения коэффициентов диффузии главных породообразующих компонентов в поровых растворах горных пород при высоких температурах и давлениях, а также обнаруженный и всесторонне исследованный новый эффект разуплотнения горных пород при нагревании, обеспечивающий повышение их проницаемости для гидротермальных растворов.

Предлагаемая монография вызовет несомненный интерес у всех специалистов, занимающихся изучением метасоматических процессов и гидротермальных рудных месторождений, внося надежную количественную физико-химическую основу в наши представления, суждения и действия.

*Академик В.А. Жариков*

## ВВЕДЕНИЕ

Метасоматические породы в сравнении с метаморфическими, магматическими и осадочными распространены в земной коре значительно более локально и в то же время характеризуются большим разнообразием типов и большей вариативностью состава. Из-за сильной изменчивости минерального и химического состава метасоматических пород не только на протяжении одного обнажения или горной выработки, но часто в пределах одного образца существуют объективные затруднения в их номенклатуре. Действительно, не вполне ясно даже, что называть метасоматической породой? В "Геологическом словаре" (1973 г.) такое определение отсутствует, но есть "породы горные — естественные минеральные агрегаты определенного состава и строения, сформировавшиеся в результате геологических процессов и залегающие в земной коре в виде самостоятельных тел" (т. 2, с. 121). Однако является ли метасоматической породой отдельная зона колонки, например, внутренняя монокварцевая зона грейзена, или же все зональное грейзеновое тело также вполне "самостоятельное" и имеющее вполне "определенный состав и строение"? А. Роз и Д. Берт [116] пишут, что лучшим способом классификации гидротермально-измененных пород является представление полного перечня минеральной ассоциации. Но ведь таких ассоциаций может быть бесчисленное множество. Кстати, сами авторы в дальнейшем изложении пользуются такими собирательными терминами, как скарны, грейзены, пропилиты и т.п.

Из-за двойственности понятия "метасоматические породы" в литературе часто используются такие менее определенные эквиваленты, как "продукты метасоматических изменений" или "метасоматиты", которые не предполагают обязательного постоянства минеральной ассоциации и химического состава в больших и малых объемах породы. Вместе с тем отказываться от термина "метасоматические породы" из-за их обычной неоднородности и вариативности состава было бы, конечно, неправильно. Химическая и минералогическая неоднородность имманентно присуща метасоматическим породам, проистекает из самой их природы и выражается в проявлении метасоматической зональности.

Современные представления о метасоматических процессах основываются на фундаментальных исследованиях Д.С. Коржинского, в творческом наследии которого особое место занимают работы по теории метасоматической зональности [75, 76, 80]. Именно с углубленным исследова-

нием метасоматических процессов связано введение им в науку таких фундаментальных понятий, как дифференциальная подвижность компонентов, локальное и мозаичное равновесие, термодинамические потенциалы открытых систем с вполне подвижными компонентами, фильтрационный эффект, кислотно-основная гидротермальная дифференциация и др. Формирование отечественной метасоматической школы и самостоятельного раздела — учения о метасоматизме — связано в первую очередь с именем Д.С. Коржинского.

Уже более 30 лет в геологической науке и практике с позиций теории метасоматической зональности Д.С. Коржинского ведется успешное исследование метасоматических пород как важнейших индикаторов эндогенного рудообразования. Результаты этих работ, характеризующие огромное разнообразие метасоматических процессов и метасоматических пород, получили наиболее полное отражение в трудах шести Всесоюзных конференций по околорудному метасоматизму (1963, 1966, 1972, 1976, 1982, 1987 гг.) и в еще большем количестве рассеяны по разрозненным публикациям, ждущим своего обзора. Почти по всем главным метасоматическим формациям имеются обобщающие работы: скарны (В.А. Жариков [29]), магнезиальные скарны (Л.И. Шабьинин [138]), альбититы, апограниты (А.А. Беус и др. [12], П.В. Коваль [71]), щелочные метасоматиты докембрия (В.Г. Кушев [85]), карбонаты (Л.К. Пожарицкая, В.С. Самойлов [107]), послемигматитовые метасоматиты (В.А. Глебовицкий, С.А. Бушмин [18]), грейзены (Д.В. Рундквист и др. [118], Г.Н. Шерба [145], А.И. Грабежев [22]), вторичные кварциты (Н.И. Накovníк [94]), пропициты (В.Л. Русинов [119]), кварц-серицит-хлоритовые метасоматиты колчеданно-полиметаллических месторождений (В.Б. Чекваидзе [137]), березиты и листвениты (В.Н. Сазонов [122]), аргиллизиты (Г.Т. Волостных [16]), низкотемпературные метасоматиты (И.П. Щербань [146]).

Крупнейшей вехой в истории учения о метасоматических процессах явилась классическая работа Д.С. Коржинского "Очерк метасоматических процессов" [77], которая благодаря глубине и новизне идей и мастерству изложения привлекла многочисленных последователей и на многие годы ориентировала и стимулировала развитие исследований метасоматизма в самых различных направлениях. Из других крупных работ, посвященных характеристике метасоматических процессов и пород в целом, отметим монографии Б.И. Омеляненко [100], Г.Л. Поспелова [108], Ю.В. Казыцына [66], В.В. Жданова и др. [40], Е.В. Плющева и др. [105]. Обобщающие статьи Ч. Мейера и Дж. Хемли [92] и А. Роза и Д. Берга [116] отражают уровень и проблематику исследований по метасоматизму в США.

Для науки и практики большое значение имела разработка В.А. Жариковым и Б.И. Омеляненко [32, 33] генетической классификации метасоматических процессов, в которой в сжатом виде отражены современное состояние и изученность метасоматических пород и современные представления об их генезисе. Кажущееся бесконечное разнообразие метасоматических продуктов авторам удалось свести в непротиворечивую систему довольно ограниченного количества метасоматических формаций и фаций, охватывающих все главные типы метасоматических пород, имеющих устоявшиеся в геологической практике названия и сменяющих друг друга в естественной природной последовательности. Логичность и естественность

предложенной классификации выгодно отличают ее от менее удачных попыток систематизации метасоматических пород (см., например, [92, 116]). При экспериментальном моделировании метасоматических процессов и последующем сопоставлении полученных искусственных колонок с природными метасоматическими образованиями мы пользовались терминами "метасоматические формации" и "метасоматические фации" в понимании В.А. Жарикова и Б.И. Омеляненко, подразумевая под первыми главные генетические типы метасоматических пород (скарны, грейзены, пропилиты, березиты и т.п.), а под вторыми — их фациальные разновидности — конкретные метасоматические колонки.

В теоретическом аспекте научные идеи Д.С. Коржинского получили наиболее последовательное развитие в трудах В.А. Жарикова [28–39], направленных на создание количественной основы теории метасоматических процессов. В 70-е годы теория метасоматической зональности Д.С. Коржинского была активно воспринята за рубежом, что выразилось в многочисленных попытках создания на ее основе количественных компьютерных моделей, из которых наиболее удачной была биметасоматическая модель Дж. Франца и Х. Мао. В 80-х годах появились наиболее общие численные модели, созданные П. Лихтнером [203] и В.Н. Балашовым и др. [4, 45, 87]. Последняя модель, в разработке которой принимал участие автор, применена в настоящей книге для расчета экспериментальных метасоматических колонок.

Экспериментальные исследования метасоматизма имеют достаточно солидную историю, хотя в большинстве своем долгое время оставались эпизодическими. Собственно, уже самые первые работы по гидротермальному синтезу минералов экспериментаторов французской школы 50-х годов прошлого века (Де-Сенармон, Добре) можно отнести к этому направлению, поскольку они получали кварц, воздействуя на стекло водяным паром под давлением. Начало современного этапа относится к 30-м годам XX в., когда вышла обобщающая сводка Дж. Мори и Э. Ингерсона (1937 г.) по синтезу минералов путем гидротермальной обработки минералов и пород, появились работы Ф.В. Сыромятникова (1935 г.), В. Яндера (1938 г.) по серпентинизации и отапливанию ультрабазитов, П. Эскола и др. (1937 г.) по изменению спилитов в лабораторных условиях.

В дальнейшем эксперименты были сосредоточены на изучении минеральных равновесий в сильно упрощенных по сравнению с природными системами, что позволило резко поднять научный уровень результатов, перейти к получению надежной количественной информации, допускающей ее термодинамическую обработку. Значение этих работ для перехода к количественной характеристике природных процессов трудно переоценить. В приложении к метасоматизму наиболее полезны исследования в открытых системах, среди которых укажем работы Дж. Хемли с соавторами [186–192], В.А. Жарикова и др. [38], И.П. Иванова [63], Ф. Розенберга [232], В. Йоханнеса [199], Р. Луса и др. [208], М.А. Коржинского [81], А.Ф. Редькина [114], Л.П. Плюсниной [104], Дж. Франца и Р. Поппа [171], Ю.Б. Шоповалова [139], Х. Хаселтона и др. [180]. Полученные экспериментальные данные широко используются для термодинамических расчетов фазовых соотношений в модельных и более близких к природным системам для установления физико-химических параметров образования

метасоматических пород в работах И.П. Иванова [64], Н.Н. Перцева [104], К.И. Шмуловича [143], И.Н. Говорова [19], И.П. Щербаня [146], В. Гиггенбаха [177] и др.

На фоне несомненных успехов исследований минеральных равновесий долгое время почти незаметными оставались попытки прямого экспериментального моделирования метасоматических процессов, казавшиеся слишком нестрогими, "жуликарными". И это в целом соответствовало действительности, хотя было ясно, что метод обладает несомненными преимуществами в отношении возможностей получения динамических и кинетических характеристик условий протекания метасоматических процессов, получение которых методом минеральных равновесий в принципе невозможно.

По-видимому, первое лабораторное воспроизведение метасоматической зональности было эффектно осуществлено Я.И. Олышанским и С.А. Брусиловским [99] в комнатных условиях в 1958 г. Медленное просачивание чистой воды или 10%-ного раствора  $H_2SO_4$  через смесь порошка кварца с бихроматом или хроматом калия приводило к образованию контрастных по окраске метасоматических зон с резкими границами. Развитие процесса можно было наблюдать непосредственно в прозрачной стеклянной трубке. Впервые в гидротермальных условиях инфильтрационная метасоматическая колонка была получена в 1962 г. И.П. Ивановым [61]. Диффузионную метасоматическую зональность моделировали Н.И. Хитаров и др. [135], Л.Н. Овчинников и В.Г. Максенков [98], Х. Винклер и В. Йоханнес [259], Ю.В. Казицын и др. [67], Р. Видаль [251], В.Н. Шарапов и др. [142], Ж. Ильдефонс и В. Габис [198], Й. Сузуки и Й. Кирино [246] и др.

Нами с сотрудниками исследования по экспериментальному метасоматизму были начаты в Институте экспериментальной минералогии АН СССР в 1967 г. Этому во многом способствовала ясность представлений о причинах и механизмах возникновения метасоматической зональности, достигнутая благодаря трудам Д.С. Коржинского. С самого начала исследования предполагали долгосрочную программу систематических работ по проблеме и преследовали две цели: 1) воспроизведение главных типов околорудных метасоматических пород (метасоматических формаций и фаций), определение физико-химических условий их образования по  $T$ ,  $P$ , составу исходной породы, раствора, активности компонентов, кислотности и другим параметрам; 2) изучение закономерностей метасоматической зональности как явления.

Методологически в этом отношении оказалась чрезвычайно полезной концепция Д.С. Коржинского о том, что каждый метасоматический процесс должен характеризоваться своей метасоматической колонкой, включающей всю последовательность зон, отражающую нарастание интенсивности преобразования исходной породы при ее взаимодействии с изначально неравновесным раствором. Если для оценки  $P$ - $T$  параметров образования метаморфических фаций достаточно установить пределы стабильности соответствующих минеральных ассоциаций, то для определения условий формирования метасоматических пород этого мало. Необходимо знать условия образования не отдельных ассоциаций, а типовых колонок, характеризующих метасоматические формации и фации, потому что только строение

всей колонки в целом позволяет судить о метасоматическом процессе. Потребовалась разработка новых подходов к моделированию метасоматизма, новых экспериментальных приемов и методов, ориентированных на получение не только равновесных, но и динамических характеристик метасоматических процессов. В этом отношении наиболее универсальным оказался метод прямого моделирования зональных метасоматических колонок. Конечно, воспроизвести природный процесс во всей его сложности невозможно, да и нецелесообразно. Однако отдельный акт химического взаимодействия флюид—порода в условиях диффузии или инфильтрации может быть исследован экспериментально достаточно строго. Важно, что этот процесс может быть рассмотрен в динамике. Метод экспериментального моделирования метасоматической зональности позволяет определять скорости разрастания колонок, устанавливать ряды подвижности компонентов, а при разработке соответствующих математических моделей он дает возможность рассчитывать коэффициенты диффузии, константы скоростей метасоматических реакций, концентрации компонентов в поровом флюиде.

На рис. 1 представлены три принципиальные схемы взаимодействия флюид—порода, которые имелись в виду при экспериментальном моделировании. По схеме рис. 1, *а* моделировали простой околотрещинный диффузионный метасоматоз, достаточно широко распространенный в природе. Неравновесный раствор поступает по трещине из внешнего источника и взаимодействует со слабо проницаемыми боковыми стенками посредством диффузии компонентов по тонкой системе поровых каналов. При биметасоматозе (см. рис. 1, *б*) каждая из контактирующих пород, контрастных по химическому составу, служит источником компонентов для другой. Взаимодействие осуществляется путем встречной диффузии в неподвижных поровых растворах обеих пород. Инфильтрационный метасоматоз (см. рис. 1, *в*) предполагает равномерную фильтрацию изначально неравновесного флюида сквозь достаточно проницаемую породу.

На photographиях (см. фиг. 1) представлены некоторые примеры природных околотрещинных диффузионных колонок, формировавшихся по схеме рис. 1, *а*. Зональность таких мини-колонок, уместающихся в одном образце, часто отражает в миниатюре принципиальные особенности зонального строения значительно более мощных ореолов измененных пород вокруг рудных тел на месторождениях.

В I части книги (главы 1—7) изложена методика экспериментов и результаты моделирования почти всех главных типов окологрудного метасоматоза. Наиболее важному в практическом отношении кислотному метасоматозу в различных его проявлениях посвящены главы 2—5. Основные типы щелочного метасоматоза рассмотрены в главе 6. Результаты моделирования известкового и магнезиального биметасоматического скаринообразования представлены в главе 7.

Во II части книги полученные экспериментальные данные использованы для обсуждения общих проблем образования метасоматических пород. Выявленные закономерности образования экспериментальных колонок способствовали дальнейшему развитию теории метасоматической зональности, разработке численной макрокинетической модели зональности, адекватно описывающей экспериментальные результаты, что позволяет

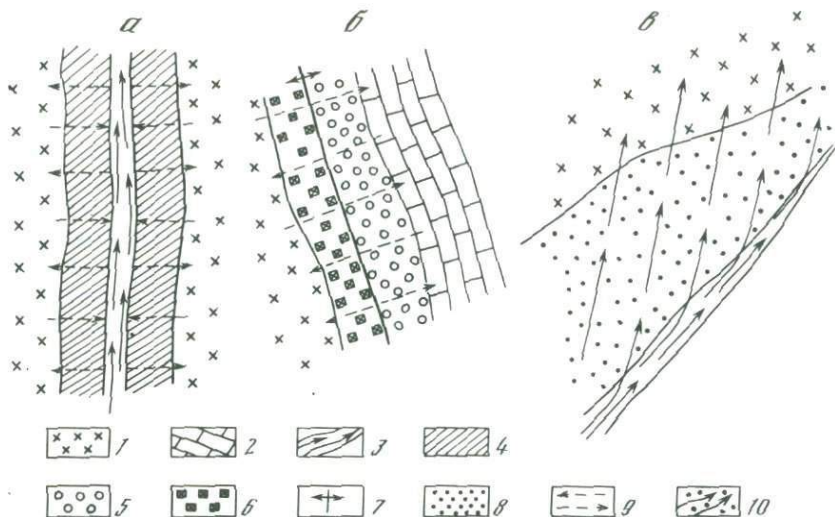


Рис. 1. Принципиальные схемы проявления метасоматоза в природе  
*а* – простой диффузионный метасоматоз; *б* – диффузионный биметасоматоз;  
*в* – инфильтрационный метасоматоз; 1, 2 – исходные породы: 1 – алюмосиликатная,  
 2 – карбонатная; 3 – трещина или зона повышенной проницаемости; 4–6, 8 – зоны:  
 4 – диффузионные метасоматические, 5 – экзоконтактовые биметасоматические,  
 6 – эндоконтактовые биметасоматические, 8 – инфильтрационные метасоматические;  
 7 – положение первоначального контакта исходных алюмосиликатной и карбонатной  
 пород; 9, 10 – направление: 9 – диффузионных потоков компонентов в неподвижных  
 поровых растворах, 10 – инфильтрационных потоков растворов

оптимистически оценивать перспективы применения модели к природным метасоматическим колонкам (глава 8).

В главе 9 экспериментально и теоретически рассматриваются проблемы диффузионного и инфильтрационного транспорта компонентов в горных породах, которые до сих пор были недостаточно исследованы применительно к метасоматическим процессам. Полученные новые данные по скорости диффузии в поровых растворах в гидротермальных условиях и обнаруженный ранее не известный эффект сильного увеличения проницаемости плотных нетрещиноватых пород в результате их разуплотнения при нагревании могут быть использованы в различных количественных моделях геологических процессов, включающих взаимодействие флюидов с горными породами.

В заключительной главе 10 предпринята попытка количественной оценки физико-химических условий образования основных типов околорудных метасоматических пород по данным экспериментального моделирования метасоматизма. В этой главе, как и во всей книге, отсутствует приложение экспериментальных результатов к какому-то определенному месторождению и делается акцент на их общее значение. При геологической интерпретации экспериментальных данных автору помогал личный опыт знакомства с околорудными изменениями на 75 месторождениях различных типов Урала, Северного Кавказа, Закавказья, Средней Азии, Казахстана, Украины, Карелии, Забайкалья, Камчатки, Курильских островов и Болгарии.

Большой объем экспериментов (около 1500 опытов), расчетов и теоретических исследований, положенных в основу книги, выполнен совместно с коллегами – сотрудниками лаборатории метасоматизма ИЭМ АН СССР В.Н. Балашовым, Ю.Б. Шаповаловым, Ф.М. Стояновской, Е.В. Рядчиковой, Ю.Б. Соболевой, С.В. Зоновым, а также сотрудниками других организаций – М.И. Лебедевой, В.Д. Евтеховым, О.К. Валеевым, А.Н. Перцевым. На протяжении всей работы, начиная с постановки задачи, в ней принимал непосредственное участие и оказывал всестороннюю поддержку В.А. Жариков. Многие результаты последовательно публиковались в статьях и двух монографиях в соавторстве с упомянутыми коллегами. Без их вклада выполнение этой работы было бы невозможным.

Технически эксперименты обеспечивали В.П. Абрамов, А.А. Будкин, В.И. Ткаченко, И.В. Булавко, В.В. Полианчик, Н.Р. Хальзова, Н.Д. Антонова. Химические анализы выполнены в лаборатории физических и химических методов ИЭМ АН СССР Л.Е. Постновой, Н.И. Чернавиной, Г.М. Ахмеджановой, Т.А. Десятовой под руководством В.И. Тихомировой, рентгеновские – Т.Н. Докиной, А.И. Голодной, Т.В. Ушаковской и др. Анализы на микронзонде за небольшим исключением выполнены автором при техническом обеспечении И.М. Романенко, Г.А. Мищенко, К.В. Вана, В.С. Воронова. В оформлении рукописи большую помощь оказали Н.Д. Антонова и С.В. Зонов.

По различным вопросам, связанным с проведением экспериментов, расчетов, полевых работ и аналитических определений, автор пользовался любезным содействием Ю.В. Алехина, О.Н. Беляевской, В.С. Балицкого, В.Г. Боголепова, И. Велинова, Н.Г. Зиновьевой, В.Н. Зырянова, И.П. Иванова, М. Каназирски, М.Ю. Коротаева, А. Кунова, И.В. Лапутиной, Г.Н. Назьмовой, Б.И. Омеляненко, Н.В. Перцова, К.В. Подлеского, В.А. Покровского, И.Т. Расс, В.И. Старостина, Ю.С. Шалаева и др. Всем коллегам, способствовавшим выполнению работы, автор, пользуясь случаем, выражает глубокую благодарность.

Условия и результаты опытов приведены в Приложении. При ссылках в тексте на Приложение слово "Таблица" пишется с большой буквы и используется нумерация римскими цифрами для отличия от таблиц, расположенных в тексте. Фотографии, помещенные на вклейке, обозначаются как "фиг." с порядковыми номерами в отличие от находящихся в тексте рисунков, имеющих собственную нумерацию.

## УСЛОВНЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ

<i>Aam</i> – щелочной (натриевый) амфибол	<i>An</i> – анортит
<i>Ab</i> – альбит	<i>Anc</i> – анальцит
<i>Act</i> – актинолит	<i>And</i> – андалузит
<i>Adr</i> – андрадит	<i>Anh</i> – ангидрит
<i>Aeg</i> – эгирин	<i>Ank</i> – анкерит
<i>Ak</i> – акерманит	<i>Apt</i> – апатит
<i>Am</i> – амфибол ряда роговой обманки и актинолита	<i>Atg</i> – антигорит
	<i>Ath</i> – антофиллит
	<i>Bch</i> – бичулит

<i>Bi</i>	— биотит	<i>Mar</i>	— маргарит
<i>Brc</i>	— брусит	<i>Mel</i>	— мелилит
<i>Brn</i>	— брейнерит	<i>Mer</i>	— мервинит
<i>Can</i>	— канкринит	<i>Mgs</i>	— магnezит
<i>Cc</i>	— кальцит	<i>Mnt</i>	— монтмориллонит
<i>Chi</i>	— хиолит	<i>Ms</i>	— мусковит
<i>Chl</i>	— хлорит	<i>Mt</i>	— магнетит
<i>Cor</i>	— корунд	<i>Mtc</i>	— монтичеллит
<i>Cpx</i>	— клинопироксен ряда диопсид—геденберgit, эгирин—диопсид—геденберgit, фассайт	<i>Mul</i>	— муллит
<i>Crb</i>	— кристобалит	<i>Nar</i>	— нарсарсуцит
<i>Crd</i>	— кордиерит	<i>Ne</i>	— нефелин
<i>Cry</i>	— криолит	<i>Ol</i>	— оливин
<i>Cum</i>	— куммингтонит	<i>Per</i>	— периклаз
<i>Czo</i>	— клиноцоизит	<i>Pg</i>	— парагонит
<i>Di</i>	— диопсид	<i>Phl</i>	— флогопит
<i>Dol</i>	— доломит	<i>Pl</i>	— плагиоклаз
<i>Dsp</i>	— диаспор	<i>Prl</i>	— пиррофиллит
<i>Elp</i>	— эльпасолит	<i>Prn</i>	— пренит
<i>Ens</i>	— энстатит	<i>Pw</i>	— повеллит
<i>Ep</i>	— эпидот	<i>Py</i>	— пирит
<i>Fa</i>	— фаялит	<i>Q</i>	— кварц
<i>Fe-Bi</i>	— тетраферрибиотит	<i>Ra</i>	— ранкинит
<i>Fl</i>	— флюорит	<i>Rch</i>	— рихтерит
<i>Fll</i>	— флюеллит	<i>Rib</i>	— рибекит
<i>Fo</i>	— форстерит	<i>Ser</i>	— серицит
<i>Gel</i>	— геленит	<i>Sid</i>	— сидерит
<i>Cr</i>	— гранат ряда гроссуляр—андрадит	<i>Sod</i>	— содалит
<i>Crs</i>	— гроссуляр	<i>Spl</i>	— шпинель
<i>Gru</i>	— грюнерит	<i>Sph</i>	— сфен
<i>Hds</i>	— гидральсит	<i>Spr</i>	— спуррит
<i>Hed</i>	— геденберgit	<i>Strp</i>	— серпентин
<i>Hm</i>	— гематит	<i>Til</i>	— тилеит
<i>Hmc</i>	— гидрослюды	<i>Tlc</i>	— тальк
<i>Hrt</i>	— гиератит	<i>Tr</i>	— тремолит
<i>Ilm</i>	— ильменит	<i>Tu</i>	— турмалин
<i>Kl</i>	— каолинит	<i>Tz</i>	— топаз
<i>Kls</i>	— кальсилит	<i>Wo</i>	— волластонит
<i>Ksp</i>	— калиевый полевой шпат (микроклин, ортоклаз, санидин)	<i>x-And</i>	— х-андалузит
		<i>Zo</i>	— цоизит и клиноцоизит
		<i>Zrc</i>	— циркон
		<i>П</i>	— пустота

## Часть I

# ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ОКОЛУРУДНОГО МЕТАСОМАТИЗМА

## ГЛАВА I

### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ МЕТАСОМАТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

Все эксперименты по диффузионному и инфильтрационному метасоматозу выполнены с помощью разработанной методики прямого моделирования метасоматической зональности [41–60]. Употребляя термин "прямое моделирование", мы подразумеваем экспериментальное воспроизведение достаточно сложного процесса в условиях, по возможности максимально приближенных к тем, в которых он происходит в природе. Как и в природных условиях, экспериментальная колонка образуется в результате химического взаимодействия породы с неравновесным раствором и обычно представляет собой серию более или менее отчетливо разграниченных метасоматических зон, отражающих последовательное приспособление составов породы и раствора друг к другу.

### ИСХОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ И УСЛОВИЯ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

В качестве исходных материалов в экспериментах использовали реальные горные породы, реже минералы, их смеси или химические реактивы. Образцы горных пород взяты из известных горнорудных районов и в этом отношении являются типичными представителями рудовмещающих пород, т.е. именно тех пород, по которым образуются околорудные метасоматиты. Естественно, отбирали наиболее свежие образцы вдали от зон изменений, однородные по составу. В табл. 1 приведен химический состав горных пород, минералов, их смесей и указаны места взятия образцов. Определение химического состава проводилось классическими методами силикатного анализа.

В табл. 2 представлен минеральный состав некоторых пород, использовавшихся в экспериментах. Химический состав минералов определен на микрозонде, результаты этих анализов приведены к 100% с учетом нормативного содержания неанализировавшихся  $H_2O$  и  $CO_2$ . Количественные соотношения минералов в породах рассчитаны по данным химических составов пород и минералов с контролем по петрографическим шлифам и рентгенофазовым анализам. Для биотитового гранита, гранодиорита и кварцевого диорита выполнены статистические подсчеты зерен на интегра-

Таблица 1

Химический состав (в мас.%) горных пород и минералов, использовавшихся в экспериментах по моделированию метасоматических процессов

№ п/п	№ обр.	Порода, минерал	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
1	з-32/82	Лейкоократовый гранит	76,87	0,30	12,56	0,38
2	з-11/69	Биотитовый гранит	71,06	Не ан.	14,59	0,30
3	з-12/69	Альбит	68,85	Не обн.	18,25	0,05
4	з-13/69	Микроклин	67,40	„	17,30	Не обн.
5	з-50/77	Биотитовый гранит	72,80	0,35	12,31	2,54
6	з-59/68	Гранодиорит	65,56	0,72	15,52	—
7	840/Д-66	Кварцевый диорит	57,58	0,40	17,47	2,46
8	М-60/84	Латит	61,3	0,8	16,5	—
9	Пр-2/67	Перидотит	43,15	0,18	4,19	2,67
10	П-1/80	Серпентинит	36,9	0,1	1,5	1,8
11	Е-56	Биотитовый гранит	72,91	Не ан.	15,03	0,60
12	Е-9	Рибекитовый гранит	73,60	Не ан.	13,54	1,08
13	Ж-270	Кварц-биотитовый сланец	60,68	0,69	17,68	0,12
14	Б-1	Биотит	37,24	3,36	13,31	5,84
15	Смесь	Кварц + биотит (1:2)	59,9	2,2	8,5	3,7
16	Е-1	<i>Ht-Mt</i> кварцит	41,90	0,02	Сл.	43,20
17	Е-2	<i>Mt</i> -кварцит	42,19	0,03	0,03	40,37
18	Е-3	<i>Cum-Mt</i> кварцит	41,33	0,04	0,72	30,78
19	Е-4	<i>Mt-Cum</i> кварцит	45,74	0,08	1,11	21,63
20	з-60/68	Известняк (мрамор)	Не обн.	Не обн.	Не обн.	0,02
21	Фр-1	Доломит	1,28	„	0,01	0,08
22	з-47/68	<i>Cc-Brc</i> мрамор	2,11	„	0,31	0,31
23	Смесь	Кальцит + брусит (1:1)	0,0	0,0	0,0	0,01

Место взятия образца: 1 — Центральный Казахстан, Акчатау; 2—4 — Алтай, Калба, Белая Гора; 5 — Украина, Новоукраинский массив; 6 — Средняя Азия, Майхура; 7 — Северный Казахстан, Джеламбет; 8 — Болгария, Маджарово; 9 — Полярный Урал; 10 — Полярный Урал и гора Карабаш (смесь); 11, 12 — Центральный Казахстан, массив Керегетас; 13 — Украина, Желтая Речка; 14 — Урал, Вишневые Горы;

пионном столике, которые хорошо согласуются с расчетом по химическому составу.

Растворы для экспериментов готовили на дистиллированной воде из химических реактивов марок "хч" и "осч", а также из стандартных фиксаналов. Состав раствора в каждом случае определялся конкретной спецификой моделируемого процесса и в целом был весьма разнообразным. Использовали кислые и близнейтральные хлоридные, фторидные, борные, серосодержащие, углекислые растворы солей породообразующих компонентов (Na, K, Ca, Mg, Fe, Al) и соответствующих кислот (HCl, HF, H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>,

FeO	MnO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O + + п.п.ц.	CO <sub>2</sub>	Сумма
—	He ан.	0,10	0,50	3,80	4,98	0,31	He ан.	99,80
1,75	0,05	1,20	1,74	4,14	4,27	0,81	„	99,90
He обн.	He обн.	0,27	0,95	11,10	0,34	0,21	„	100,02
„	„	0,22	0,63	2,02	12,60	0,26	„	100,43
—	0,16	0,46	1,81	3,38	5,12	1,22	„	100,25
3,64	He ан.	2,19	3,98	3,76	3,48	1,15	„	100,00
4,13	0,12	3,64	6,36	3,56	1,14	1,43	0,70	98,99
4,1	0,1	1,5	4,4	3,2	5,6	1,3	1,0	99,8
4,05	0,11	31,27	9,25	0,12	0,05	4,03	He ан.	99,07
3,6	0,1	45,8	He обн.	He обн.	He обн.	10,0	„	100,0
1,63	0,04	0,10	0,92	4,26	3,48	0,48	„	99,45
1,59	0,04	0,34	0,55	4,79	4,04	0,40	He ан.	99,97
4,92	He ан.	3,06	0,54	0,53	6,54	4,16	0,38	99,30
13,42	0,98	12,91	0,09	0,43	9,65	F = 1,67	He ан.	98,90
						H <sub>2</sub> O—не ан.		
8,6	0,6	8,3	0,1	0,3	6,2	F = 1,1	„	99,5
						H <sub>2</sub> O—не ан.		
13,96	0,04	0,31	0,11	Сл.	Сл.	0,16	0,09	99,79
16,92	0,03	0,40	0,10	„	„	0,17	0,08	100,32
20,31	0,08	2,76	1,13	0,16	0,13	0,80	1,49	99,73
21,81	0,08	5,17	1,22	0,19	0,28	1,22	1,30	99,83
He обн.	He ан.	He обн.	56,00	0,07	0,04	He обн.	44,00	100,13
0,33	„	20,93	29,25	0,50	0,10	He ан.	47,30	99,78
—	„	21,37	36,53	0,13	0,08	10,93	28,70	100,47
0,0	—	25,40	35,40	0,04	0,03	11,40	27,80	100,08

16–19 – Украина, Кривой Рог; 20 – Средняя Азия, р. Варзоб; 21 – оз. Байкал; 22 – Средняя Азия. Кургашикан. Анализы выполнены в химических лабораториях ИЭМ АН СССР (1–6, 8, 11, 12, 14, 20–22); МГУ (7, 10); ИГЕМ АН СССР (9); ВИМС (13) и СевГОК, Кривой Рог (16–19).

H<sub>2</sub>S, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>), а также щелочные растворы гидроокисей, карбонатов и силикатов натрия и калия. Во многих опытах основу раствора составляли NaCl или KCl как преобладающие компоненты природных флюидов, которые подкисляли HCl или подщелачивали NaOH до получения необходимого значения pH. Концентрацию растворов изменяли в широких пределах – от 10<sup>-5</sup> до 5,0 моль/кг H<sub>2</sub>O, но чаще использовали концентрации от 10<sup>-3</sup> до 1,0 м.

Исследованный температурный диапазон соответствовал главным образом средне- и высокотемпературным метасоматическим процессам (300–

Таблица 2

Химический состав (в мас.%) и количественные соотношения минералов исходных горных пород

Горная порода	Минерал	об. %	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Лейкократовый гранит, обр. з-32/82 $\Sigma(Ilm, Mt, Ms, Ft) = 1,0\%$	Кварц	— 35,0	100,0	0,0	0,0
	Плагиоклаз	— 34,0	65,9	0,0	20,8
	Микроклин	— 29,0	65,0	0,0	17,4
	Биотит	— 1,0	41,8	1,6	16,5
Биотитовый гранит, обр. з-11/69 $\Sigma(Apt, Zrc, Ilm, Ms) = 1,0\%$	Кварц	— 25,0	100,0	0,0	0,0
	Плагиоклаз	— 45,5	63,6	0,0	22,8
	Микроклин	— 19,0	64,8	0,0	18,3
	Биотит	— 9,5	37,4	2,0	17,5
Гранодиорит, обр. з-59/68 $\Sigma(Chl, Zo, Ms, Apt, Sph) < 1,0\%$	Кварц	— 23,5	100,0	0,0	0,0
	Плагиоклаз	— 45,5	62,09	0,0	21,14
	Микроклин	— 14,5	64,93	0,0	18,95
	Биотит	— 10,0	37,77	2,36	15,91
Кварцевый диорит, обр. 840/Д-66 $\Sigma(Mt, Sph, Apt, Cc) = 2,0\%$	Амфибол	— 5,5	52,10	0,34	4,14
	Кварц	— 15,0	100,0	0,0	0,0
	Плагиоклаз	— 55,0	58,3	0,0	26,8
	Роговая обманка	— 15,0	49,3	0,7	5,9
	Биотит	— 9,5	38,5	2,3	14,7
	Хлорит	— 3,0	28,8	0,4	16,9
Латит, обр. М-60/84 $\Sigma(Cc + Chl + Ilm + Apt) = 4,5\%$	Мусковит	— 0,5	44,9	0,0	39,0
	Плагиоклаз	— 28,7	55,6	0,0	27,3
	Альбит	— 20,2	66,4	0,0	20,5
	Санидин	— 37,4	65,1	0,0	17,4
	Биотит	— 6,0	35,6	4,2	15,6
Серпентинит, обр. П-1/80 $\Sigma(Mt, Spl) = 2,0\%$	Магнетит	— 3,2	0,6	9,2	3,1
	Серпентин	— 60,0	40,6	0,1	2,5
	Оливин	— 31,0	40,5	0,1	0,0
	Брусит	— 7,0	0,0	0,0	0,0

600 °С). Меньшее количество опытов проведено при более низких (200–300 °С) или более высоких (600–900 °С) температурах. Основной объем экспериментов выполнен при давлении 1,0 кбар. Выбор этой величины определялся, с одной стороны, ее достаточной типичностью для процессов гидротермального минералообразования [96, 133, 231], а с другой — хорошей экспериментальной и термодинамической изученностью минеральных равновесий и состояния растворов в этих условиях.

Как известно, метасоматические реакции за немногим исключением сильнее зависят от температуры, кислотности растворов и активности компонентов, чем от давления, поэтому влиянию давления мы уделяли меньше внимания, хотя в целом диапазон давлений был достаточно широк — от 0,2 до 5,0 кбар.

FeO (общ.)	MnO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O	Сумма
0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	100,0
0,2	0,0	0,0	2,2	10,7	0,2	0,0	100,0
0,6	0,0	0,0	0,0	0,2	16,8	0,0	100,0
15,9	1,2	8,6	0,0	0,0	10,4	4,00	100,0
0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	100,0
0,0	0,0	0,0	3,9	9,5	0,2	0,0	100,0
0,0	0,00	0,00	0,1	0,5	16,3	0,0	100,0
18,1	0,4	11,1	0,1	0,1	9,3	4,00	100,0
0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	100,0
0,0	0,0	0,0	5,88	7,77	0,12	0,0	100,0
0,0	0,0	0,0	0,10	0,44	15,59	0,0	100,0
19,15	0,20	11,54	0,06	0,0	9,01	4,00	100,0
14,58	0,38	14,38	11,46	0,28	0,34	2,00	100,0
0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	100,0
0,5	0,1	0,0	7,4	6,3	0,6	0,0	100,0
13,6	0,3	15,6	10,6	1,6	0,4	2,0	100,0
20,7	0,3	10,9	0,1	0,0	8,5	4,0	100,0
20,5	0,2	19,4	0,2	0,1	0,5	13,0	100,0
0,3	He ан.	1,3	He ан.	He ан.	10,0	4,5	100,0
0,0	0,0	0,0	10,9	5,9	0,3	0,0	100,0
0,2	0,1	0,0	1,2	11,4	0,2	0,0	100,0
0,4	0,1	0,0	0,2	0,5	16,3	0,0	100,0
13,6	0,1	19,0	0,2	0,4	7,3	4,0	100,0
80,6	0,2	0,0	0,1	0,2	0,0	0,0	94,0
2,9	0,1	40,8	0,0	0,0	0,0	13,0	100,0
8,8	0,1	50,2	0,1	0,1	0,1	0,0	100,0
0,0	0,0	69,0	0,0	0,0	0,0	31,0	100,0

5219

#### АППАРАТУРА И ТЕХНИКА ЭКСПЕРИМЕНТОВ

**Диффузионный метасоматоз.** В основном эксперименты посвящены моделированию диффузионной метасоматической зональности, что прежде всего обусловлено простотой и высокой эффективностью диффузионной методики, не требующей ни специальной громоздкой аппаратуры, ни непрерывного контроля за проведением опыта. Здесь сама природа явления диффузии приходит на помощь экспериментатору. Согласно первому закону Фика, диффузионный поток компонента  $J_i$  пропорционален коэффициенту диффузии  $D_i$  и градиенту концентрации

$$J_i = -D_i(dC_i/dx).$$

Следовательно, в эксперименте достаточно создать градиент концентрации

в поровом растворе горной породы, а дальше процесс развивается самопроизвольно до тех пор, пока градиент не исчезнет в результате диффузионного выравнивания.

Принципиальной особенностью методики являлось использование в качестве источника (и стока) компонентов большого объема воздействующего на породу раствора. Соотношение внешний раствор/порода составляло в наших экспериментах от 50 до 100 по массе при соотношении поровый раствор/порода от 0,05 до 0,1, т.е. в 1000 раз меньшем. Таким образом, моделировалась открытая система с вполне подвижными компонентами (ВПК), по Д.С. Коржинскому [72, 78]. Активность ВПК не зависела от реакций в породе, а подобно  $T$  и  $P$  задавалась извне, как это характерно для природных метасоматических процессов.

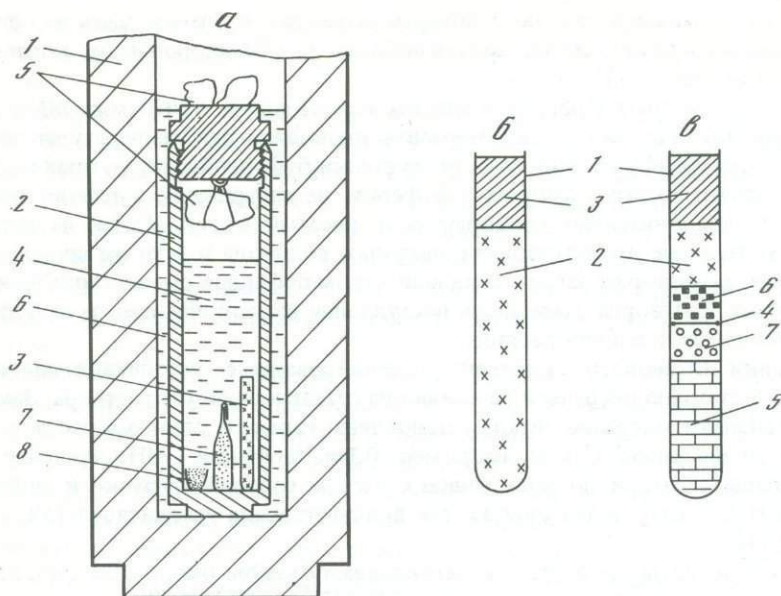
Вторая существенная особенность методики состояла в использовании для экспериментов тонкоизмельченных горных пород ( $\leq 0,07$  мм) с целью повышения интенсивности и равномерности метасоматического преобразования.

По-видимому, впервые измельченные породы использовали для моделирования диффузионной метасоматической зональности Н.И. Хитаров и др. в 1962 г. [135]. Ими изучалось контактовое взаимодействие измельченного мрамора и гранита при высоких параметрах ( $P$  до 3,0 кбар,  $T$  до 1200 °С) в условиях плавления гранита, а иногда и мрамора. Опыты проводили в алундовых пробирках при небольшой выдержке (2,5 ч) с закалкой под давлением. В 1963 г. Х. Винклером и В. Йоханнесом [259] рассмотрено контактовое взаимодействие прессованных порошков гранита и доломита в запаянной золотой трубке в термоградиентных условиях ( $P = 2,0$  кбар,  $T = 550-600$  °С). Результаты серии автоклавных экспериментов по моделированию аргиллизации в гидротермальных условиях ( $T = 280$  °С,  $P = 65$  кг/см<sup>2</sup>) с использованием открытых фторопластовых пробирок, заполненных измельченным гранитом, были опубликованы в 1967 г. Ю.В. Казизыным с сотрудниками [67].

Перечисленные эпизодические эксперименты непосредственно предшествовали нашим работам по моделированию метасоматизма, начатым в 1967 г. и продолжающимся до настоящего времени [41–61 и др.]. По мере развития исследований методика совершенствовалась, но ее принципиальные особенности сохранялись. Каждую порцию породы истирали до полного прохождения через сито 0,07 мм во избежание предпочтительного обогащения более легко измельчающимися минералами. Таким образом, исходный материал представлял собой тонкий порошок с частицами различных размеров — от 0,001 до 0,07 мм.

Измельченные породы, смоченные дистиллированной водой, плотно набивали в золотые или платиновые пробирки диаметром 5 и длиной 50 мм, имеющие внутренний объем 0,8 см<sup>3</sup> и толщину стенок 0,2 или 0,1 мм. Пористость уплотненного в пробирке порошка составляла от 28 до 40% при набивке вручную и около 20% при уплотнении с помощью школьного пресса.

При моделировании простого диффузионного метасоматоза пробирку полностью заполняли одной породой. В экспериментах по биметасоматозу нижнюю часть пробирки заполняли одной породой (например, карбонатной), а верхнюю — другой (алюмосиликатной). Контакт между двумя



Р и с. 2. Схема автоклавного эксперимента по моделированию диффузионного метасоматоза

*a* — снаряжение автоклава перед опытом: 1 — корпус автоклава; 2 — герметичный вкладыш из титанового сплава; 3 — открытая золотая или платиновая пробирка с уплотненным порошком исходной горной породы; 4 — исходный внешний раствор; 5 — твердая углекислота; 6 — дистиллированная вода; 7 — ампула с кислородным буфером; 8 — открытый платиновый контейнер с измельченным кварцем или другими твердыми веществами; *б, в* — пробирка после опыта по моделированию: *б* — простого диффузионного метасоматоза, *в* — диффузионного биметасоматоза: 1 — пробирка; 2 — неизменная исходная алюмосиликатная порода; 3 — колонка диффузионных метасоматических зон у открытого конца пробирки; 4 — платиновое кольцо, маркирующее контакт; 5 — неизменная исходная карбонатная порода; 6, 7 — биметасоматические зоны: 6 — эндоконтактные, 7 — экзоконтактные

породами, находившийся на половине высоты пробирки (25 мм), маркировали кольцеобразной меткой из тонкой платиновой проволоки (0,1 мм).

Пробирку с измельченной породой помещали вертикально в герметичный автоклавный вкладыш из коррозионностойкого титанового сплава ВТ-8 объемом 150 см<sup>3</sup>, куда заливали воздействующий раствор, при необходимости вводили кислородные и другие буферы, измельченный кварц с целью насыщения раствора кремнеземом, добавляли твердую углекислоту, дозируя по весу, элементарную серу или другие компоненты в зависимости от условий опытов (рис. 2, *a*).

В процессе опыта раствор взаимодействовал с породой диффузионным путем через открытое отверстие пробирки. Во встречном направлении происходил диффузионный вынос компонентов породы. После опыта на месте однородной породы возникала колонка метасоматических зон, сильно преобразованных у верхнего конца пробирки и приближающихся по составу к исходной породе на глубине (см. рис. 2, *б*). В биметасоматических экспериментах порода у открытого конца пробирки также

претерпевала изменения, но основным объектом изучения здесь являлись биметасоматические зоны, развивавшиеся в обе стороны от контакта пород (см. рис. 2, в).

Из кислородных буферов в опытах использовали  $NNO$ , реже  $IM$  и  $NM$  буферы. Так как многие эксперименты проводили при температурах ниже  $500^\circ C$ , где диффузия водорода через стенки буферной ампулы происходит недостаточно быстро, ампулы с буфером не заваривали, а плотно зажимали и дополнительно подворачивали зажатый конец. Такая частичная герметизация не препятствовала миграции водорода и в то же время предохраняла раствор от загрязнения веществом буферной смеси. Лишь в сильноокислых растворах отмечалось поступление никеля или железа из буферной ампулы во внешний раствор.

Стенки титанового вкладыша, пассивированные устойчивой пленкой  $TiO_2$ , достаточно инертны и не влияли на состав и свойства раствора. Заметные признаки миграции титана установлены только в опытах с растворами высокой щелочности, как, например,  $0,1M$   $NaOH$  или  $KOH$ . Давление во вкладыше задавали по заполнению с учетом солевой нагрузки и свойств смеси  $H_2O + CO_2$  в тех опытах, где присутствовала углекислота [58, 123, 131, 144].

Эксперименты проводили в автоклавах объемом около  $300\text{ см}^3$ , изготовленных из жаропрочных сплавов ЭИ-437Б и ЭП-199. Давление в автоклаве, равное давлению внутри вкладыша, создавали дистиллированной водой или смесью  $H_2O + CO_2$  с таким же соотношением, что и во вкладыше. Максимальную погрешность определения давления при  $P = 1,0$  кбар можно оценить в  $\pm 0,1$  кбар, по-видимому, чаще ошибка не превышала  $\pm 0,05$  кбар — величины  $\Delta P$ , которую выдерживает герметизированный титановый вкладыш.

Автоклавы помещали в вертикальные печи сопротивления, конструкция которых и большая масса металла автоклава обеспечивали безградиентные условия. Точность задания и контроля температуры составляла  $\pm 5^\circ C$ . Измерительную термопару вводили в канал, просверленный в теле обтюлятора автоклава на глубину 15 см. Использовали регуляторы температуры типа TUR-01-T4 (ГДР) и регистрирующий потенциометр КСП-4 с записью на ленте самописца. Продолжительность опытов от нескольких часов до 4 мес, стандартная продолжительность — 2 нед (336 ч). Закалку проводили непосредственно в печи проточной водой в течение 30 мин.

В зависимости от конкретных задач и специфики условий в отдельных сериях экспериментов применяли различные варианты методики. Например, высокотемпературные эксперименты по моделированию скарнообразования проводили в экзоклавных гидротермальных установках (УВД-10000) и в газовых бомбах по двухампульной методике. Контакт двух пород находился во внутренней открытой ампуле ( $l = 25$  мм,  $d = 3$  мм), погруженной вместе с заливавшимся раствором во внешнюю платиновую ампулу ( $l = 60$  мм,  $d = 8$  мм), которую заваривали. Продолжительность этих опытов (при  $T$  до  $850^\circ C$ ,  $P$  до 5 кбар) составляла от 66 до 166 ч, длительность закалки от 2–3 до 10 мин.

Из-за нестойкости титанового сплава во фторидных растворах в этих случаях использовали автоклавные вкладыши малого размера, футерованные золотом или платиной. Размеры пробы с породой при этом

также уменьшали ( $l = 25$  мм,  $d = 5$  мм). Некоторые опыты с фторидными растворами проводили во вкладышах большого объема из нержавеющей стали.

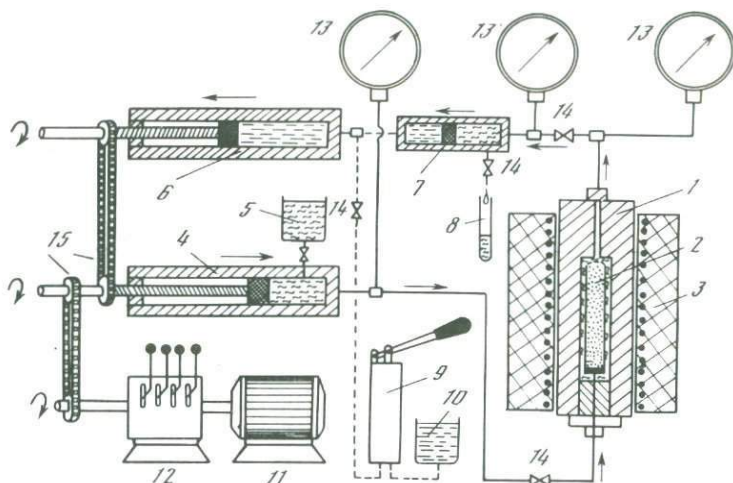
Наряду с более обычным введением в раствор углекислоты в виде "сухого льда" в некоторых опытах использовали шавелевую кислоту, разлагающуюся при нагревании с выделением  $\text{CO}_2$ . Для насыщения раствора кремнеземом вместо кварца иногда добавляли аморфный  $\text{SiO}_2$ . В нескольких опытах по кислотному выщелачиванию (серия М) кварц помещали не только на дно вкладыша, но и непосредственно перед породой в виде слоя толщиной 5 мм в самой верхней части пробирки. В дальнейшем мы будем специально отмечать изменения в методике экспериментов.

Применение метода большого объема внешнего раствора в автоклавном варианте не всегда обеспечивало постоянство концентрации привносимых компонентов в источнике. О достаточном постоянстве можно говорить только при использовании растворов с концентрацией порядка  $10^{-2}$  моль/кг  $\text{H}_2\text{O}$  и выше. Это особенно хорошо чувствуется по измерениям рН растворов, систематически проводившимся до и после опытов. Значения рН сохранялись после опыта на прежнем уровне только в сильно-кислых ( $\text{pH} \leq 2$ ) и сильнощелочных ( $\text{pH} \geq 12$ ) растворах, а во всей промежуточной области претерпевали значительные изменения, достигавшие 2–3 и более ед.

Уровень концентрации во внешнем растворе компонентов, поступающих из породы, только в грубом приближении можно считать нулевым. В течение эксперимента он постепенно повышался от 0 до  $10^{-4}$ – $10^{-3}$ , а для щелочных металлов мог достигать  $5 \cdot 10^{-3}$  *m* (установлено по результатам анализа растворов после опытов). Таким образом, граничные условия в отношении состава воздействующего раствора на протяжении опыта не оставались строго постоянными, что следует иметь в виду особенно при интерпретировании результатов длительных экспериментов.

**Инфильтрационный метасоматоз.** Моделирование инфильтрационного метасоматоза требует значительно более сложной аппаратуры и периодического контроля за проведением эксперимента. Описанные в литературе проточные (циркуляционные) установки характеризуются большим разнообразием конструкций и используются в основном для изучения кинетики взаимодействия твердых фаз с движущимся раствором [61, 215, 225]. Основной акцент при этом делается на анализ последовательных проб раствора, в меньшей мере изучаются преобразования твердых фаз. Как правило, протекание раствора через поровое пространство сплошной среды или мимо помещенных в реакторе кусочков пород и минералов происходит слишком быстро и система далека от условий локального равновесия.

Впервые в гидротермальных условиях инфильтрационная метасоматическая колонка была получена И.П. Ивановым в 1962 г. [61] при щелочном натриевом метасоматозе кварц-биотитовых сланцев. Им использовался "проточный экзоклав" с подачей раствора от механического пресса и выпускным клапаном ручной регулировки. Пресс в комбинации с электроконтактным манометром мог поддерживать скорость потока в автоматическом режиме, но из-за нестабильной работы клапана продолжительность экспериментов составляла от 1 до 10 ч.



Р и с. 3. Инфильтрационная установка с автоматической подачей раствора с помощью винтового микропресса

1 — проточный реактор; 2 — пробирка из драгоценного металла с перфорированным дном, заполненная уплотненным порошком породы; 3 — электронагревательная печь; 4 — винтовой микропресс, подающий раствор; 5 — резервуар с раствором; 6 — принимающий микропресс с левой винтовой нарезкой; 7 — пробоотборник с поршнем-разделителем между прошедшим через образец раствором и дистиллированной водой; 8 — пробирка для отбора пробы; 9 — ручной насос для восстановления давления в микропрессе (6) и пробоотборнике (7) после отбора пробы; 10 — резервуар с дистиллированной водой; 11 — электродвигатель; 12 — многоступенчатый редуктор; 13 — манометры Бурдона; 14 — вентили высокого давления; 15 — зубчатая механическая передача

В.А. Жариковым и В.М. Шмоновым [34] выполнено моделирование инфильтрационных известковых экзоскарнов на проточной установке, позволяющей фильтровать раствор через массивные породы, уплотненные гидрообжимом в тонкостенных цилиндрических обоймах. При малом объемном потоке раствора ( $1,5-2,0 \text{ см}^3/\text{сут}$ ), обусловленном низкой проницаемостью образца, линейная скорость фильтрации из-за низкой пористости массивной породы составляла  $(2,4-3,2) \cdot 10^{-3} \text{ см/с}$ , что, как отмечают авторы, оказалось недостаточно для установления локального равновесия. Важным преимуществом установки является возможность ее длительной работы в автоматическом режиме (продолжительность опытов составляла от 15 до 22 сут).

Большая часть наших экспериментов проведена на специально созданной инфильтрационной установке УВДИ-2000-М, принципиальная схема которой изображена на рис. 3. Как и в диффузионных опытах, использовали порошки горных пород, уплотненные в пробирках из золота, платины или серебра длиной 50 мм и диаметром 5 мм (2). Открытый конец пробирки приваривали или механически подсоединяли к титановому капилляру, по которому подавался раствор. В дне пробирки прокалывали мелкие отверстия для сквозного потока через уплотненный порошок породы. Подача раствора осуществлялась с помощью винтового микропресса (4), поршень которого приводился в движение электродвигателем (11) через редуктор (12).

Благодаря многоступенчатой редукции поршень пресса при непрерывной работе двигателя перемещался с малой постоянной скоростью в течение эксперимента. Конструкция редуктора позволяла задавать дискретно четыре скорости движения поршня, из которых чаще использовали две — 0,05 и 0,5 см/ч, соответствующие объемному потоку 0,15 и 1,5 см<sup>3</sup>/ч. При пористости порошка породы в пробирке 30% первому режиму работы редуктора отвечала линейная скорость движения раствора через породу  $8 \cdot 10^{-4}$ , а второму —  $8 \cdot 10^{-3}$  см/с.

Из-за нестабильности работы мы отказались от клапана или выпускного вентиля на выходе раствора из образца и использовали принимающее устройство, представляющее собой второй микропресс (6), аналогичный первому, поршень которого синхронно отступал. Синхронная работа двух идентичных микропрессов обеспечивала постоянство давления при непрерывном протокте раствора через образец. Высокая проницаемость порошка породы практически не создавала градиента давления на образце. Установка может работать при давлении до 1,5 кбар и температуре до 600 °С в автоматическом режиме в течение 1–2 нед и более. Предусмотрены возможность периодического отбора проб раствора, прошедшего через образец (8), и многократная дозаправка системы свежими порциями раствора (5) при длительных экспериментах.

Несколько экспериментов выполнено на другой инфильтрационной установке — УВДИ-2000-Н [56]. Эту установку использовали в основном для изучения  $P$ – $T$  зависимости проницаемости горных пород, и ее конструкция приведена в главе 9 (см. рис. 96). В отличие от установки В.М. Шмонова [34], где скорость фильтрации определялась проницаемостью образца, в нашей установке имеется система независимого плавного регулирования непрерывного потока раствора в широком диапазоне скоростей — от  $2 \cdot 10^{-2}$  до 10 см<sup>3</sup>/ч. Это позволило использовать в экспериментах породы с высокой проницаемостью и даже проводить опыты на порошках горных пород.  $P$ – $T$  параметры работы установки до 1,5 кбар и до 600 °С, режим протока автоматический в течение 10 сут и более.

Главным недостатком обеих инфильтрационных установок пока остаются их невысокая надежность при непрерывной эксплуатации. Хотя в принципе установки могут работать автоматически длительное время, коэффициент их полезного действия по сравнению с диффузионными автоклавными экспериментами крайне невысок, а трудоемкость постановки и проведения экспериментов значительна.

## АНАЛИЗ РЕЗУЛЬТАТОВ

Объект исследования — метасоматическая колонка — требует специальных приемов изучения, обеспечивающих полную сохранность зональной структуры. Мы использовали предварительную пропитку органическими связывающими веществами: циакрином (C<sub>6</sub>H<sub>7</sub>NO<sub>2</sub>) или метилметакрилатом с добавлением 3% перекиси бензоила. Для более быстрой и надежной цементации разрез тонкой стенки пробирки обычно делали до пропитки остро заточенным инструментом (см. фиг. 2). Затем колонку помещали

в шашку из эпоксидной смолы, разрезали вдоль тонкой алмазной пилой, одну половину полировали для микрозонда, а вторую оставляли в качестве дубликата.

Наиболее информативным методом изучения экспериментальных метасоматических колоннок является локальный количественный анализ химического состава на микрозонде.

В тех случаях, когда не предполагалось изготовления препарата для микрозонда, колонку после опыта не цементировали, а устанавливали ненарушенной на предметный столик бинокулярного микроскопа в аккуратно вскрытой вдоль пробирке с развернутыми стенками. Колонку изучали под бинокулярным микроскопом, зарисовывали, при необходимости фотографировали. Вещество зон исследовали под поляризационным микроскопом в иммерсионных препаратах, что позволяло корректировать минеральный состав зон и уточнять положение границ между ними. Из каждой зоны обязательно отбирали пробы на фазовый рентгеновский анализ (около 25 мг). В биметасоматических колонках с мощностью приконтактных зон менее 1 мм иногда приходилось отбирать в одну пробу вещество нескольких соседних зон.

Дифрактограммы снимали методом порошка на аппаратах ДРОН-1 и УРС-50-ИМ (ранние опыты) с  $\text{CuK}\alpha$ -излучением и Ni-фильтром в интервале  $2\theta = 5-80^\circ$  со скоростью  $1^\circ/\text{мин}$  и записью интенсивности импульсов на ленте самописца. Для идентификации фаз использовали картотеку ASTM и другие справочные данные. При обычном многоминеральном составе метасоматических зон успешной расшифровке комплексных рентгенограмм способствовала предварительная микроскопическая идентификация минералов.

Оптическая микроскопия дает также необходимую информацию о структуре колонки, границах зон, морфологии кристаллов и минеральных агрегатов, реакционных соотношениях между минералами, механизме метасоматического замещения.

Анализ химического состава проводили на микрозонде MB-1 ("Сателбах"), с помощью полупроводникового Si(Li) энергодисперсионного спектрометра (ППД), позволяющего регистрировать одновременно весь спектр начиная с Na. Ускоряющее напряжение составляло 15 кВ, энергетическое разрешение на линии  $\text{K}\alpha\text{Mn}$  не превышало 170 эВ. Обычно одновременно анализировали восемь породообразующих элементов: Na, Mg, Al, Si, K, Ca, Ti, Fe. Иногда к ним добавляли Mn, P, Cl. Расчет содержаний окислов в мас.% вели в автоматическом режиме на ЭВМ по методу ZAF. Погрешность анализа на ППД  $\pm(1,0-5,0)$  отн.%, поэтому полученные значения содержаний округляли до десятых долей мас.%. Некоторая часть анализов выполнена с использованием кристалл-дифракционного спектрометра. Однако, несмотря на более высокую чувствительность последнего, одновременный анализ на ППД, помимо экспрессности, обладает важным качественным преимуществом — позволяет получать наиболее достоверные соотношения между одновременно анализируемыми элементами в одном и том же возбуждаемом объеме вещества без искажений, возможных при неоднородном составе за счет не вполне идентичной повторной установки зонда в той же точке.

Это преимущество особенно существенно для широко использовавше-

гося нами валового анализа состава зон колонок методом сканирования по профилям. Электронный зонд при этом оставался локальным и неподвижным, а образец под ним перемещали вращением одного из верньеров предметного столика с равномерной скоростью около 6 мм/мин в течение времени накопления спектра 100 или 70 с. Длина профилей, ориентированных перпендикулярно оси колонки, ограничивалась 2–3 мм, так как исключались пристеночные участки, где состав зон иногда испытывал искажение. За время накопления каждый профиль проходили туда и обратно 2–3 раза. Расстояние между профилями составляло от 5–10 мкм в наиболее узких зонах до 0,5–1,0 мм при мощности зон в несколько миллиметров. Число пересечений (профилей) по каждой зоне обычно составляло от 3 до 10.

Наряду с валовым анализом по профилям проводили обычное определение состава минералов в локальных точка. Этот вид анализа использовали более широко, для чего изготавливали дополнительные препараты из вещества отдельных зон колонок, валовой состав которых не изучали. В качестве эталонов использовали однородные природные минералы (кварц, альбит, санидин, голубой диопсид, оливин и др.).

По данным валового анализа методом сканирования по профилям удавалось оценить пористость метасоматических зон путем сравнения суммы окислов в анализе пористого агрегата с суммой в массивном эталоне, где это значение близко к 100% ввиду отсутствия или малости порового пространства. Отклонение от 100% примерно соответствует объемной доле пор. Контрольные определения пористости методом сканирования на специально изготовленных препаратах из уплотненных порошков исходных пород с известной пористостью, определенной весовым методом, обнаруживали хорошее соответствие.

Из других методов анализа применяли ИК-спектроскопию; в отдельных случаях рентгенометрическое определение параметров ячейки новообразованных фаз. До появления микрозонда валовой состав зон определяли с помощью обычного химического анализа (в микроаналитическом варианте). В дальнейшем химико-аналитические методы использовали для определения состава растворов после опытов и анализа исходных пород и минералов. Измерения рН растворов проводили систематически до и после опытов на приборе "Radelkis OP-205" в стеклянных микроячейках с точностью  $\pm 0,05$  ед. рН.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ КИСЛОТНОГО МЕТАСОМАТОЗА ПОД ДЕЙСТВИЕМ ХЛОРИДНЫХ РАСТВОРОВ

Термины "кислотное выщелачивание" [77], "кислотный метасоматоз", "водородный метасоматоз" [92, 188] используются в геологической литературе для наименования широко распространенных и весьма разнообразных околорудных гидротермальных изменений горных пород, сопровождающихся выносом основных компонентов и возрастанием общей кислотности породы. Конечным итогом наиболее интенсивно проявленного кислотного метасоматоза часто оказывается образование тыловых зон, сложенных только минералами кремнезема и глинозема или даже одним кварцем.

Д.С. Коржинский [77] впервые выделил процессы кислотного метасоматоза в генетически самостоятельную группу, связав универсальность их распространения в природе с универсальностью проявления в каждом послемагматическом цикле стадии кислотного состояния гидротермальных растворов.

В.А. Жариковым [30] выделяется 10 главных околорудных метасоматических формаций кислотного выщелачивания в связи с гранитоидным магматизмом: 1) кварц-полевошпатовые метасоматиты; 2) грейзены, 3) вторичные кварциты, 4) кварц-турмалиновые метасоматиты, 5) кварц-полевошпат-амфибол (хлорит)-эпидотовые метасоматиты, 6) пропилиты, 7) кварц-серицитовые метасоматиты, 8) гумбеиты, 9) березиты, 10) аргиллизиты. Последовательность перечисления формаций в общих чертах соответствует понижению температуры их образования.

Наиболее благоприятной геологической обстановкой для проявления высокотемпературного кислотного метасоматоза служат апикальные части и вообще приконтактовые области интрузивных и субвулканических тел гранитоидного состава. К типичным метасоматическим формациям, развивающимся в указанной ситуации, относятся грейзены, кварц-полевошпатовые метасоматиты и вторичные кварциты. К ним же принадлежат кислотные фации так называемых апогранитов, широко описанных в геологической литературе, но, по-видимому, объединяющих несколько самостоятельных формаций. Соответствующие метасоматические процессы, генетически тесно связанные с кислыми магмами и происходящие при активном участии летучих кислотных компонентов (Cl, F, B, S и др.), ранее именовались "пневматолитовыми". Д.С. Коржинский [77] предложил термин "приконтактовое выщелачивание", подчеркивая определяющую роль в повышении кислотной агрессивности флюидов контактовой поверхности интрузии, вблизи которой имеет место наиболее резкий температурный градиент.

Геологическая позиция остальных метасоматических формаций менее отчетливо контролируется контактами интрузивных тел. Кварц-турмалиновые метасоматиты, березиты, аргиллизиты, пропилиты, кварц-серицитовые метасоматиты и др. широко распространены на месторождениях самого различного типа, локализующихся как непосредственно в гранитоидных интрузивах, так и на удалении от них в комплексах вулканогенных, осадочных или метаморфических пород.

Однако при всем разнообразии проявлений кислотного метасоматоза в различной геологической обстановке можно выделить общую тенденцию преобладания на более ранних и высокотемпературных этапах кислотной стадии хлоридных, фторидных и борнокислых флюидов, а на более поздних — флюидов, относительно обогащенных углекислотой и серой. Наиболее характерным примером кислотного метасоматоза под действием флюидов первой группы являются грейзены, а второй — березиты. Остальные метасоматические формации кислотной стадии также могут быть распределены с большей или меньшей определенностью между этими двумя группами.

В химическом отношении процессы кислотного метасоматоза во многом определяются реакциями гидролиза — эквивалентного обмена катионов породы на ионы водорода, привносимые гидротермальным раствором. Так, например, реакция замещения калиевого полевого шпата агрегатом серицита и кварца под действием кислых растворов может быть записана следующим образом:



Калиевый  
полевой  
шпат

Мусковит

Кварц

Подобный механизм достаточно универсален, что дало основание Дж. Хемли и В. Джонсу [188] предложить термин "водородный метасоматоз", получивший распространение в зарубежной литературе, но почти не используемый у нас. Более предпочтительным представляется термин "кислотный метасоматоз", ясно характеризующий направленность процесса и в то же время не сводящий его исключительно к реакциям гидролиза.

Изложение результатов экспериментального моделирования кислотного метасоматоза удобно сделать в соответствии со спецификой состава воздействующего раствора, так как именно составом раствора во многом определяется тип формирующейся метасоматической колонки. По типам растворов все эксперименты могут быть разделены на четыре группы: 1) в хлоридных растворах; 2) во фторидных растворах; 3) в хлоридно-борнокислых растворах; 4) в хлоридных растворах, содержащих углекислоту и серу.

В Приложении (Таблицы I—IV) приведены условия и результаты экспериментов по моделированию кислотного метасоматоза отдельно для каждой из указанных выше групп растворов.

#### ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ЭКСПЕРИМЕНТОВ В ХЛОРИДНЫХ РАСТВОРАХ

Моделированию кислотного метасоматоза под действием хлоридных растворов уделялось наибольшее внимание, поскольку хлориды являются главными составляющими гидротермального флюида. Условия и результаты этих экспериментов помещены в Таблице I. Кислотность растворов задавалась соляной кислотой, концентрация которой изменялась в широких пределах — от  $10^{-5}$  до 1,0 моль/кг  $\text{H}_2\text{O}$ . Для насыщения раствора кремнеземом на дно вкладыша помещали в избытке (1,0 г) порошок кварца [Q] или аморфного кремнезема [ $\text{SiO}_2$ ]. Часть опытов проведена в ненасыщенных по  $\text{SiO}_2$  растворах. Активность щелочных металлов и кальция

регулировалась введением хорошо растворимых хлоридов соответствующих металлов. Почти все эксперименты проводили в герметичных вкладышах из коррозионностойкого титанового сплава объемом 150 см<sup>3</sup>. Исследованный температурный диапазон 300–600°С соответствует средне- и высокотемпературным метасоматическим процессам. Давление флюида, как правило, было равным 1,0 кбар. Для тех опытов, где давление отклонялось от этой величины, его значение указано в Таблице I. Обычная продолжительность опытов составляла 2 нед (336 ч). Для исследования динамики развития метасоматической зональности длительность некоторых экспериментов изменялась, что также указано в Таблицах.

Результаты экспериментов приведены в двух последних графах Таблицы I. Они включают перечень минералов тыловых зон и данные о формационной принадлежности каждой из полученных колонок. Первыми в составе минеральных ассоциаций указаны предполагаемые равновесные фазы, а в скобках помещены реликтовые минералы, частично сохранившиеся от замещения. Отнесение минералов к равновесным или реликтовым сделано главным образом по данным микроскопических наблюдений в иммерсионных препаратах (признаки растворения или кристаллизации, замещение одних минералов другими, разложение и т.п.).

Формационная принадлежность экспериментальных колонок определялась на основании сопоставления с классическими схемами природной метасоматической зональности [32, 40, 77, 100]. Приняты следующие основные обозначения формационных и фациальных типов колонок кислотного метасоматоза:

- QF* – кварц-полевошпатовые метасоматиты
- F* – полевошпатовые метасоматиты
- G* – грейзены
- QT* – кварц-турмалиновые метасоматиты
- T* – турмалиновые метасоматиты
- SQ* – вторичные кварциты
- QS* – кварц-серицитовые, кварц-серицит-хлоритовые метасоматиты
- P* – пропилиты
- Gu* – гумбеиты
- B* – березиты
- L* – листовениты
- TCa* – гальк-карбонатные метасоматиты
- A* – аргиллизиты

В приведенном перечне указаны все типы кислотных метасоматитов, которые были получены в экспериментах не только с хлоридными, но и с В-, F-, S- и CO<sub>2</sub>-содержащими растворами (Таблицы I–IV).

Некоторые экспериментальные колонки трудно отнести к каким-либо определенным формациям и фациям метасоматических пород. Мы индентифицировали эти метасоматиты по минеральным признакам: *PP* – плагиоклаз-пироксеновые; *PA* – плагиоклаз-амфиболовые; *Pg* – парагонитовые; *QC* – кварц-кордиеритовые; *TC* – турмалин-кордиеритовые. По минеральным парагенезисам эти образования близки к некоторым фациям метаморфических пород, хотя обладают метасоматической зональностью. Возможно, среди метасоматитов докембрийских метаморфических толщ им могут быть найдены природные аналоги [18, 40, 105].

## МИНЕРАЛЬНЫЙ СОСТАВ МЕТАСОМАТИЧЕСКИХ ЗОН

В минеральных парагенезисах метасоматических зон экспериментальных колонок, полученных в опытах с хлоридными растворами, принимают участие как новообразованные фазы, так и минералы исходных пород.

**Андалузит**  $\text{Al}_2\text{SiO}_5$  обнаруживается довольно редко и только в высоко-температурных и сильноокислых условиях (Таблица V, № 1, 2). Значительно чаще вместо андалузита в условиях высокой температуры и кислотности образуется метастабильная фаза — так называемый *x*-андалузит, отличающийся более высоким отношением  $\text{Al}/\text{Si}$  и присутствием воды.

Состав минерала близок к  $\text{SiO}_2 \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Содержание воды оценено по дефициту общей суммы. Присутствие воды в этой фазе (из оп. 230) подтверждено ИК-спектроскопией: в области валентных колебаний  $\text{H}_2\text{O}$  заметно выражена широкая полоса с максимумом при  $3230 \text{ см}^{-1}$  [140]. По оптическим свойствам и рентгеновским данным минерал аналогичен *x-And*, впервые подробно описанному С. Арамаки и Р.Роем [154], которые считали его полиморфной разновидностью андалузита. Главные линии на рентгенограмме (оп. Д-66): 5,62 (100), 3,97 (92), 3,34 (76), 2,800 (100), 2,577 (27), 2,226 (48), 2,178 (24), 1,554 (24). Она сильно отличается от рентгенограммы андалузита. Выделяющийся в виде тонкоиглочатых кристалликов *x-And* группируется в звездчатые, сферолитовые или решетчатые сростания. Отдельные иголки имеют размеры (1–4) × × (5–10) мкм. Угасание прямое, удлинение всегда положительное, показатели преломления близки к характерным для андалузита, а двупреломление в 1,5 раза выше:  $N_p = 1,622$ ,  $N_m = 1,640$ . В условиях высокой кислотности и дефицита  $\text{SiO}_2$  *x-And* замещает в тыловой зоне все минералы исходной породы, часто с сохранением контуров зерен.

Заметим, что, насколько можно судить по публикациям, все исследователи, изучавшие равновесия андалузита, получали в продуктах опытов *x-And* вместе с андалузитом или вместо него [58, 63, 102, 153, 239]. Поскольку оказалось, что состав *x-And* сильно отличается от андалузитового, условия стабильности андалузита нуждаются в уточнении. На близость состава *x-And* к водосодержащему муллиту впервые указали Г.Т. Остапенко и др. [102].

В некоторых опытах наблюдался еще один метастабильный силикат алюминия — гидральсит, состав которого, согласно Р. Рою и Е. Осборну [58],  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot 0,5\text{--}1,0 \text{ H}_2\text{O}$ .

**Пирофиллит**  $\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$  появляется в тыловых зонах вместо *x-And* в опытах с высокой кислотностью раствора, но более низкой температурой (400, 350 °С) и наблюдается в ассоциациях с *Q*, *Ms*, *Pg*, *Chl*. Пирофиллит образует полные пластинчатые псевдоморфозы по чешуям биотита и мелкочешуйчатые агрегаты по другим минералам. Наряду со стехиометрическими составами пирофиллита обнаруживаются составы, обогащенные и обедненные кремнеземом относительно глинозема. Избыток  $\text{SiO}_2$ , возможно, связан с субмикроскопическими вростками кварца (Таблица V, № 15–17). Дефицит кремнезема может быть объяснен нарушением стехиометрии в результате гетероэвалентного изоморфного замещения  $\text{Si}^{4+} + \text{O}^{2-} \rightarrow \text{Al}^{3+} + (\text{OH})^-$ , которое, по данным Ф. Розенберга [234], повышает термическую стабильность пирофиллита.

В наших экспериментах пиррофиллит, обогащенный глиноземом, образуется либо при воздействии кислых растворов, не насыщенных  $\text{SiO}_2$  (Таблица V, № 13, 14), либо при температурах выше стабильности обычного пиррофиллита (№ 18). Он имеет большие базальные расстояния на рентгенограмме.

**Каолинит**  $\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$  образуется по граниту и гранодиориту при  $T = 300^\circ\text{C}$  и воздействии не только сильноокислых (0,01–0,3 *m* HCl), но и умереннокислых растворов. Он хорошо диагностируется оптически и по рентгеновским данным (оп. Д-38): 7,13 (88), 4,45 (92), 4,34 (60), 4,16 (38), 3,57 (100), 2,55 (50), 2,493 (45), 2,337 (33), 2,280 (60), 1,657 (38), 1,487 (38). На микрозонде удалось проанализировать только агрегаты каолинита с кварцем и хлоритом. Имеется один анализ индивидуализированного выделения каолинита с хорошей стехиометрией из оп. 65 (Таблица V, № 24), однако здесь каолинит, по-видимому, кристаллизовался при залке, так как температура опыта была выше условий его стабильности.

**Мусковит**  $\text{KAl}_3\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$  является одним из наиболее обычных минералов экспериментальных колонок кислотного метасоматоза. В зависимости от условий экспериментов он может или присутствовать только в тыловых зонах, или развиваться также в средних и даже в передовых зонах совместно с полевыми шпатами. Наблюдаются агрегатные псевдоморфозы мусковита по полевым шпатам и биотиту. Мусковит, как правило, содержит фенгитовую составляющую, он имеет более высокое отношение  $\text{Si}/\text{Al}$ , обнаруживает вхождение  $\text{FeO}$  (0,3–1,7%),  $\text{MgO}$  (0,0–3,3%). Содержание  $\text{Na}_2\text{O}$  обычно находится в пределах 0,5–2,0%, устанавливается небольшая примесь  $\text{CaO}$  (0,1–0,4%) и  $\text{MnO}$  (0,0–0,2%). Почти всегда присутствует  $\text{TiO}_2$  (0,1–0,9%), особенно в мусковите, замещающем биотит.

**Парагонит**  $\text{NaAl}_3\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$  в отличие от мусковита встречается редко и только в тыловой или следующей за ней зоне. Он кристаллизуется в виде чешуек размером около 0,02 мм, агрегат которых замещает полевые шпаты и биотит. Под микроскопом чешуйки парагонита выделяются яркой интерференционной окраской, они чистые, хорошо индивидуализированные. Обычны совместные выделения парагонита с хлоритом, амфиболом, альбитом. Имеющиеся микрозондовые анализы парагонита и его сростаний с другими минералами (Таблица V, № 25–29) обнаруживают постоянное и существенное вхождение в него кальция вместо части натрия. В то же время содержание  $\text{SiO}_2$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  очень хорошо отвечает стехиометрии парагонита (№ 25, 26). Минерал имеет следующие главные линии на рентгенограмме (оп. Д-66): 9,57 (27), 4,80 (22), 4,39 (66), 4,391 (66), 3,197 (100), 2,531 (53), 2,414 (17), 2,370 (11), 2,100 (12), 1,918 (18), 1,482 (35).

**Гидрослюд**, возможно, принимают участие в составе минеральных парагенезисов тыловых и средних зон некоторых колонок аргиллизитового типа, однако достоверных доказательств их присутствия немного. Только в одном случае удалось проанализировать на зонде чешуйчатый минерал, близкий по составу к иллиту (Таблица V, № 23). Он присутствует в зоне совместно с мусковитом и каолинитом, но отличается от них как по соотношению  $\text{Si}/\text{Al} = 1,2$ , так и по содержанию калия, типичному для гидрослюд (5,5%  $\text{K}_2\text{O}$ ). Состав довольно чистый, с невысоким вхождением двухвалентных катионов. Учитывая сложность диагностики примес-

ных количеств гидрослюд среди других слоистых минералов, есть основания предполагать их более широкое распространение в экспериментальных колонках, чем это установлено нами. Однако можно уверенно утверждать, что в изученных условиях гидрослюда отсутствуют в качестве главных минеральных фаз метасоматических зон.

**Хлорит**  $(\text{Mg}, \text{Fe})_3(\text{Mg}, \text{Fe}, \text{Al})_3(\text{Al}, \text{Si})_2\text{Si}_2\text{O}_{10}(\text{OH})_8$  является обычным минералом экспериментальных колонок, развивающихся по гранодиориту и породам более основного состава. В то же время при кислотном метасоматозе биотитового и тем более лейкократового гранита хлорит в заметных количествах появляется только при участии Fe- или Mg-содержащих растворов.

Чаще всего хлорит замещает биотит, реже развивается по амфиболу и плагиоклазу. Полные псевдоморфозы хлорита по биотиту с сохранением формы биотитовых чешуй образуются в кислых растворах. Железистость хлорита закономерно возрастает с понижением температуры и кислотности растворов (при отсутствии железа в воздействующем растворе). При  $500^\circ\text{C}$  в ассоциации с *x-And* образуется маложелезистый диабантит, близкий к пеннинну, имеющий железистость  $\text{Fe}/(\text{Fe} + \text{Mg}) = 18\%$ :  $(\text{Mg}_{3,64}\text{Ca}_{0,02}\text{Fe}_{0,80} \times \text{Mn}_{0,03}\text{Al}_{1,15})_{6,00}(\text{Al}_{0,76}\text{Si}_{3,24})_{4,00}\text{O}_{10}(\text{O}_{0,74}(\text{OH})_{7,26})_{8,00}$  (оп. 62, № 53). Хлорит из ассоциации с парагонитом, образованный при  $300^\circ\text{C}$ , отвечает по составу железистому пикнохлориту с  $f = 48\%$ :  $(\text{Mg}_{2,35} \times \text{Ca}_{0,01}\text{Fe}_{2,21}\text{Mn}_{0,04}\text{Al}_{1,39})_{6,00}(\text{Al}_{1,09}\text{Si}_{2,91})_{4,00}\text{O}_{10}(\text{O}_{0,30}(\text{OH})_{7,70})_{8,00}$  (оп. 20, № 67). В нейтральных растворах при  $300^\circ\text{C}$  развивается типичный брунсвит с  $f = 53\%$ :  $(\text{Mg}_{2,33}\text{Fe}_{2,56}\text{Mn}_{0,04}\text{Al}_{1,07})_{6,00}(\text{Al}_{1,03} \times \text{Si}_{2,97})_{4,00}\text{O}_{10}(\text{OH})_8$  (оп. 36, № 69). Однако еще более железистые хлориты возникают при воздействии кислых растворов, содержащих железо. В условиях привноса железа хлорит в тыловых зонах активно замещает полевые шпаты и образуется в больших количествах даже по лейкократовому граниту. В инфильтрационном эксперименте (оп. И-14) хлорит имеет  $f = 94\%$ , высокую глиноземистость и отвечает по составу псевдотюрингиту. Пересчет ан. 75 (см. Таблицу V) после исключения реликтов полевых шпатов дает формулу  $(\text{Mg}_{0,30}\text{Fe}_{3,67}^{2+}\text{Fe}_{0,88}^{3+}\text{Al}_{1,15})_{6,00}(\text{Al}_{2,03}\text{Si}_{1,97})_{4,00}\text{O}_{10} \times (\text{OH})_8$ . Рентгенограмма железистого хлорита, замещающего альбит в оп. 218/1, близка к эталонной рентгенограмме шамозита (ASTM, 7-329): 7,09 (100), 4,54 (40), 3,53 (100), 2,63 (60), 2,45 (80), 2,12 (20), 1,525 (70).

Обращает на себя внимание концентрирование в хлоритах марганца до 0,2–0,4, а в некоторых случаях даже до 1,0–2,1% (Таблица V, № 62 и 68). С понижением температуры отмечается увеличение количества новообразованного хлорита: при  $500^\circ\text{C}$  оно редко превышает 5–10% (если нет привноса Fe или Mg из раствора), а при  $300^\circ\text{C}$  часто достигает 10–15%.

**Кварц**  $\text{SiO}_2$  присутствует во всех зонах колонок, образованных по граниту и гранодиориту, за исключением тех опытов, где воздействующий раствор не содержал кремнезема. В этих случаях кварц, как правило, выносится из самой тыловой зоны колонки, контактирующей с раствором. Образования каких-либо вторичных продуктов по кварцу не наблюдается.

**Кристаллит**  $\text{SiO}_2$  формируется метастабильно вместо кварца при разложении альбита или микроклина под действием сильнокислых раст-

воров 1,0–0,1 м HCl в высокотемпературных опытах ( $T = 500^\circ\text{C}$ ). Выделения кристобалита очень мелкие (0,005–0,01 мм), имеют округлую, червеобразную или скелетную форму, группируются в неправильные скопления. Светопреломление около 1,486, двупреломление очень небольшое. Основные линии на рентгенограмме (оп. 210/1): 4,044(100), 3,134(50), 2,842(60), 2,483(80), 2,114(20), 2,022(30). Показательно, что кристобалит образуется только при кислотном выщелачивании мономинеральных полевых шпатов, а в аналогичных колонках по граниту его нет или очень мало, что можно объяснить наличием в исходном граните кварца, очевидно, играющего роль затравки при кристаллизации твердой фазы из раствора.

**Плаггиоклаз** (Na, Ca) (Al, Si)AlSi<sub>2</sub>O<sub>8</sub> – обычный минерал средних и передовых зон почти всех колонок. В зависимости от состава исходной породы и раствора его состав может широко варьировать во всем диапазоне твердых растворов – от альбита до анортита. В тыловых зонах плаггиоклаз присутствует в условиях воздействия слабокислых и близнеитральных натриевых или кальциевых растворов. Чаще всего он образуется по исходному плаггиоклазу породы иного состава и калиевому полевому шпату. Иногда наблюдается кристаллизация из раствора мелких, хорошо ограненных индивидов плаггиоклаза, главным образом альбита. В калиевых растворах плаггиоклаз замещается калиевым полевым шпатом и мусковитом и сохраняется только в передовых зонах колонок.

Почти всегда плаггиоклаз содержит немного калия (0,1–0,9% K<sub>2</sub>O), другие примеси незначительны.

**Калиевый полевой шпат** KAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub> присутствует в зонах колонок в парагенезисах с кварцем, плаггиоклазом, мусковитом, биотитом, хлоритом. В большинстве случаев в условиях стабильности он сохраняется без изменения первоначального состава. Новообразованный калиевый полевой шпат развивается по плаггиоклазу и биотиту в условиях воздействия растворов с высоким отношением KCl/HCl. По структуре он всегда относится к санидину, что хорошо фиксируется как по рентгеновским (отсутствуют дублетные отражения), так и по оптическим (малый угол оптических осей) данным.

**Биотит** K(Mg, Fe)<sub>3</sub>AlSi<sub>3</sub>O<sub>10</sub>(OH)<sub>2</sub> исходных горных пород (гранита, гранодиорита, латита) при кислотном метасоматозе большей частью неустойчив и замещается мусковитом, хлоритом, калиевым полевым шпатом, альбитом. Выделяющийся при этом титан фиксируется на месте в составе образующихся сфена и рутила. При хлоритизации биотита железистость продуктов замещения (Fe/(Fe + Mg)) обычно возрастает (Таблица V, № 143, 145, 148), а при мусковитизации – уменьшается (№ 140, 146). Стабильный биотит в зонах колонок, как правило, имеет состав, унаследованный от состава биотита исходной породы (№ 142, 144). В тыловых зонах колонок биотит сохраняет устойчивость только при воздействии растворов с высоким отношением KCl/HCl. В этих условиях он образует парагенезисы с  $Ksp \pm Q$  (Таблица I, № 59, 60). При понижении температуры от 500 до 400–300 °C количество биотита в зонах колонок уменьшается: в калийсодержащих растворах он вытесняется мусковитом, а в натрийсодержащих – хлоритом.

**Амфибол**  $\text{Ca}_2(\text{Mg}, \text{Fe})_5\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$  типа актинслита и актинолитовой роговой обманки часто сохраняется в передовых и средних зонах колонок кислотного метасоматоза, образованных по гранодиориту.

В слабокислых и нейтральных средах его исходный состав и оптические свойства почти не изменяются. Под микроскопом не видно никаких признаков замещения или растворения. При понижении температуры отмечается уменьшение глиноземистости амфибола.

При повышении кислотности раствора амфибол иногда замещается хлоритом, но чаще растворяется, корродируясь и расщепляясь на торцах или округляясь. Максимальной кислотоустойчивостью обладают своеобразные магнезиально-глиноземистые амфиболы, полученные в ассоциации с парагонитом и хлоритом при  $500^\circ\text{C}$  и воздействии кислых хлоридно-натриевых растворов ( $\text{pH} = 2,20/3,66$ ). По составу они отвечают магнезиальной роговой обманке; однако наиболее магнезиальные разновидности имеют состав с сильным дефицитом катионов в позиции X. Этот амфибол наиболее близок к жедриту.

**Эпидот и цоизит**  $\text{Ca}_2(\text{Fe}, \text{Al})\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}(\text{OH})$  образуются в тыловых зонах колонок во всем изученном температурном диапазоне ( $300\text{--}500^\circ\text{C}$ ) при изменении гранодиорита под действием близонейтральных и слабокислых натриевых и кальциевых хлоридных растворов. Обычно они присутствуют совместно с *Ab*, *Am*, *Chl*.

Маложелезистый и безжелезистый цоизит (клиноцоизит) выделяется в виде землистого тонкозернистого агрегата в контуре зерен альбитизированного плагиоклаза. Он присутствует не только в тыловых, но также в средних и передовых зонах, однако на рентгенограммах обычно не идентифицируется из-за малого количества (не более 5–10%) и совпадения главных рефлексов с отражениями количественно преобладающих плагиоклаза, амфибола и других минералов. При больших увеличениях удается различить отдельные короткопризматические индивиды цоизита (0,001–0,005 мм), нередко ориентированные вдоль спайности плагиоклаза. Возможно, неоднородный состав зерен плагиоклаза, обнаруживающийся при локальном анализе, отчасти объясняется неравномерными микровключениями цоизита.

Содержание железа в цоизите, замещающем плагиоклаз, не превышает 0,7–2,6%, расчетная формула обнаруживает хорошую стехиометрию:  $\text{Ca}_{2,00}(\text{Al}_{2,96}\text{Fe}_{0,04})_3\text{Si}_{3,00}(\text{OH})$  (Таблица V, № 79).

Эпидот в наших опытах удавалось получить только при воздействии на гранодиорит растворов с повышенной активностью кальция ( $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{CaCl}_2 + \text{HCl}$ ,  $\text{CaCl}_2 + \text{NaCl}$ ). Наблюдалось предпочтительное образование эпидота при температурах ниже  $400^\circ\text{C}$  (Таблица I, № 144–147). В отличие от цоизита эпидот образуется в виде довольно крупных (0,05–0,1 мм) самостоятельных зерен, без следов замещения им других минералов. Эпидот из высокотемпературного оп. 1218 (Таблица V, № 81) имеет высокую железистость ( $\text{Fe}/(\text{Fe} + \text{Al}) = 35,8$ ):  $(\text{Ca}_{1,80}\text{Mn}_{0,05}\text{Na}_{0,07}\text{K}_{0,01})_{1,93}\text{X}(\text{Al}_{1,74}\text{Fe}_{0,97}\text{Mg}_{0,25}\text{Ti}_{0,05})_{3,01}\text{Si}_{3,06}\text{O}_{12}(\text{OH})$ .

**Пренит**  $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$  эпизодически встречается наряду с цоизитом при  $T \leq 350^\circ\text{C}$  (Таблица V, № 88–91). Как и цоизит, он чаще всего совместно с альбитом замещает более основной исходный плагиоклаз,

но образует более крупные (до  $0,05 \times 0,1$  мм) индивидуализированные таблитчатые кристаллы. Пренит отличается от цоизита в иммерсионных препаратах ясными интерференционными окрасками ( $\Delta \sim 0,025$ ), а по составу — меньшей величиной отношения Al/Si:  $\text{Ca}_{2,08}(\text{Al}_{1,88}\text{Fe}_{0,04}\text{X}\text{Ti}_{0,01})_{1,93}\text{Si}_{2,99}\text{O}_{10}(\text{OH})_2$  (Таблица V, № 91).

Гранат  $\text{Ca}_3(\text{Fe}, \text{Al})_2\text{Si}_{13}\text{O}_{12}$  получен только в одном опыте (Пр-19) в специфических условиях — при фильтрации раствора  $0,1\text{ M}$  NaCl через гранодиорит. Отсутствие кремнезема в исходном растворе привело к сильной десиликации породы в тыловой зоне с образованием бесполовошатовой ассоциации *Am + Chl + Gr* (Таблица I, № 148). Гранат образует мелкие ( $\leq 0,05$  мм) самостоятельные зерна с заметной огранкой. По составу это типичный андрадит-гроссуляровый гранат с невысокой железистостью ( $f = 23,4\%$ ) и небольшим содержанием пиральспитовой составляющей:  $(\text{Ca}_{2,64}\text{Na}_{0,04}\text{Mg}_{0,10}\text{Fe}_{0,22})_{3,00}(\text{Fe}_{0,30}\text{Al}_{1,70})_{2,00}(\text{Si}_{2,89}\text{Ti}_{0,11})_{3,00}\text{O}_{12}$  (Таблица V, № 77). Отмечается присутствие титана (1,6–2,6%), находящегося, как показывает расчет, в тетраэдрической позиции.

Из аксессуарных минералов исходных пород наибольшую устойчивость при кислотном метасоматозе в хлоридных растворах проявляют сфен и апатит, иногда сохраняющиеся даже в тыловых зонах. Сфен также образуется по биотиту при его замещении хлоритом, мусковитом или полевыми шпатами. Однако в сильнокислых условиях сфен неустойчив и в тыловых зонах колонок замещается рутилом. В передовых и средних зонах часто присутствуют аксессуарные магнетит и ильменит. Химические составы всех этих минералов представлены в Таблице V (№ 161–167). В апатите (№ 167), кроме того, присутствуют 41%  $\text{P}_2\text{O}_5$  и 0,1% хлора.

Все эксперименты в хлоридных растворах (Таблица I) могут быть подразделены на четыре группы в зависимости от состава воздействующего раствора:  $\text{H}_2\text{—HCl} \pm [Q]$ ;  $\text{H}_2\text{O—HCl—KCl} \pm [Q]$ ;  $\text{H}_2\text{O—HCl—NaCl} \pm [Q]$ ;  $\text{H}_2\text{O—HCl—CaCl}_2 \pm [Q]$ .

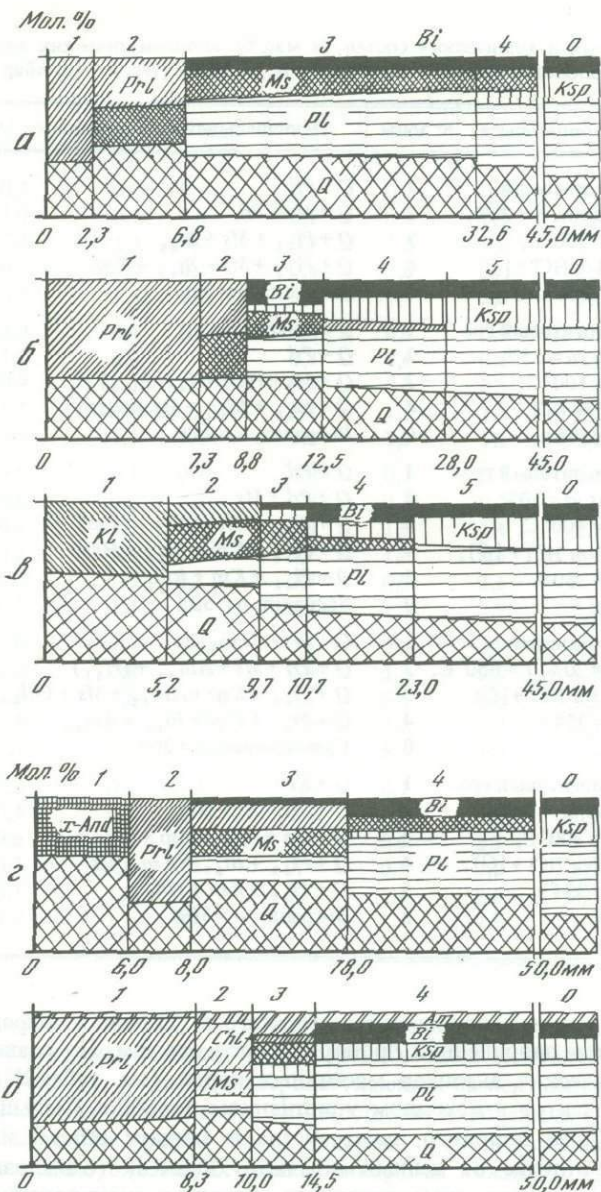
#### РАСТВОРЫ СИСТЕМЫ $\text{H}_2\text{O—HCl} \pm [Q]$

Воздействие растворов соляной кислоты на горные породы может рассматриваться как крайний случай кислотного выщелачивания в чистом виде, без участия каких-либо дополнительных породообразующих компонентов в исходном растворе. Исключение составляет только кремнезем, который в некоторых опытах вводили в раствор, имея в виду, что гидротермальные растворы, вызывающие метасоматоз, в большинстве случаев должны быть близки к насыщению по кварцу.

В табл. 3 приведен минеральный и химический состав метасоматических зон экспериментальных колонок, образующихся в этих условиях по биотитовому граниту и гранодиориту (Таблица I, № 2, 4). Состав зон определен на микрозонде методом сканирования по профилям, перпендикулярным оси колонки.

Валовой химический состав зон, приведенный в табл. 3, рассчитывали как средневзвешенное из анализов по всем профилям сканирования, пройденным в зоне с учетом расстояний между ними.

Содержание компонентов в исходной породе (зона 0) указано для



Р и с. 4. Схематическое строение и минеральный состав зон экспериментальных колонок кислотного выщелачивания биотитового гранита (а-в) и гранодиорита (д) под действием растворов HCl

а - 500°С (оп. М-10); б - 400°С (оп. М-8); в - 300°С (оп. М-11); г - 500°С (оп. 209/3); д - 350°С (оп. 509); остальные условия опытов см. в табл. 3

Таблица 3

Минеральный и химический состав (в мас.%) метасоматических зон экспериментальных колонок в опытах с растворами  $H_2O-HCl \pm [Q]$ ,  $P=1,0$  кбар

№ опыта	Условия опыта	№ зоны	Минеральный состав зоны	SiO <sub>2</sub>
M-10	Биотитовый гранит, $\alpha=28\%$ , $T=500^\circ C$ , $0,1m HCl + [Q]$ , $t=334$ ч	1	$Q + Prl$	42,8
		2	$Q + Ms + Prl$	46,4
		3	$Q + Pl_{2,3} + Ms + Bi_{4,6}$	48,8
		4	$Q + Pl_{1,8} + Ms + Bi_{4,0} + Ksp$	48,3
		0	Вt-гранит, $\alpha=28\%$	51,1
209/3	Биотитовый гранит, $\alpha=25\%$ , $T=500^\circ C$ , $0,3m HCl$ , $t=168$ ч	1	$Q + x-And$	39,8
		2	$Q + Prl$	45,2
		3	$Q + Ms + Prl + (Pl_{4,7}, Bi_{6,0})$	49,9
		4	$Q + Pl_{2,8} + Bi_{4,7} + Ms + (Ksp)$	52,1
		0	Вt-гранит, $\alpha=25\%$	53,3
M-8	Биотитовый гранит, $\alpha=30\%$ , $T=400^\circ C$ , $0,1 m HCl + [Q]$ , $t=330$ ч	1	$Q + Prl$	48,4
		2	$Q + Prl + Ms$	45,7
		3	$Q + Pl_{2,8} + Bi_{5,7} + Ms + (Ksp)$	49,9
		4	$Q + Pl_{1,8} + Ksp + Bi_{5,4} + Ms$	53,2
		5	$Q + Pl_{1,6} + Ksp + Bi_{5,1}$	50,7
0	Вt-гранит, $\alpha=30\%$	49,7		
509	Гранодиорит, $\alpha=20\%$ , $T=350^\circ C$ , $0,3m HCl + [Q]$ , $t=334$ ч	1	$Q + Prl + (Am_{4,1})$	50,6
		2	$Q + Prl + Ms + Am_{4,4} + (Pl_{3,1})$	53,5
		3	$Q + Pl_{3,8} + Ksp + Am_{3,3} + Ms + Chl_{5,5}$	52,9
		4	$Q + Pl_{3,1} + Ksp + Bi_{4,6} + Am_{3,4}$	53,1
		0	Гранодиорит, $\alpha=20\%$	52,7
M-11	Биотитовый гранит, $\alpha=30\%$ , $T=300^\circ C$ , $0,1m HCl + [Q]$ , $t=334$ ч	1	$Q + Kl$	44,1
		2	$Q + Ms + Kl + (Pl_{2,3})$	49,6
		3	$Q + Ms + Pl_{1,4} + Ksp + (Bi_{3,3})$	47,1
		4	$Q + Pl_{1,8} + Bi_{5,3} + Ksp + Ms$	49,2
		5	$Q + Pl_{2,0} + Ksp + Bi_{5,5}$	50,8
0	Вt-гранит, $\alpha=30\%$	49,7		

каждой колонки с поправкой на пористость порошка, определяющуюся взвешиванием заполненной пробирки перед опытом. По сравнению с данными химических анализов массивных пород (см. табл. 2) содержания всех компонентов в исходном уплотненном порошке уменьшены пропорционально доле порового пространства в единице объема измельченной породы. В отличие от данных обычного химического анализа результаты определения состава на микрозонде методом сканирования автоматически включают поправку на пористость, так как анализируется именно содержание элемента в единице объема пористой среды.

На рис. 4 изображены схемы строения основных типов экспериментальных колонок кислотного метасоматоза биотитового гранита и гранодиорита под действием растворов соляной кислоты. Условия опытов указаны в табл. 3. На схемах колонок справа за двойной чертой условно показана исходная порода, не сохранившаяся в пробирке после опыта.

TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	MnO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	Сумма
0,3	10,3	0,0	0,1	0,1	0,1	0,3	0,2	59,6
0,2	11,0	0,2	0,0	0,2	0,2	0,3	1,6	60,1
0,2	10,4	1,1	0,0	0,7	1,2	2,2	1,7	66,3
0,2	10,5	1,0	0,1	0,8	1,0	2,4	2,5	66,8
He ан.	10,5	1,45	0,1	0,9	1,3	3,0	3,1	71,5
"	13,9	0,4	He ан.	0,0	0,6	0,5	0,5	55,7
"	11,1	0,6	"	0,3	0,6	0,4	0,5	58,7
"	10,9	1,1	"	0,4	1,0	0,6	1,6	65,5
"	11,1	1,8	"	1,1	1,5	2,1	2,2	71,9
"	10,9	1,5	0,1	0,9	1,3	3,1	3,2	74,3
0,2	10,6	0,1	0,1	0,0	0,1	0,2	0,2	59,9
0,2	10,6	0,6	0,2	0,0	0,3	0,3	1,5	59,4
0,4	10,2	2,3	0,1	1,0	1,0	1,4	2,7	69,0
0,3	10,2	1,4	0,0	0,7	1,0	2,6	2,9	72,3
0,3	10,1	1,3	0,1	0,7	0,9	2,5	3,3	69,9
He ан.	10,2	1,4	0,1	0,9	1,2	2,9	3,0	69,4
0,6	13,0	0,4	He ан.	0,3	0,3	0,2	0,1	65,5
0,5	12,8	0,8	"	0,6	1,1	0,6	1,3	71,2
0,5	12,5	2,8	"	2,5	3,4	1,8	2,5	78,9
0,6	12,4	2,7	"	2,2	3,1	2,9	2,6	79,6
0,6	12,5	2,9	"	1,8	3,2	3,0	2,8	79,5
0,2	10,2	0,1	0,0	0,2	0,1	0,1	0,3	55,2
0,2	10,4	0,3	0,0	0,4	0,4	0,8	1,9	64,0
0,3	10,6	0,4	0,0	0,8	0,6	2,1	2,3	64,2
0,3	10,3	1,4	0,1	0,7	0,9	2,2	2,9	68,0
0,3	10,1	1,2	0,1	0,6	1,1	2,6	3,0	69,8
He ан.	10,2	1,4	0,1	0,9	1,2	2,9	3,0	69,4

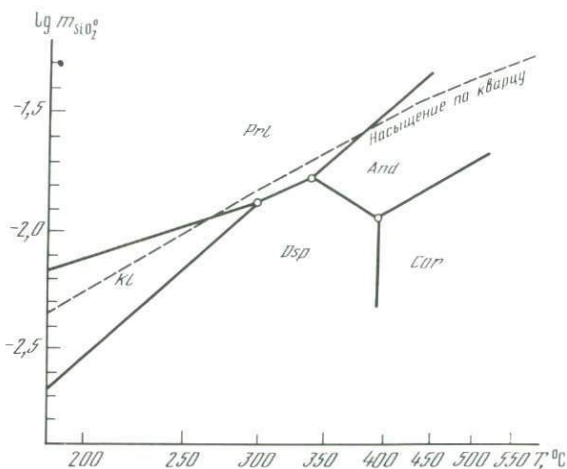
Метасоматические зоны (1, 2, 3 и т.д.) пронумерованы от тыловых, наиболее измененных, находящихся в непосредственном контакте с внешним раствором (зона 1), до передовых, наступающих на неизмененную породу (зона 4 или 5). Для наглядности мощность зон изображена с искажением масштаба. Расстояние границ зон от нулевого сечения (контакта с раствором) указано внизу (в мм). Состав минералов каждой зоны определен локальным анализом на микрозонде (Таблица V), а количественные соотношения между минералами (в мол.%) получены посредством пересчета валового химического состава зон (см. табл. 3) с учетом состава минералов. Суммарное количество минералов в каждой зоне принято за 100 мол.%, поэтому на рис. 4 и других аналогичных схемах отсутствует поровое пространство, доля которого в действительности колеблется от 20 до 45% и в каждой конкретной зоне может быть оценена по разности между 100% и суммой окислов в мас.% в соответствующей графе табл. 3.

Колонки а-в (см. рис. 4) получены по биотитовому граниту соответственно при 500, 400 и 300°С в идентичных прочих условиях ( $P = 1,0$  кбар, раствор 0,1 *m* HCl + [Q],  $t = 334$  ч). Для гарантии насыщения раствора кремнеземом в этих опытах в верхней части пробирки помещали слой порошка кварца толщиной 5 мм над гранитом (помимо избытка кварца во вкладыше). Как можно видеть, строение колонок имеет много общего, но вместе с тем выражены и определенные температурные различия. В самом общем виде процесс развивается однотипно: передовые зоны мало отличаются от исходного гранита, в средних зонах появляется новообразованный мусковит, последовательно замещающий полевые шпаты и биотит, а тыловая зона сложена либо кварцем и пиррофиллитом (при 500 и 400°С), либо кварцем и каолинитом (при 300°С). Последовательность полевых шпатов → мусковит → пиррофиллит (каолинит) отражает усиление степени кислотного метасоматоза и совпадает со сменой стабильности этих минералов по мере возрастания кислотности раствора при одинаковых прочих условиях [58, 63, 114, 186].

Во всех зонах присутствует кварц, количество которого, как правило, возрастает от передовых зон к тыловым за исключением кварц-пиррофиллитовой зоны, где кварца несколько меньше из-за вхождения большого количества кремнезема в пиррофиллит. Таким образом, как и в природных условиях, замещение полевых шпатов мусковитом и каолинитом сопровождается выделением дополнительного количества кварца, помимо кварца гранита. Визуально хорошо различима только граница между зонами (2) и (3), фиксирующаяся по смене зеленовато-серой окраски на снежно-белую при исчезновении биотита (см. фиг. 3).

Понижение температуры сказывается не только на смене в тыловых зонах пиррофиллита каолинитом, но и на ряде более тонких особенностей состава. Так, например, устойчивость биотита в зонах колонки определенно падает по мере уменьшения температуры, а содержание калиевого полевого шпата по отношению к плагиоклазу несколько повышается. Отчетливо выражено производство кварца в тыловой части более низкотемпературной каолинитовой колонки (см. рис. 4, в) и преимущественно в средних зонах пиррофиллитовых колонок. По мере возрастания температуры увеличиваются интенсивность и глубина мусковитизации гранита: при 500°С мусковит образуется по граниту до самого дна пробирки, а при 400 и 300°С в передовой части колонки сохраняется довольно много почти неизменной породы. Следует также отметить, что кол. М-10, полученная при 500°С, имеет наиболее резкие границы зон и почти не содержит реликтовых минералов.

Требует также обсуждения регулярное присутствие пиррофиллита в наших опытах при температурах 400 и даже 500°С, где он неустойчив по термодинамическим данным [185]. Мы полагаем, что расширение стабильности пиррофиллита связано с локальным повышением активности SiO<sub>2</sub> в поровом растворе тыловой части колонки выше уровня насыщения по кварцу. Это может быть вызвано образованием аморфного SiO<sub>2</sub> при разложении полевых шпатов и мусковита под действием сильнокислых растворов. В пользу такого предположения свидетельствует образование кристобалита вместо кварца при кислотном выщелачивании микроклина и альбита [140] и постоянно устанавливающийся диффузионный вынос части



Р и с. 5. Стабильные фазовые соотношения в системе  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$  и кривая насыщения раствора кремнеземом в равновесии с кварцем при  $P_{\text{H}_2\text{O}} = 1,0$  кбар, по данным Дж. Хемли и др. [191]

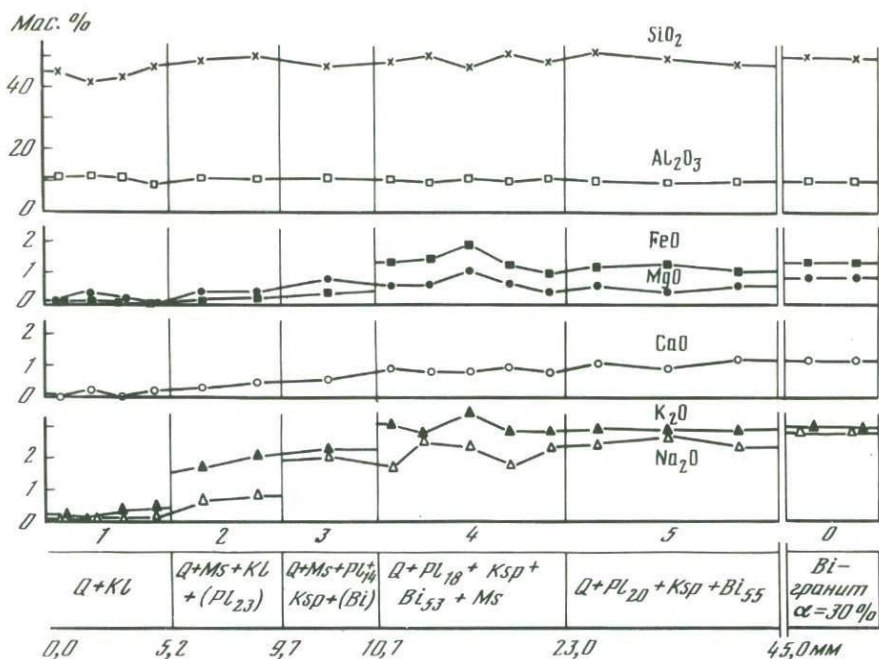
$\text{SiO}_2$  из колонки в свободный раствор, несмотря на насыщение последнего кварцем. Как показали Дж. Хемли и др. [191], температура равновесия  $\text{Prl} \rightleftharpoons \text{And} + \text{Q}$  соответствует  $366 \pm 10^\circ\text{C}$  при  $P = 1$  кбар и насыщении раствора по кварцу, но может повышаться до  $450^\circ\text{C}$  и более в условиях превышения  $a_{\text{SiO}_2}$  над равновесной с кварцем, как это имеет место в равновесии с аморфным кремнеземом (рис. 5).

Заметим, что в наших экспериментах с сильнокислыми растворами при  $400^\circ\text{C}$  пиррофиллит возникал всегда, а при  $500^\circ\text{C}$  только в тех случаях, когда над гранитом помещали слой кварца, как это было в оп. М-10. Если же кварца не было, то при  $500^\circ\text{C}$  в тыловой зоне образовался  $x\text{-And}$  (Таблица I).

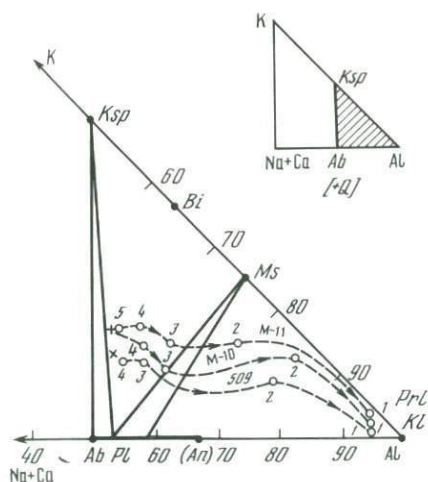
Экспериментальная кол. 509 (см. рис. 4, д) иллюстрирует особенности кислотного метасоматоза гранодиорита при  $350^\circ\text{C}$  и воздействии сильнокислого раствора  $0,3\text{ m HCl}$ , насыщенного кварцем (см. фиг. 4).

В тех опытах, где к раствору  $\text{HCl}$  не добавляли кварц, возникали мономинеральные бескварцевые тыловые зоны, сложенные в зависимости от температуры  $x\text{-андалузитом}$  ( $500^\circ\text{C}$ ), пиррофиллитом ( $400$  и  $350^\circ\text{C}$ ) или каолинитом ( $300^\circ\text{C}$ ) (Таблица I). При температурах ниже  $500^\circ\text{C}$  в тыловой зоне обычно сохраняются реликты кварца, но общая тенденция выноса  $\text{SiO}_2$  и относительного накопления  $\text{Al}_2\text{O}_3$  выражена очень отчетливо.

На рис. 6 показано распределение компонентов в зонах колонок кислотного метасоматоза по данным сканирования на микрозонде. Содержание компонентов (в мас. %) характеризует истинную картину распределения вещества в зонах с учетом пористости. Средневзвешенные значения содержаний в зонах (см. табл. 3) рассчитывались по этим данным. Кривые распределения отражают примерное постоянство содержаний  $\text{SiO}_2$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в зонах колонки и вынос оснований  $\text{FeO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$  и  $\text{K}_2\text{O}$ , усиливающийся от передовых зон к тыловым. Вынос происходит в целом



Р и с. 6. Распределение компонентов в колонке среднетемпературного кислотного метасоматоза биотитового гранита (оп. М-11,  $T = 300^{\circ}C$ ,  $0,1mHCl + [Q]$ )



Р и с. 7. Тренды изменения состава зон в колонках кислотного метасоматоза оп. М-11, М-10 и 509. Фигуративные точки зон нанесены по данным анализов, приведенным в табл. 3. Пояснения в тексте

постепенно, но вместе с тем заметна определенная ступенчатость, выражающаяся в сохранении в пределах зон примерно одного уровня содержания при более резком его изменении на границах зон, где имеют место скачки или перегибы концентрационных кривых. Хорошо выражена синхронность изменения по зонам содержаний двух пар компонентов:  $Na_2O-CaO$  и  $FeO-MgO$ , связанная с их изоморфным вхождением соответственно в плагиоклаз и биотит.

В высокотемпературных условиях (500 и 400°С) биотит более устойчив, чем калиевый полевой шпат, что может быть интерпретировано как большая инертность Fe и Mg по сравнению с калием (кол. М-10, М-8). С понижением температуры до 300°С (кол. М-11) биотит исчезает первым. В обоих случаях из первичных минералов гранита наибольшую устойчивость проявляют кварц и плагиоклаз. Учитывая инертность Al и Ti (последний образует устойчивые примесные фазы — сфен или рутил), можно вывести два ряда подвижности:

- 1) K, (Fe, Mg), (Na, Ca) | Si, Al, Ti при  $T = 500$  и  $400^{\circ}\text{C}$ ;
- 2) (Fe, Mg), K, (Na, Ca) | Si, Al, Ti при  $T = 300^{\circ}\text{C}$ .

Слева расположены наиболее подвижные компоненты; вертикальной чертой отделены компоненты, инертные во всех зонах. В скобки заключены изоморфные компоненты, мигрирующие и входящие в минералы совместно. На рис. 7 в увеличенном масштабе показана представительная часть парагенетического треугольника, заштрихованная на схеме вверху. Составы исходного гранита и гранодиорита обозначены соответственно прямыми и косым крестиками. Тренды изменения составов зон кол. М-11, М-10 и 509 ведут себя однотипно, устремляясь к алюминиевому углу, что характеризует усиливающийся вынос оснований и относительное обогащение составов глиноземом и кремнеземом по мере усиления степени кислотного метасоматоза в направлении от передовых зон к тыловым.

Последовательность расположения кривых сверху вниз отражает относительную обогащенность калием более низкотемпературной кол. М-11 (300°С) по сравнению с высокотемпературной кол. М-10 (500°С). Фигуративная линия составов зон кол. 509 (350°С), полученной по гранодиориту, почти в точности повторяет все изгибы линии кол. М-11, к которой близка по температуре. Ее наиболее низкое положение на диаграмме объясняется определяющим влиянием состава исходной породы. Обратим внимание на более крутой наклон линии М-10 между зонами (4) и (3). Он отражает ранний вынос калия из передовых зон колонки в высокотемпературных условиях и минералогически выражается в исчезновении на этой границе калиевого полевого шпата (см. рис. 4, а). Горизонтальное положение линий составов всех колонок между зонами (3) и (2) при относительно большом расстоянии между фигуративными точками этих зон свидетельствует о задержке выноса калия из колонки (фиксирующегося в мусковите) при интенсивном выносе Na + Ca на границе зон (3)/(2) после разложения плагиоклаза (см. рис. 4, а, в, д).

В табл. 4 приведены результаты химического анализа внешнего раствора после опытов при различных температурах. По уровню содержания в растворе можно выделить три группы компонентов: 1) щелочные металлы (K, Na) и кальций, имеющие наиболее высокие концентрации —  $(1-8,7) \cdot 10^{-3}$  моль/кг  $\text{H}_2\text{O}$ ; 2) железо и магний, концентрации которых на порядок ниже —  $(2,7-4,5) \cdot 10^{-4}m$ ; 3) алюминий и марганец, обнаруживающие самый слабый вынос в раствор — от  $2,6 \cdot 10^{-5}$  до  $10^{-4}m$ . К последней группе следует отнести и титан, который в этой серии опытов не анализировали, так как ранее было установлено, что его концентрация в растворе при кислотном метасоматозе находится в области  $10^{-5}m$ .

Т а б л и ц а 4

Результаты химических анализов растворов после опытов по кислотному метасоматозу биотитового гранита ( $P = 1$  кбар, раствор  $0,1$  м НСl + [Q],  $t = 334$  ч)

Компоненты, $\Sigma i$	Оп. М-11 (300°С)		Оп. М-8 (400°С)		Оп. М-10 (500°С)	
	мг/кг Н <sub>2</sub> О	-lg m	мг/кг Н <sub>2</sub> О	-lg m	мг/кг Н <sub>2</sub> О	-lg m
SiO <sub>2</sub>	1769	1,531	1990	1,480	2204	1,436
Al	He обн.	He обн.	1,25	4,335	1,5	4,256
Fe	25	3,349	17	3,516	25	3,349
Mn	1,5	4,564	2	4,439	4,4	4,096
Mg	10	3,386	10	3,386	10	3,386
Ca	40	3,001	50	2,904	45	2,950
Na	60	2,583	140	2,216	200	2,061
K	He ан.	-	130	2,478	100	2,592

Анализ валового состава метасоматических зон экспериментальных колонок на микрозонде методом сканирования по профилям предоставляет альтернативную возможность определения выноса компонентов — по их дефициту в зонах относительно содержания в исходной породе. В табл. 5 приведены содержания компонентов в измельченном биотитовом граните и гранодиорите при пористости соответственно 30 и 20%.

Результаты расчета выноса компонентов из зон экспериментальных кол. М-10 (500°С) и М-11 (300°С) по данным табл. 3 приведены в табл. 6 и 7. Вынос указан в мас. % и в абсолютных количествах — миллиграммах породообразующих окислов, вынесенных из каждой зоны и суммарно из всех зон колонки. Отметим, что в соответствии со способом анализа на микрозонде и последующего пересчета вынос (в мас. %) относится к массе в единице объема массивной, а не измельченной породы. Для самой тыловой зоны и для колонки в целом приведены также данные в граммах на 100 см<sup>3</sup>, как это принято при изучении околорудных метасоматитов. Это значение рассчитано на объем реальной порис-

Т а б л и ц а 5

Химический состав исходных горных пород (в мас. %) и весовые количества породообразующих окислов (в мг) в объеме пробирки при пористости 30 (гранит) и 20 об.% (гранодиорит)

Порода	№ образца	Единица измерения	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Ви-гранит ( $h^* = 45$ мм)	3-11/69	мас. %	49,7	He ан.	10,2
		мг	948,3	"	194,6
Гранодиорит ( $h = 50$ мм)	3-59/68	мас. %	52,4	0,6	12,4
		мг	1150,2	13,2	272,2

\*  $h$  — высота заполнения пробирки измельченной породой.

той среды в экспериментальной пробирке. Результаты расчета характеризуют количественно все те качественные выводы по миграции вещества, которые сделаны выше.

Сопоставление обнаруживает систематическое занижение химико-аналитических определений относительно результатов расчета по данным выноса. Занижение выражено более резко (в 2–6 раз по массе) в высокотемпературных условиях (оп. М-10) и сильнее проявлено для более труднорастворимых Al, Fe, Mn, Mg, чем для щелочных металлов и кальция. При 300°С (оп. М-11) результаты обоих методов сближаются. Можно предположить, что расхождение в случае высокотемпературных экспериментов вызвано частичным выпадением вещества из раствора при закалке.

На рис. 8, построенном в логарифмическом масштабе, расхождение результатов не выглядит слишком резким, оба метода выявляют аналогичные тенденции относительного выноса компонентов в раствор и обнаруживают сходные температурные зависимости. С точностью до 0,5 порядка величины молярности результаты можно считать количественно совпадающими. Кремнезем выносится из колонки в ощутимых количествах, несмотря на насыщение внешнего раствора по кварцу и помещение измельченного кварца непосредственно в пробирке над гранитом в виде слоя толщиной 5 мм. После опыта слой кварца сохранялся без заметных следов растворения, а из расположенного под ним гранита тем не менее происходил вынос кремнезема. Концентрации SiO<sub>2</sub>, превышающие растворимость кварца, неоднократно отмечались многими исследователями при взаимодействии сильнокислых растворов с полевыми шпатами и другими алюмосиликатными минералами [102, 109, 112].

Для того чтобы оценить концентрации компонентов, равновесные с гранитом, была проведена специальная серия экспериментов, условия и результаты которых отражены в табл. 8 и на рис. 9. Опыты проведены с пластинами лейкократового гранита (100 × 8 × 4 мм), помещавшимися в герметичный автоклавный вкладыш с золотой футеровкой объемом около 20 см<sup>3</sup>.

Сопоставление рис. 9 и 8 обнаруживает, что растворы после оп. М-11, М-8, М-10 остаются ненасыщенными относительно минералов гранита

FeO	MnO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	Сумма
1,4	0,1	0,9	1,2	2,9	3,0	69,4
26,7	1,9	17,2	22,9	55,3	57,2	1324,1
2,9	Не ан.	1,8	3,2	3,0	2,8	79,1
63,7	”	39,5	70,2	65,9	61,5	1738,4

Таблица 6

Расчет выноса компонентов из зон экспериментальной колонки высокотемпературного кислотного метасоматоза биотитового гранита (оп. М-10,  $T = 500^\circ\text{C}$ ,  $P = 1,0$  кбар, раствор  $0,1\text{ m HCl} + [Q]$ ,  $t = 334$  ч)

№ зоны	Мощность зоны, мм	Минеральный состав зоны	Единица измерения	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
1	2,3	$Q + Prl$	мас. %	8,3	0,2
			мг	8,1	0,2
			г/100 см <sup>3</sup>	22,01	0,54
2	4,5	$Q + Ms + Prl$	мас. %	4,7	(0,0)
			мг	9,0	(0,0)
3	25,8	$Q + Pl + Ms + Bi$	мас. %	2,3	0,1
			мг	25,2	1,1
4	12,4	$Q + Pl + Ms + Bi + (Ksp)$	мас. %	2,8	0,0
			мг	14,7	0,0
1-4	45,0	Вся колонка	мас. %	2,98	0,07
			мг	56,86	1,34
			г/100 см <sup>3</sup>	7,90	0,19
Концентрация компонентов во внешнем растворе		Компоненты Расчет по данным выноса из зон колонки Данные химического анализа раствора (см. табл. 4)		SiO <sub>2</sub> <sup>0</sup>	Al
			мг/кг H <sub>2</sub> O	822,9	10,3
			-lg m	-1,863	-3,419
			мг/кг H <sub>2</sub> O	2204	1,5
			-lg m	1,436	4,256

по большинству компонентов (Na, K, Al, Mn, Fe, отчасти Ca) и насыщены по Si, а также по Ca при  $500^\circ\text{C}$ .

Результаты "растворения" пластин гранита в сильноокислом растворе  $0,1\text{ m HCl}$  подтверждают, что в этом случае Si переходит в раствор в количествах, превышающих концентрацию насыщения по кварцу. Экспериментальная кривая на рис. 10 проходит выше кривой растворимости  $\alpha$ -кварца [254], приближаясь к равновесию с аморфным кремнеземом, по данным Р. Фурнье и Дж. Роу [по 185]. Экстраполяция равновесия  $And \rightleftharpoons Prl + Q$  на диаграмме Дж. Хемли и др. (см. рис. 5) в области более высоких температур показывает, что в условиях  $\lg m_{\text{SiO}_2} > -1,2$ , как это имеет место в нашем случае, пиррофиллит может быть устойчивым при температуре  $500^\circ\text{C}$ .

Анализ раствора после наиболее продолжительного оп. М-6 (1008 ч) обнаруживает, что по сравнению с уровнем, достигающимся за 336 ч, дальнейшее повышение концентрации компонентов во внешнем растворе за счет выноса из колонки замедляется. В целом все концентрации (кроме SiO<sub>2</sub><sup>0</sup>) и в этих условиях остаются существенно ниже насыщения по

FeO	MnO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	Сумма
1,45	0,0	0,8	1,2	2,7	2,9	17,6
1,4	0,0	0,8	1,2	2,6	2,8	17,1
3,80	0,0	2,17	3,26	7,07	7,61	46,46
1,25	0,1	0,7	1,1	2,7	1,5	12,0
2,4	0,2	1,3	2,1	5,2	2,9	23,1
0,35	0,1	0,2	0,1	0,8	1,4	5,4
3,8	1,1	2,2	1,1	8,8	15,3	58,6
0,45	0,0	0,1	0,3	0,6	0,6	4,9
2,4	0,0	0,5	1,6	3,2	3,2	25,6
0,52	0,06	0,26	0,31	1,03	1,30	6,53
9,92	1,14	4,96	5,91	19,65	24,80	124,6
1,38	0,16	0,69	0,82	2,73	3,44	17,31
Fe	Mn	Mg	Ca	Na	K	Сумма
111,5	10,3	43,3	61,2	211,1	297,9	1568,5
-2,699	-3,727	-2,749	-2,816	-2,037	-2,118	-
25,0	4,4	10,0	45,0	200,0	100,0	2900
3,349	4,096	3,386	2,950	2,061	2,592	-

минералам гранита, что необходимо для обеспечения дальнейшего развития диффузионного метасоматического процесса.

Возвращаясь к данным табл. 6 и 7, сопоставим относительную способность компонентов к выносу в условиях опытов с дифференциальной подвижностью, по Д.С. Коржинскому. Миграционная способность компонента выражается при метасоматозе в интенсивности его обмена между твердыми фазами и раствором. Поскольку это качество зависит не только от свойств компонента, но во многом определяется конкретными условиями процесса, в работе [31] было предложено использовать термин "миграционная активность".

Последовательность выноса, определенная по массе окислов или мольным количествам, плохо коррелируется с рядом подвижности, устанавливаемым по последовательности исчезновения минералов гранита в зонах колонки. Так, например, при 500 °С (оп. М-10) наблюдается такая последовательность по убыванию массы выноса: SiO<sub>2</sub>, K<sub>2</sub>O, Na<sub>2</sub>O, FeO, CaO, MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, тогда как ряд подвижности – K, (Fe, Mg), (Na, Ca), Si, Al.

Таблица 7

Расчет выноса компонентов из зон экспериментальной колонки среднетемпературного кислотного метасоматоза биотитового гранита (оп. М-11,  $T = 300^{\circ}\text{C}$ ,  $P = 1,0$  кбар, раствор  $0,1\text{ м НСl} + [Q]$ ,  $t = 334$  ч)

№ зоны	Мощность зоны, мм	Минеральный состав зоны	Единица измерения	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
1	5,2	$Q + Kf$	мас. %	5,6	0,1	
			мг	12,3	0,2	
			г/100 см <sup>3</sup>	14,78	0,24	
2	4,5	$Q + Ms + Kf + (Pl)$	мас. %	0,1	(0,0)	
			мг	0,2	(0,0)	
3	1,0	$Q + Ms + Pl + Ksp + (Bi)$	мас. %	2,6	(0,0)	
			мг	1,1	(0,0)	
4	12,3	$Q + Pl + Ksp + Bi + Ms$	мас. %	0,5	(0,0)	
			мг	2,6	(0,0)	
5	22,0	$Q + Pl + Ksp + Bi$	мас. %	(0,0)	0,1	
			мг. %	0,0	0,9	
1-5	45,0	Вся колонка	мас. %	0,85	0,05	
			мг	16,2	1,1	
			г/100 см <sup>3</sup>	2,25	0,15	
Концентрация компонентов во внешнем растворе		Компоненты		SiO <sub>2</sub>	Al	
			Расчет по данным выноса из зон колонки	мг/кг Н <sub>2</sub> O	150,6	5,4
				-lgm	2,601	3,699
			Данные химического раствора (см. табл. 4)	мг/кг Н <sub>2</sub> O	1769	Не обн.
			-lgm	1,531	"	

Таблица 8

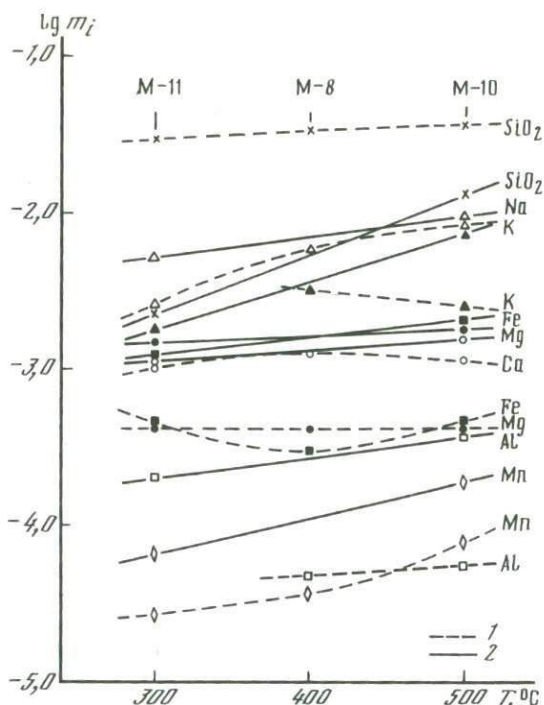
Концентрация (-lg m) породообразующих компонентов в растворе  $0,1\text{ м НСl}$  после взаимодействия с пластинами лейкократового гранита ( $P = 1,0$  кбар, буфер  $NNO$ )

№ опыта	T, °C	Отношение раствор/порода	pH до/после опыта	Длительность опыта, ч	SiO <sub>2</sub>	Ti
РА-4	300	0,67	1,20/3,51	1296	1,500	Не обн.
РА-9	400	2,05	1,10/3,13	840	1,338	5,203
РА-1	500	0,44	1,20/2,75	336	(1,851)	Не ан.
РА-12	600	0,70	1,10/1,74	336	1,121	"

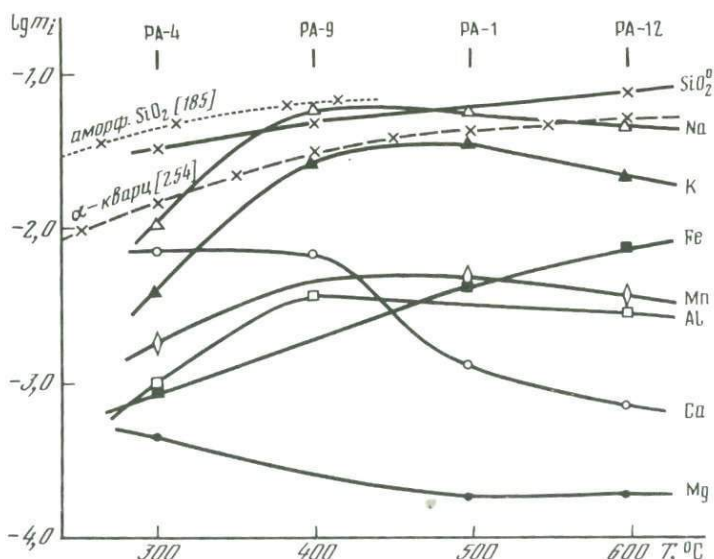
Примечание. В скобки заключены значения, не учитывавшиеся при построении диаграммы  $T$ -lg m (см. рис. 9) из-за их несоответствия общему виду кривых температурной зависимости.

FeO	MnO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	Сумма
1,3	0,1	0,7	1,1	2,8	2,7	14,4
2,9	0,2	1,5	2,4	6,2	6,0	31,7
3,49	0,24	1,80	2,88	7,45	7,21	38,09
1,1	0,1	0,5	0,8	2,1	1,1	5,8
2,1	0,2	1,0	1,5	4,0	2,1	11,1
1,0	0,1	0,1	0,6	0,8	0,7	5,9
0,4	0,1	0,1	0,2	0,3	0,3	2,5
0,2	0,0	0,2	0,3	0,7	0,1	2,0
1,0	0,0	1,0	1,6	3,7	0,5	10,4
0,2	0,0	0,3	0,1	0,3	0,0	1,0
1,9	0,0	2,8	0,9	2,8	0,0	9,3
0,44	0,02	0,33	0,36	0,89	0,47	3,41
8,3	0,5	6,4	6,6	17,0	8,9	65,0
1,15	0,07	0,89	0,92	2,36	1,24	9,03
Fe	Mn	Mg	Ca	Na	K	Сумма
59,9	3,6	35,9	43,9	117,3	68,7	485,3
2,969	4,184	2,831	2,961	2,293	2,755	—
25,0	1,5	10,0	40,0	60,0	He ан.	1905,5
3,349	4,564	3,386	3,001	2,583	"	—

Al	Fe	Mn	Mg	Ca	Na	K	Au
3,000	3,045	2,724	3,345	2,143	1,970	2,402	He ан.
2,418	(3,179)	(Сл.)	(Сл.)	2,152	1,251	1,597	6,180
(3,401)	2,385	2,362	3,733	2,860	1,253	1,444	He ан.
2,556	1,943	2,437	3,714	2,932	1,345	1,684	5,991



Р и с. 8. Концентрация породообразующих компонентов во внешнем растворе (оп. М-11, М-8 и М-10) по результатам химического анализа раствора (1) и расчета по данным выноса из зон колонки (2)



Р и с. 9. Температурная зависимость концентрации компонентов в опытах по взаимодействию раствора  $0,1\text{M HCl}$  с пластинами лейкократового гранита (см. табл. 8). Пояснения в тексте

Ранее нами [43, 44] было показано, что для количественного выражения миграционной активности ( $MA$ ) следует использовать относительные величины, отражающие долю выноса (или привноса) каждого компонента по отношению к его исходному количеству в данном объеме горной породы:

$$MA = (n - n_0)/n_0,$$

где  $n$  — количество компонента в метасоматической зоне, всей колонке или любом объеме;  $n_0$  — исходное количество компонента до метасоматоза в том же объеме. Удобно, что в силу своей относительности численные значения  $MA$  независимы от единиц измерения количества вещества (в мг, мас.% или мольных количествах), а также одинаковы при выражении компонентов в окислах или элементах. В случае выноса компонента они имеют знак минус, а при привносе — плюс.

Ряд миграционной активности компонентов в кол. М-10, определенный таким образом, приобретает хорошее согласование с рядом термодинамической подвижности:  $K(-0,433)$ ,  $Fe(-0,372)$ ,  $Na(-0,355)$ ,  $Mg(-0,288)$ ,  $Ca(-0,258)$ ,  $Si(-0,060)$ ,  $Al(-0,007)$ .

Миграционная активность компонентов в колонке кислотного выщелачивания, полученной при  $300^\circ C$  (оп. М-11), также хорошо соответствует дифференциальной подвижности в этих условиях:  $Mg(-0,372)$ ,  $Fe(-0,311)$ ,  $Na(-0,307)$ ,  $Ca(-0,288)$ ,  $K(-0,156)$ ,  $Si(-0,017)$ ,  $Al(-0,006)$ .

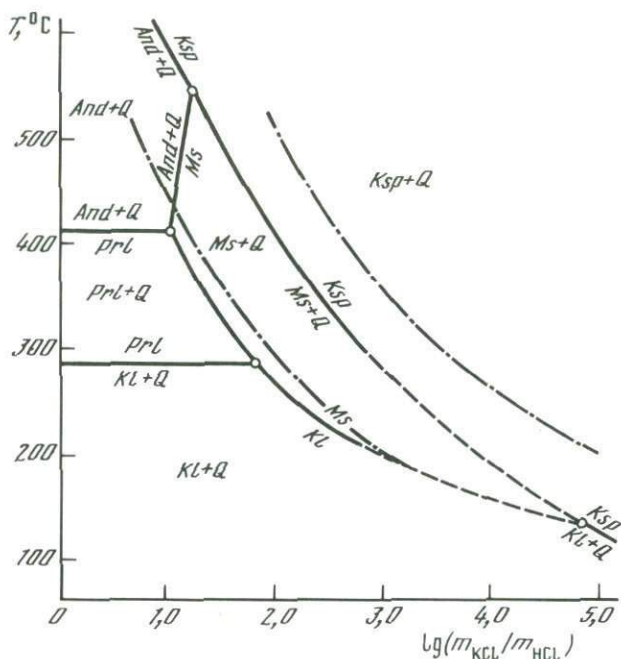
Масса титана сохраняет примерное постоянство по зонам колонок, доля его выноса незначительна. Инертность титана согласуется с устойчивостью примесных фаз — сфена и рутила, образующихся при разложении основного носителя титана — биотита.

Рассмотренные экспериментальные колонки могут быть параллелизованы с наиболее кислотными фациями средне- и высокотемпературных вторичных кварцитов, для которых характерно глубокое преобразование породы с выносом всех оснований и развитием в тыловых зонах каолинита, пирофиллита, андалузита.

#### РАСТВОРЫ СИСТЕМЫ $H_2O-NCl-KCl \pm [Q]$

Для интерпретации условий калиевого кислотного метасоматоза гранитоидных пород под действием растворов с переменным отношением  $KCl/HCl$  важное значение имеет исследование минеральных равновесий в модельной системе  $K_2O-Al_2O_3-SiO_2-H_2O-HCl$ , достаточно хорошо изученной благодаря усилиям многих экспериментаторов [38, 58, 63, 114, 186, 239]. Из них следует особо отметить пионерскую работу Дж. Хемли [186], в которой эксперимент был проведен впервые с позиций рассмотрения химического взаимодействия в открытой системе с инертным поведением  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$  и вполне подвижным  $H_2O$ ,  $HCl$  и  $KCl$ . Это позволило автору сделать ряд важных геологических выводов, в частности подчеркнуть определяющую роль величины отношения  $KCl/HCl$  в растворе для развития аргиллизационной, мусковитизационной или калишпатизационной горных пород.

Полный топологический анализ системы и экспериментальные исследования всех главных равновесий выполнены И.П. Ивановым [63],



Р и с. 10. Фазовые соотношения в системе  $K_2O-Al_2O_3-SiO_2-H_2O-HCl$  при  $P = 1,0$  кбар и избытке кварца по данным [58]. Штрих-пунктирными линиями показано положение равновесий  $Ksp = Ms + Q$  и  $Ms = Kl$  по Дж. Хемли [186]

В.А. Жариковым и др. [38]. Полученные данные впоследствии уточнялись в работах [58, 64, 114]. На рис. 10 приведена диаграмма, построенная по экспериментальным данным О.Н. Беляевской [58] при  $P_{H_2O} = 1$  кбар и избытке кварца. Для сопоставления нанесено положение моновариантных линий, ограничивающих поле  $Ms + Q$  по Дж. Хемли [186]. Результаты хорошо совпадают для равновесий мусковита с пирофиллитом и каолинитом и обнаруживают расхождение примерно на  $0,5 \lg(m_{KCl}/m_{HCl})$  для равновесия  $Ms + Q = Ksp$ . По данным работ [38, 63] поле мусковита в высокотемпературной части диаграммы еще сильнее смещено в кислую область, а более поздние результаты А.Ф. Редькина [114] близки к данным Дж. Хемли.

По-видимому, расхождения связаны с различиями в методике исследований и обусловлены неконтролировавшимися колебаниями активности кремнезема, глинозема и отношения  $a_{K^+}/a_{H^+}$  в условиях экспериментов. В целом они отражают возможную величину ошибки при современном состоянии изученности системы. Следует также иметь в виду сильную зависимость устойчивости пирофиллита от активности кремнезема и глинозема (см. рис. 5 и [64, 114]) и необходимость уточнения поля стабильности андалузита в связи с регулярным образованием  $x$ -And при экспериментах.

Минеральный состав тыловых зон экспериментальных колонок, образующихся в результате воздействия растворов с переменным отноше-

нием  $m_{\text{KCl}}/m_{\text{HCl}}$  на гранит и другие алюмосиликатные породы, находится в хорошем соответствии с равновесной диаграммой фазовых соотношений в системе  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2\text{--H}_2\text{O--HCl--KCl}$  (см. рис. 10). Серией экспериментов, проведенной при  $T = 500^\circ\text{C}$ ,  $P = 1$  кбар (Таблица I, № 17–60), установлено, что по мере увеличения отношения  $m_{\text{KCl}}/m_{\text{HCl}}$  в растворе происходит закономерная смена алюмосиликатных минералов в тыловых зонах колонок:  $x\text{-And} \rightarrow Ms \rightarrow Ksp$ . Для образования колонок с мусковитом в тыловой зоне вместо  $x\text{-And}$  необходимо более чем 5-кратное превышение концентрации KCl над HCl. При достижении 40-кратного превышения мусковит, в свою очередь, сменяется калиевым полевым шпатом. В логарифмической шкале соответствующие значения  $\lg(m_{\text{KCl}}/m_{\text{HCl}})$  равны 0,7 и 1,6.

В тех опытах, где внешний раствор не содержал кремнезема, формировались колонки с бескварцевыми  $x$ -андалузитовой, мусковитовой или калишпатовой тыловыми зонами. Насыщение раствора кремнеземом приводит к появлению двуминеральных тыловых зон, в которых в парагенезисе с одним из глиноземсодержащих минералов ( $x\text{-And}$ ,  $Ms$  или  $Ksp$  в зависимости от отношения KCl/HCl в растворе) находится кварц.

Серия опытов при  $400^\circ\text{C}$  проведена в условиях насыщения раствора по кварцу, поэтому тыловые зоны, как правило, двуминеральны:  $Q + Prl$ ,  $Q + Ms$ ,  $Q + Ksp$ . Мы никогда не наблюдали образования  $x\text{-And}$  при  $400^\circ\text{C}$ , место которого в тыловых зонах колонок занимает пирофиллит. Отметим, что по расчетным данным Р. Винча [260] верхняя граница устойчивости пирофиллита ( $Prl \rightleftharpoons And + Q$ ) при  $P_{\text{H}_2\text{O}} = 1,0$  кбар соответствует  $426^\circ\text{C}$ , что хорошо согласуется с экспериментальными результатами А.Ф. Редькина [92] и И.П. Иванова [64, 114]. По мере возрастания калиевости растворов устанавливается четкая закономерность: пирофиллит в тыловых зонах сменяется мусковитом и затем калиевым полевым шпатом. При этом образование  $Ms$  и  $Ksp$  требует воздействия растворов, более богатых калием, чем при  $500^\circ\text{C}$ , имеющих величину отношения  $m_{\text{KCl}}/m_{\text{HCl}} > 15$  для  $Ms$  и  $> 100$  для  $Ksp$ . В логарифмическом масштабе верхний и нижний пределы формирования колонок с кварц-мусковитовой тыловой зоной равны 1,25 и 2,25, что довольно близко к положению поля мусковита на рис. 10.

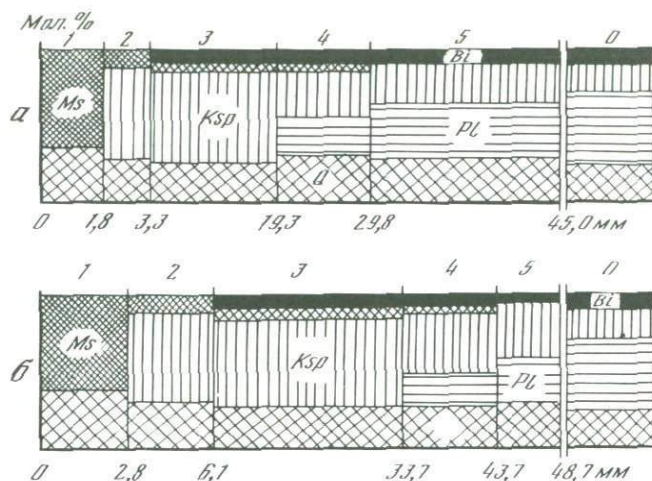
Экспериментальные колонки, образующиеся в условиях низкой концентрации калия в растворах ( $m_{\text{KCl}}/m_{\text{HCl}} < 15$ ), мало отличаются от полученных в растворах HCl без калия. Новый тип зональности возникает, когда величина отношения  $m_{\text{KCl}}/m_{\text{HCl}}$  оказывается достаточной для появления кварц-мусковитовой тыловой зоны (рис. 11). Как можно заключить на основании сопоставления с кол. М-8 (см. рис. 4, б), отличия не ограничиваются появлением иной тыловой зоны. В средних и передовых зонах они выражаются в заметном увеличении калиевого полевого шпата и по абсолютному количеству, и по отношению к плагиоклазу. В результате более раннего исчезновения из зон колонки  $Pl$  при сохранении  $Ksp$  возникает зона  $Q + Ksp + Ms$  (2), отсутствовавшая в предыдущем типе зональности. Как известно, эта зона характерна для природных грейзеновых колонок. Соответствующим образом изменяется ряд подвижности, в котором калий приобретает большую инертность: (Na, Ca), (Fe, Mg), K | Si, Al, Ti.

Т а б л и ц а 9

Минеральный и химический состав (в мас.%) метасоматических зон экспериментальных колонок в опытах с растворами  $H_2O-HCl-KCl \pm [Q]$ ,  $H_2O-HCl-NaCl + [Q]$ ,  $H_2O-HCl-NaCl-KCl + [Q]$ ,  $H_2O-CaCl_2 + [Q]$ ,  $H_2O-HCl-CaCl_2$

№ опыта	Условия опыта	№ зоны	Мощность зоны, мм	Минеральный состав зоны
M-1	Биотитовый гранит, $\alpha = 30\%$ , $T = 400^\circ C$ , 1,0 м KCl + 0,05 м HCl + + [Q], $t = 161$ ч	1	1,8	$Q + Ms$
		2	1,5	$Q + Ms + Ksp$
		3	16,0	$Q + Ksp + Bi_{4,6} + Ms$
		4	10,5	$Q + Ksp + Pl_{2,6} + Bi_{5,4} + Ms$
		5	15,2	$Q + Pl_{2,6} + Ksp + Bi_{5,4}$
		0	—	Bi-гранит, $\alpha = 30\%$
M-3	Биотитовый гранит, $\alpha = 30\%$ , $T = 400^\circ C$ , 1,0 м KCl + 0,05 м HCl + + [Q], $t = 500$ ч	1	2,8	$Q + Ms$
		2	3,3	$Q + Ksp + Ms$
		3	27,6	$Q + Ksp + Bi_{4,4} + Ms$
		4	10,0	$Q + Ksp + Pl_{2,8} + Bi_{5,9} + Ms$
		5	5,0	$Q + Ksp + Pl_{3,2} + Bi_{6,3}$
Б-1	Латит, $\alpha = 12\%$ , $T = 400^\circ C$ , $P = 0,2$ кбар, 1,0 м KCl + 0,1 м HCl $t = 336$ ч	1	0,7	$Ms$
		2	2,0	$Ksp$
		3	7,7	$Ksp + Bi_{2,9}$
		4	15,0	$Ksp + Bi_{2,9} + (Pl_{3,8})$
		0	—	Латит, $\alpha = 12\%$
Г-11	Лейкократовый гранит, $\alpha = 28\%$ , $T = 400^\circ C$ , 0,02 м $K_2SiO_3$ + + 0,1 м HCl + [Q], $t = 336$ ч	1	0,8	$Q + Ms + (Ksp, Pl)$
		2	6,8	$Q + Ms + Ksp + Pl$
		3	17,4	$Q + Ksp + Pl + Bi$
		0	—	Лейкократовый гранит, $\alpha = 28\%$
M-13	Биотитовый гранит, $\alpha = 30\%$ , $T = 400^\circ C$ , 1,0 м NaCl + 0,1 м HCl + + [Q], $t = 240$ ч	1	2,4	$Q + Prl$
		2	3,0	$Q + Prl + Ms + (Pl_{1,0})$
		3	4,8	$Q + Pl_{2,1} + Ms + (Prl)$
		4	1,5	$Q + Pl_{1,9} + Ksp + Ms + (Bi_{5,6})$
		5	33,3	$Q + Pl_{1,8} + Ksp + Bi_{6,1} + (Ms)$
M-2	Bi-гранит, $\alpha = 30\%$ , $T = 400^\circ C$ , 0,8 м NaCl + 0,2 м KCl + 0,006 м HCl + + [Q], $t = 240$ ч	1	0,7	$Q + Pl_{1,6} + Ksp + Ms$
		2	13,1	$Q + Pl_{1,7} + Ksp + Bi_{4,8} + Ms$
		3	31,2	$Q + Pl_{1,9} + Ksp + Bi_{4,3}$
1190	Гранодиорит, $\alpha = 35\%$ , $T = 300^\circ C$ , 0,1 м $CaCl_2$ + [Q], $t = 332$ ч	1	0,5	$Q + Ep_{2,7} + Chl_{2,6} + Pl_{2,2}$
		2	3,0	$Q + Pl_{2,5} + Ep_{1,9} + Chl_{3,9} + (Ksp)$
		3	45,7	$Q + Pl_{3,1} + Ksp + Am_{5,0} + Bi_{5,6}$
		0	—	Гранодиорит, $\alpha = 35\%$
1218	Гранодиорит, $\alpha = 35\%$ , $T = 500^\circ C$ , 0,1 м $CaCl_2$ + + 0,001 м HCl, $t = 408$ ч	1	3,5	$Ep_{1,8} + Pl_{7,3} + Am_{3,4} + (Q)$
		2	3,9	$Q + Pl_{7,2} + Ep_{1,3} + Am_{3,6}$
		3	10,0	$Q + Pl_{5,7} + Am_{3,7} + Bi_{4,9} + (Ksp)$
		4	32,6	$Q + Pl_{3,4} + Ksp + Am_{3,8} + Bi_{4,9}$

	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	Сумма
	43,2	0,3	12,4	0,6	0,4	0,5	0,2	4,7	62,3
	50,6	0,3	10,3	0,1	0,2	0,5	0,0	7,8	69,8
	49,4	0,3	10,2	1,2	0,7	0,5	0,2	8,2	70,7
	51,8	0,2	10,2	1,3	0,6	0,9	1,4	4,8	71,2
	49,3	0,3	10,1	1,3	0,6	1,3	2,0	3,7	68,6
	49,7	He ан.	10,2	1,4	0,9	1,2	2,9	3,0	69,3
	41,1	0,2	12,3	0,8	0,3	0,2	0,1	4,1	59,1
	55,7	0,2	10,3	0,3	0,4	0,3	0,2	8,4	75,8
	49,6	0,2	10,4	1,1	0,8	0,3	0,3	7,8	70,5
	48,4	0,2	10,4	0,9	0,6	0,8	1,1	5,6	68,0
	51,8	0,2	10,3	0,9	0,5	1,3	1,6	4,9	71,5
	29,2	0,7	21,5	0,6	0,5	1,4	0,6	8,7	63,2
	54,9	0,7	15,5	0,3	0,3	0,4	0,5	14,2	86,8
	55,2	0,6	15,1	0,8	1,0	0,7	0,3	13,5	87,2
	54,1	0,6	15,0	2,4	1,5	0,8	0,8	12,3	87,5
	55,7	0,7	15,0	3,7	0,7	4,0	2,9	5,1	87,8
	67,3	0,2	10,2	0,0	0,0	0,1	0,8	3,5	82,1
	65,0	0,2	8,9	0,1	0,0	0,2	2,1	3,8	80,3
	65,3	0,2	8,9	0,5	0,1	0,3	2,5	4,2	82,0
	55,3	0,2	9,1	0,3	0,1	0,4	2,7	3,6	71,7
	42,2	0,2	10,5	0,0	0,0	0,1	0,1	0,2	53,3
	43,4	0,1	10,7	0,1	0,1	0,2	1,2	0,5	56,3
	42,9	0,1	9,1	0,2	0,1	0,9	1,8	1,2	56,3
	52,2	0,2	9,3	0,6	0,3	0,9	2,2	2,3	68,0
	50,6	0,3	10,2	1,5	0,6	1,0	2,4	2,9	69,5
	49,1	0,2	9,5	0,6	0,4	0,8	2,2	2,5	65,3
	51,1	0,2	10,9	1,2	0,8	1,0	2,8	3,2	71,2
	49,6	0,3	10,4	1,2	0,9	1,1	2,6	2,9	69,0
	30,9	0,2	9,4	2,2	1,2	3,8	1,8	0,3	49,8
	44,0	0,6	10,7	1,9	1,0	3,5	2,5	0,6	64,8
	41,7	0,5	10,1	2,6	1,3	2,5	2,3	2,3	63,1
	42,8	0,5	10,1	2,4	1,4	2,6	2,5	2,3	64,6
	21,5	0,3	9,7	2,1	0,9	7,2	0,5	0,1	42,3
	35,0	0,3	10,3	1,2	0,8	6,6	0,8	0,2	55,2
	45,5	0,3	10,0	1,8	1,4	4,3	1,5	0,9	65,7
	42,3	0,5	10,2	1,6	1,3	2,7	2,2	1,9	62,6



Р и с. 11. Метасоматическая зональность и количественные соотношения минералов в колонках кислотного калиевого метасоматоза биотитового гранита при различной продолжительности экспериментов ( $T = 400^\circ \text{C}$ ,  $P = 1,0$  кбар,  $1,0 \text{ м КСl} + 0,05 \text{ м НСl}$ )  
 а -  $t = 161$  ч (оп. М-1); б -  $t = 500$  ч (оп. М-3)

Увеличение продолжительности опыта от 161 до 500 ч сопровождается разрастанием колонки, увеличением ширины зон, но не приводит к появлению новых зон или каким-либо заметным изменениям в количественных соотношениях между минералами (см. рис. 11, б). Каждая зона, разрастаясь в мощности, сохраняет свои минеральный состав и структуру. Валовой химический состав зон кол. М-1 и М-3, изображенных на рис. 11, представлен в табл. 9. Он довольно хорошо сохраняется по зонам при увеличении длительности процесса. В отличие от опытов в НСl здесь наряду с выносом большинства компонентов имеет место принос калия.

Т а б л и ц а 10

Концентрация компонентов во внешнем растворе при различной продолжительности экспериментов ( $T = 400^\circ \text{C}$ ,  $P = 1,0$  кбар, раствор  $1,0 \text{ м КСl} + 0,05 \text{ м НСl} + [Q]$ , порода - биотитовый гранит)

№ опыта	Время, ч	Способ анализа	Единица измерения	SiO <sub>2</sub>
М-1	161	Химический анализ раствора	мг/кг Н <sub>2</sub> О -lg m	1710 1,546
		Расчет по выносу из колонки	мг/кг Н <sub>2</sub> О -lg m	98,2 2,786
М-3	500	Химический анализ раствора	мг/кг Н <sub>2</sub> О -lg m	400 2,177
		Расчет по выносу из колонки	мг/кг Н <sub>2</sub> О -lg m	166 2,559

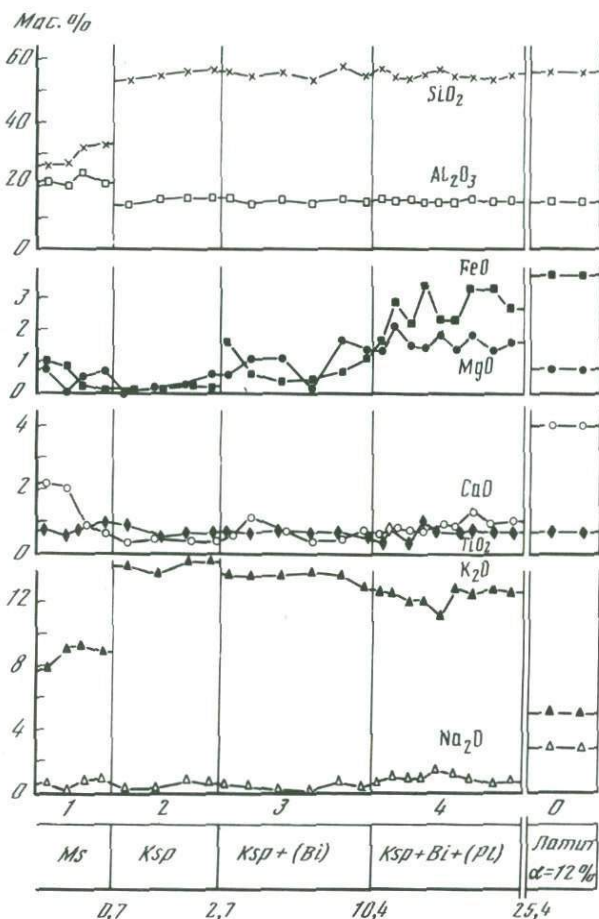
В табл. 10 приведены данные по концентрации компонентов во внешнем растворе при продолжительности взаимодействия 161 и 500 ч. Результаты химического анализа раствора сильно занижены по сравнению с расчетом по выносу из зон колонки, основанным на данных сканирования на микрозонде (см. табл. 9).

Интенсификация выноса натрия с уменьшением кислотности, но введением в раствор калия свидетельствует о заметной роли реакций катионного обмена ( $K^+ \rightleftharpoons Na^+$ ) наряду с реакциями гидролиза ( $H^+ \rightleftharpoons Na^+$ ). Уменьшение выноса  $SiO_2^0$  из колонки может быть связано с ослаблением гидролитического разложения полевых шпатов, приводящего к образованию высокорастворимого аморфного кремнезема. Этот вывод согласуется с понижением концентрации  $SiO_2$  во внешнем растворе, по данным химического анализа, до уровня, соответствующего концентрации насыщения по кварцу  $lg m_{SiO_2} = -1,546$  (см. табл. 10, оп. М-1).

На рис. 12 показана миграция компонентов при формировании своеобразной колонки калиевого кислотного метасоматоза субщелочного бескварцевого латита из третичных эффузивов рудного поля полиметаллического месторождения Маджарово (Болгария). Этот опыт был проведен при  $T = 400^\circ C$  и низком давлении (0,2 кбар). При этих условиях можно предполагать расслоение раствора 1,0 м KCl + 0,1 м HCl (по аналогии со свойствами 1,0 м NaCl). Поскольку пробирка была укороченной (25 мм) и лежала на дне вкладыша горизонтально, порода взаимодействовала с донной тяжелой фазой, имеющей концентрацию KCl  $n \cdot 10$  мас. %.

Образовавшаяся колонка очень глубоко проработана и имеет четкое, хорошо выраженное зональное строение (см. фиг. 5). За исключением узкой тыловой зоны, сложенной мономинеральным мусковитом, вся основная часть колонки интенсивно калишпатизирована. Калиевым полевым шпатом последовательно замещаются все Al-содержащие минералы исходной породы. Количество  $K_2O$  при этом возрастает с 5 до 14 мас. %. В самой передовой зоне (4), кроме  $Ksp$ , сохраняются только

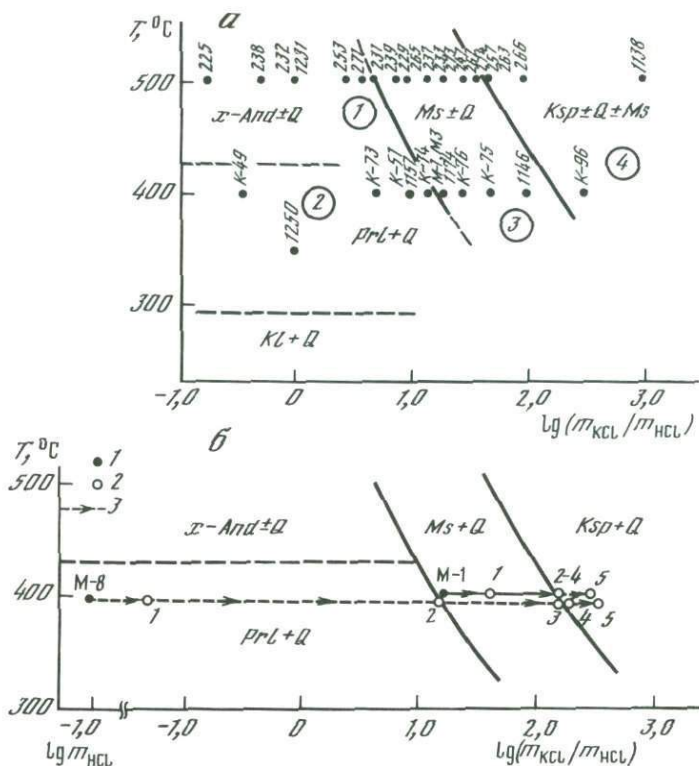
	Ti	Al	Fe	Mg	Ca	Na
He ан.	He обн.	23,5	1,0	6,4	280	
—	—	3,375	4,386	3,797	1,915	
0,0	3,2	30,2	33,3	50,4	315,7	
—	3,920	3,266	2,863	2,900	1,862	
He ан.	0,4	22,6	1,2	15,6	370	
—	4,829	3,392	4,275	3,410	1,794	
1,6	0,0	70,8	29,0	107,7	364,2	
4,478	—	2,897	2,922	2,571	1,800	



Р и с. 12. Схема зональности и распределение компонентов в экспериментальной колонке кислотного калиевого метасоматоза латита (оп. Б-1,  $T = 400^{\circ}\text{C}$ ,  $P = 0,2$  кбар,  $1,0\text{m KCl} + 0,1\text{m HCl}$ ,  $t = 336$  ч)

биотит и немногочисленные реликты плагиоклаза. Содержание Na и Ca при этом резко падает по сравнению с исходным. В то же время дальнейший вынос Fe, Mg, Ca и Na происходит постепенно. Обращает на себя внимание резкая граница между калишпатовой (2) и мусковитовой (1) зонами, на которой ступенчато, с резким разрывом профиля изменяется содержание  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  и  $\text{K}_2\text{O}$ . Некоторое накопление MgO и FeO связано с их вхождением в мусковит (Таблица V, № 45).

Среди экспериментальных колонок, полученных в результате воздействия на гранит и другие породы кислых калийсодержащих растворов в температурном диапазоне  $350\text{--}500^{\circ}\text{C}$ , могут быть выделены три типа, отвечающие трем природным метасоматическим формациям: вторичным кварцитам, грейзенам и кварц-калишпатовым метасоматитам [22, 24, 58]. Все эти три типа околорудных изменений горных пород могут возникать



Р и с. 13. Зависимость минеральных парагенезисов зон экспериментальных колонок от температуры и отношения  $m_{\text{KCl}}/m_{\text{HCl}}$  в исходном растворе ( $P = 1,0$  кбар)

*a* – типы экспериментальных колонок и минеральные парагенезисы их тыловых зон: 1–4 – номера полей, соответствующих условиям образования андалузитовых вторичных кварцитов (1), пиррофиллитовых вторичных кварцитов (2), мусковитовых грейзенов (3) и кварц-каллишпатовых метасоматитов (4); номера опытов см. в Таблице I (Приложение); *б* – изменение состава порового раствора в зонах кол. М-1 и М-8: 1, 2 – фигуративные точки; 1 – опытов, 2 – зон колонок (см. рис. 4, б и 14, а); 3 – тренды изменения состава порового раствора при движении от тыловых зон к передовым

при одинаковых  $P$ – $T$  условиях, сменяя друг друга в закономерной последовательности в результате возрастания отношения  $m_{\text{KCl}}/m_{\text{HCl}}$  в растворе: вторичные кварциты  $\rightarrow$  грейзены  $\rightarrow$  кварц-каллишпатовые метасоматиты [58, 60, 140]. В зависимости от температуры среди колонок, моделирующих вторичные кварциты, выделяются два подтипа: кварц-андалузитовый (500  $^\circ\text{C}$ ) и кварц-пиррофиллитовый (400, 350  $^\circ\text{C}$ ).

Соотношения между выделенными типами иллюстрирует диаграмма  $T$ – $\lg(m_{\text{KCl}}/m_{\text{HCl}})$ , построенная по данным Таблицы I (рис. 13, а). Обнаруживающееся соответствие условий образования минеральных парагенезисов тыловых зон колонок на рис. 13, а полям стабильности  $x\text{-And}$ ,  $\text{PrL}$ ,  $\text{Ms}$  и  $\text{Ksp}$  на равновесной диаграмме системы  $\text{Al}_2\text{O}_3$ – $\text{SiO}_2$ – $\text{H}_2\text{O}$ – $\text{KCl}$ – $\text{HCl}$  (см. рис. 10) доказывает достижение равновесных соотношений между внешним раствором и тыловой зоной колонки в рассмот-

ренной серии моделирующих экспериментов. Присутствие мусковита совместно с  $Ksp$  в поле 4 на рис. 13 не противоречит условиям равновесия, так как парагенезис  $Ksp + Ms$  в тыловой зоне появляется только при отсутствии кварца, когда  $a_{SiO_2}$  в растворе не зафиксирована уровнем насыщения и система приобретает дополнительную степень свободы.

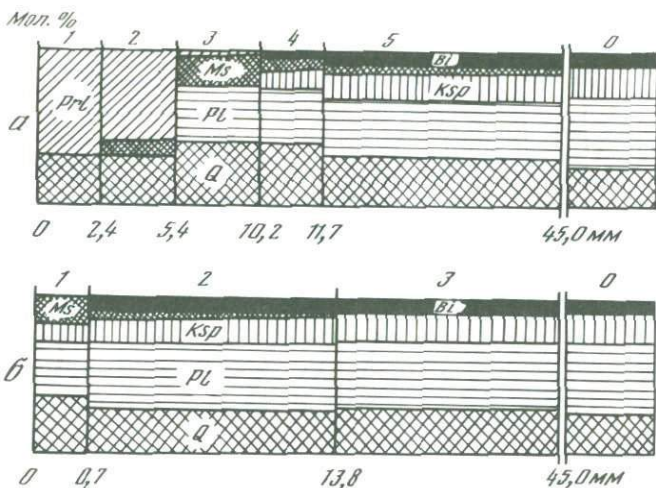
Экспериментальные диаграммы (см. рис. 10 и 13, а) могут быть использованы для оценки изменения состава порового раствора по зонам метасоматических колонок. На рис. 13, б произведена такая оценка для оп. М-1 и М-8. Величина отношения  $m_{KCl}/m_{HCl}$  в тыловых зонах (1) установлена по данным измерения рН внешнего раствора после опыта и определения в нем концентрации калия (см. табл. 4 и 10). Фигуративные точки остальных зон (2–5) нанесены в соответствии с их минеральным составом (см. рис. 4, б и 11, а). Несмотря на существенное различие внешних растворов в оп. М-8 и М-1, составы поровых растворов в передовых зонах этих колонок близки, так как они в основном обусловлены составом исходного гранита. Чем более неравновесен с породой начальный раствор, тем длиннее путь изменения его состава на диаграмме (М-8  $\gg$  М-1).

#### РАСТВОРЫ СИСТЕМЫ $H_2O-HCl-NaCl \pm [Q]$

На рис. 14, а приведена колонка, полученная в результате воздействия на биотитовый гранит (обр. з-11/69) сильноокислого Na-содержащего раствора  $1,0 m NaCl + 0,1 m HCl + [Q]$  (см. табл. 11). Сходство ее строения с кол. М-8, полученной при тех же  $P-T$  условиях в растворе  $0,1 m HCl + [Q]$  без натрия (см. рис. 4, б), позволяет заключить, что определяющую роль в характере возникающей зональности играет высокая кислотность, а не наличие или отсутствие в растворе натрия. Примечательно, что в средних и передовых зонах обеих колонок происходит мусковитизация гранита, подобно тому, как это имеет место при воздействии кислых калиевых растворов (см. рис. 11), но с той разницей, что там мусковит развивается преимущественно по плагиоклазу, а здесь первым замещается калиевый полевой шпат. Режим подвижности компонентов характеризуется большей подвижностью калия по отношению к натрию и кальцию:  $(Fe, Mg), K, (Na, Ca) | Si, Al, Ti$ .

Умереннокислые растворы слабо изменяют гранит. Воздействие раствора  $0,8 m NaCl + 0,2 m KCl + 0,0063 m HCl + [Q]$ , содержащего одновременно Na и K, вызывает мусковитизацию гранита в тыловой зоне (см. рис. 14, б). В колонке сохраняются оба полевых шпата, а мусковит развивается преимущественно по биотиту. Можно полагать, что "мусковитовые граниты", встречающиеся на удалении от зон интенсивных изменений, образуются в результате воздействия растворов подобного состава. В этих условиях все компоненты породы, кроме Fe и Mg, сохраняют инертность:  $(Fe, Mg) | K, (Na, Ca), Si, Al, Ti$ , а тыловая зона колонки имеет четырехминеральный состав.

Лейкократовый гранит под действием умереннокислых растворов NaCl различной концентрации (от 0,01 до 5,0 m) испытывает альбитизацию (Таблица I, № 68–74, 112–119, 132). При этом альбитом в первую очередь замещается калиевый полевой шпат, а большинство зерен кисло-



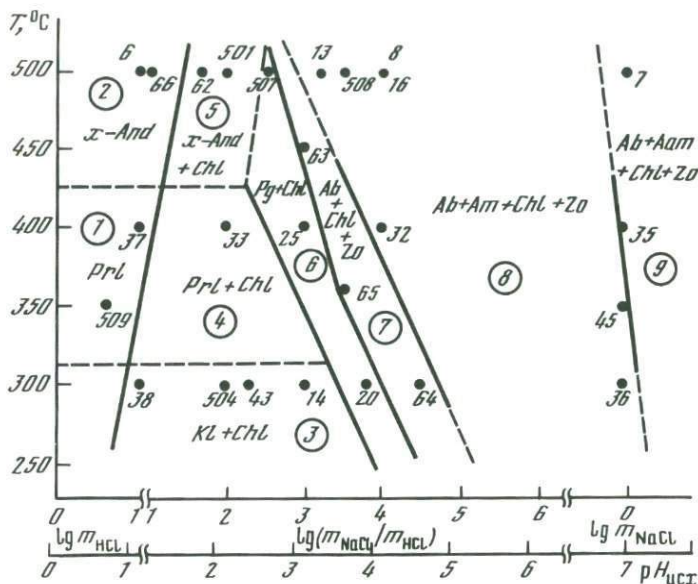
Р и с. 14. Строение экспериментальных колонок натриевого кислотного метасоматоза биотитового гранита ( $T = 400^\circ \text{C}$ ,  $P = 1,0$  кбар,  $t = 240$  ч)

*a* – оп. М-13,  $1,0m\text{NaCl} + 0,1m\text{HCl} + [Q]$ ; *б* – оп. М-2,  $0,8m\text{NaCl} + 0,2m\text{KCl} + 0,0063m\text{HCl} + [Q]$

го исходного плагиоклаза ( $Pl_{7-20}$ ) сохраняет свой состав даже в тыловой зоне. Бiotит также альбитизируется, но часто остаются его реликты, особенно в опытах с низкой концентрацией  $\text{NaCl}$ . Тыловая зона колонок имеет кварц-альбитовый состав или сложена мономинеральным альбитом, если раствор не насыщался кремнеземом ( $N^\circ 114, 116, 118$ ).

В растворах с переменным отношением  $m_{\text{NaCl}}/m_{\text{KCl}}$  без кремнезема была проведена систематическая серия экспериментов по диффузионному метасоматозу гранодиорита. На рис. 15 в координатах температура–состав исходного раствора нанесены точки опытов и поля развития устойчивых минеральных парагенезисов тыловых зон полученных экспериментальных колонок. Цифры возле точек соответствуют номерам опытов в Таблице I. Для упрощения перед ними опущена буква "Д", обозначающая эту серию экспериментов. Цифры в кружках (1–9) обозначают номера полей с соответствующими минеральными парагенезисами.

Концентрация  $\text{NaCl}$  в опытах была постоянной и равной  $1,0m$ , а концентрация  $\text{HCl}$  изменялась от  $3 \cdot 10^{-5}$  до  $10^{-1}m$ . Слева и справа в краевых частях диаграммы нанесены точки опытов, проведенных в растворах с  $0,1m\text{HCl}$  и  $1,0m\text{NaCl}$ . Вторая шкала по оси абсцисс проградуирована в ед. рН исходного раствора, диаграмма при этом остается идентичной. В зависимости от величины исходного отношения  $m_{\text{NaCl}}/m_{\text{HCl}}$  типы возникающих колонок сменяются закономерным образом. В отличие от рис. 13 диаграмма на рис. 15 не может быть отнесена к одной определенной системе, поскольку ее поля содержат различное число фаз и, следовательно, число инертных компонентов системы меняется при переходе от одного поля к другому. Максимальным числом фаз (4) обладают поля в правой части диаграммы, находящиеся в области близ-

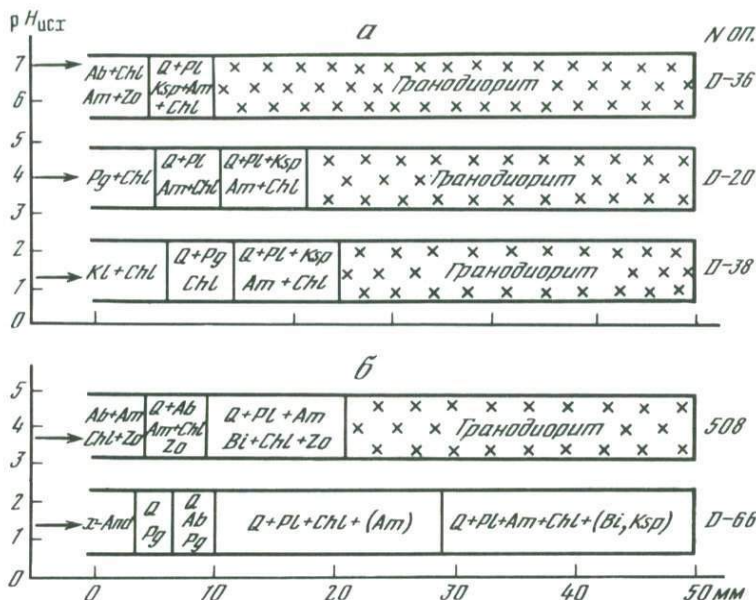


Р и с. 15. Условия образования минеральных парагенезисов тыловых зон экспериментальных колонок натриевого кислотного метасоматоза в зависимости от температуры, состава и рН исходного раствора ( $P = 1,0$  кбар, исходная порода – гранодиорит). Пояснения в тексте

нейтральных растворов. С повышением кислотности четырехфазовые поля сменяются трех-, двух- и однофазовыми. Последние отвечают условиям максимальной подвижности компонентов исходного гранодиорита (кроме Al и примесного Ti). В пределах всей диаграммы неустойчив кварц, что обусловлено изначальной ненасыщенностью внешнего раствора кремнеземом.

В условиях высокой кислотности фемические компоненты гранодиорита переходят в раствор, кальций и калий замещаются натрием, и компонентный состав тыловых зон может быть описан системой  $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}-\text{HCl}$ . Расположение полей в левой части диаграммы обнаруживает хорошее соответствие с известными диаграммами минеральных равновесий в указанной системе [188, 189, 214, 224]. Условия образования колонок с парагонитом в тыловой зоне хорошо совпадают с экспериментальными данными Дж. Хемпи и др. по устойчивости парагонита [189, 214].

При увеличении отношения  $m_{\text{NaCl}}/m_{\text{HCl}}$  в растворе до 3–3,5 и более в тыловых зонах колонок вместо парагонита появляется альбит, поле образования которого занимает всю правую половину диаграммы и продолжается за ее пределы в область щелочных растворов [57]. Совместно с альбитом в тыловых зонах присутствуют хлорит, цоизит и амфибол. Наиболее чувствительным минералом-индикатором условий кислотности–щелочности среды оказывается амфибол. Исходная актинолитовая роговая обманка гранодиорита сохраняет устойчивость в слабокислых и нейтральных растворах. При значениях рН ниже 4 амфибол исчезает, и здесь с альбитом



Р и с. 16. Схемы строения колонок натриевого кислотного метасоматоза гранодиорита, образующихся под действием растворов с переменным отношением  $m_{\text{NaCl}}/m_{\text{HCl}}$ , не насыщенным кремнеземом ( $P = 1,0$  кбар,  $m_{\text{NaCl}} = 1,0m$ )

а —  $T = 300^\circ\text{C}$ ; б. —  $T = 500^\circ\text{C}$ ; для удобства изображения масштаб тыловой части колонок на рис. 16, а увеличен в 2 раза

ассоциируют хлорит и цоизит. С увеличением  $\text{pH} > 7$  актинолит в Na-содержащих растворах замещается щелочным амфиболом типа винчита или эденита.

Примечательно, что граница между экспериментальными колонками "кислотного" и "щелочного" метасоматоза гранодиорита примерно соответствует уровню кислотности раствора  $1,0m_{\text{NaCl}}$ . Как показано на диаграмме (см. рис. 15), воздействие нейтрального раствора  $1,0m_{\text{NaCl}}$  без добавления кислоты или щелочи при  $300$  и  $350^\circ\text{C}$  не приводит к изменению состава исходного актинолита, а при  $400$  и  $500^\circ\text{C}$  вызывает его замещение щелочным амфиболом. Таким образом, один и тот же раствор по характеру воздействия на породу проявляется как нейтральный или слабощелочный при умеренных температурах и как щелочной при высоких.

На рис. 16, а приведены схемы зональной структуры основных типов экспериментальных колонок, полученных при температуре  $300^\circ\text{C}$  и различных значениях  $\text{pH}$  исходного раствора. Стрелки показывают величину  $\text{pH}$  при комнатной температуре. Во все опытах в закрытом конце пробирки сохранялся неизменный гранодиорит. Глубина метасоматической проработки столбика породы в пробирке минимальна в нейтральном растворе  $1,0m_{\text{NaCl}}$  (оп. Д-36) и возрастает с увеличением кислотности (оп. Д-20 и Д-38).

Минералы исходного гранодиорита неустойчивы в условиях опытов. Обычно первым из них исчезает биотит, псевдоморфно замещающийся

хлоритом с выделением сфена или рутила. Калиевый полевой шпат замещается кислым плагиоклазом ( $Pl_{10-15}$ ), реже чистым альбитом. При этом сохраняется неправильная, оскольчатая форма его первичных зерен. Альбитизация исходного плагиоклаза протекает очень неравномерно. Кварц присутствует в передовых и средних зонах, а из тыловых выносятся, хотя реликты его иногда сохраняются. Показательно, что в нейтральном растворе 1,0 *m* NaCl (оп. Д-36), где процесс изменения гранодиорита выражен наиболее слабо и тыловая зона сложена четырехминеральным парагенезисом  $Ab + Chl + Am + Zo$ , кварц из нее полностью вынесен. В то же время при воздействии кислых растворов, приводящих к значительно более интенсивным преобразованиям породы, реликтовые зерна кварца присутствуют в тыловой зоне в большом количестве. Это еще одно проявление эффекта пересыщения раствора кремнеземом при разложении полевых шпатов в условиях высокой кислотности растворов. Закономерная смена в тыловых зонах колонок альбита парагонитом и затем каолинитом по мере возрастания кислотности раствора происходит в соответствии с последовательностью расположения полей по изотерме 300 °С, приведенной на диаграмме рис. 15.

С повышением температуры основные черты зонального строения колонок претерпевают незначительные изменения в близнеитральной области и более существенные в кислых условиях. При температуре 500 °С преобразование гранодиорита происходит более интенсивно, чем при 300 °С, в некоторых опытах исходная порода оказывается измененной до дна пробирки (см. рис. 16, б).

В экспериментах с растворами высокой кислотности (оп. Д-6, Д-66) тыловая зона колонок при  $T = 500^\circ\text{C}$  сложена мономинеральным  $x\text{-And}$  без реликтов каких-либо других минералов. Глубже по колонке  $x\text{-And}$  сменяется парагонитом, появляются кварц, затем последовательно  $Ab$  и  $Chl$ . Показательно, что аналогичным образом изменяется и состав тыловых зон соседних колонок (см. рис. 15) при движении в сторону менее кислых растворов. Такое подобие, несомненно, свидетельствует о постепенной нейтрализации кислого раствора по мере проникновения в глубь колонки и относительном обогащении его натрием.

Метасоматические колонки, образующиеся по гранодиориту в результате воздействия сильнокислых Na-содержащих растворов (см. рис. 15, поля 1–5), могут быть параллелизованы с продуктами наиболее интенсивного кислотного метасоматоза, такими, как андалузитовые, пиррофиллитовые и каолинитовые фации вторичных кварцитов, гидротермальных и сольфатарных аргиллизитов [16, 32, 66, 77, 92, 94, 146]. Парагонитовые метасоматиты, отвечающие полю 6, редко встречаются в качестве продуктов околорудного изменения пород [33, 92], хотя входжение 2–3 мол.% парагонитового минала в мусковит довольно типично для метасоматических ореолов многих рудных месторождений [22, 122]. Типы колонок, формирующихся в условиях полей 7 и 8, наиболее близки к альбитовым пропилитам. Вместе с альбитом в тыловых зонах колонок присутствуют хлорит, цоизит и амфибол. Этот парагенезис сохраняется во всем исследованном температурном диапазоне от 300 до 500 °С. Обычно амфибол считается индикатором высокотемпературной пропилитизации. Однако в наших экспериментах каких-либо признаков разложения или замещения актинолитово-

го амфибола вплоть до  $300^{\circ}\text{C}$  не наблюдалось, хотя с понижением температуры его поле на диаграмме рис. 15 сужается. По данным П. Шифмана и Д. Лио [238], тремолит в ассоциации с *Zo*, *Chl* и  $Q \pm Ab$  сохраняет устойчивость и ниже  $300^{\circ}\text{C}$  при  $P_{\text{H}_2\text{O}} = 1,0$  кбар.

#### РАСТВОРЫ СИСТЕМЫ $\text{H}_2\text{O}-\text{HCl}-\text{CaCl}_2 \pm [Q]$

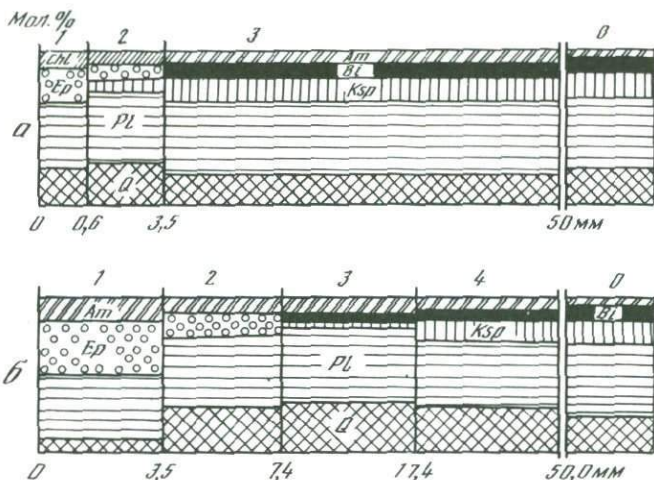
Эксперименты в Са-содержащих растворах проводили с целью моделирования эпидотовых пропилитов, обладающих явными признаками минералогической самостоятельности благодаря присутствию эпидота, тогда как характерные минералы остальных фаций пропилитовой формации (альбит, хлорит, кальцит, амфибол, калиевый полевой шпат) являются обычными и для других типов метасоматических пород.

Все экспериментальные и расчетные данные по равновесиям эпидотовых минералов обнаруживают четкие пределы их устойчивости по температуре при  $P_{\text{общ}} = \text{const}$  и сильное ограничение области стабильности с повышением  $P_{\text{CO}_2}$ . По данным обобщающей работы Б. Сторре и др. [243], цоизит при  $P_{\text{общ}} = 2,0$  кбар устойчив в чисто водном флюиде в температурном диапазоне от  $< 350$  до  $560^{\circ}\text{C}$ . С увеличением  $X_{\text{CO}_2}$  верхняя и нижняя границы его температурной стабильности быстро сближаются и при достижении  $X_{\text{CO}_2} = 0,03$  поле цоизита на  $T-X_{\text{CO}_2}$  диаграмме выклинивается. Уменьшение  $P_{\text{общ}}$  сужает пределы устойчивости цоизита, а вхождение в минерал пистацитовый (железистой) составляющей — расширяет [195, 244]. Для эпидота существенное значение приобретает влияние окислительно-восстановительных условий. Увеличение  $f_{\text{O}_2}$  способствует значительному расширению поля эпидота в область более высоких температур [195].

Все численные значения, приведенные выше, действительны для равновесий с анортитом. С уменьшением основности плагиоклаза поле стабильности эпидотовых минералов сокращается со стороны более высоких  $T$  и  $X_{\text{CO}_2}$ .

Данных по зависимости равновесий эпидотовых минералов от солевого состава раствора мало. По расчетам В. Гиггенбаха [177], основанным на термодинамических константах Г. Хелгесона и др. [185], клиноцоизит и эпидот при  $T \leq 300^{\circ}\text{C}$  и  $P_{\text{нас.пар}}$  образуются в условиях более высокой кислотности (при меньших значениях  $a_{\text{Ca}^{2+}}/a_{\text{H}^+}^2$ ), чем анортит и плагиоклаз. Метасоматические колонки с эпидотом в тыловой зоне были получены при воздействии раствора  $0,1 \text{ m CaCl}_2$  и слабкокислых растворов с переменным отношением  $\text{CaCl}_2/\text{HCl}$  или  $\text{CaCl}_2/\text{NaCl}$ , как в условиях насыщения по кварцу, так и без введения кремнезема в раствор.

На рис. 17, по данным исследования на микрозонде, показано строение колонок, полученных при  $300$  и  $500^{\circ}\text{C}$ . Условия опытов и валовой химический состав зон приведены в табл. 9. По минеральному составу и строению колонки соответствуют хлорит-эпидотовой ( $300^{\circ}\text{C}$ ) и амфибол-эпидотовой ( $500^{\circ}\text{C}$ ) фациям пропилитов. Железистость эпидота увеличивается с понижением температуры от  $Er_{1,8}$  при  $500^{\circ}\text{C}$  до  $Er_{2,7}$  при  $300^{\circ}\text{C}$ . Плагиоклаз присутствует во всех зонах обеих колонок, но имеет существенно различный состав. В более низкотемпературный кол. 1190 устанавливается относительно кислый плагиоклаз от  $Pl_{3,1}$  в исходном гранодиорите до  $Pl_{2,2}$  в тыловой зоне. В высокотемпературной колонке (оп. 1218) пла-



Р и с. 17. Строение экспериментальных колонок эпидотовых пропилитов при 300 (а) и 500°С (б). Условия опытов см. в табл. 9 (оп. 1190 и 1218)

гиоклаз приобретает основной состав, причем содержание аноритовой составляющей в нем закономерно возрастает по направлению к тыловой зоне от  $Pl_{34}$  до  $Pl_{73}$ . Соответствующим образом в зонах кол. 1218 значительно сильнее выражены привнос кальция и вынос щелочных металлов (см. табл. 9).

В наших экспериментах эпидотизация происходила при отношении  $m_{CaCl_2}/m_{HCl} \geq 100$ . При меньшей величине этого отношения вместо эпидота образуется основной плагиоклаз в ассоциации с амфиболом или хлоритом, а при дальнейшем увеличении кислотности в тыловых зонах появляются бескальциевые алюмосиликаты. Высокая концентрация кальция также неблагоприятна. В растворах 1,0  $m$   $CaCl_2$  по гранодиориту развивается парагенезис  $An + Am$  (Таблица I, № 125).

Добавление к раствору 0,1  $m$   $CaCl_2$  небольших количеств  $NaCl$  не препятствует образованию эпидота. Однако в растворах с высоким отношением  $m_{NaCl}/m_{CaCl_2}$  происходит альбитизация полевых шпатов с выделением тонкозернистого агрегата почти безжелезистого цоизита.

С повышением температуры условия для образования эпидота ухудшаются: в растворах  $CaCl_2$  и в смешанных растворах с отношением  $m_{NaCl}/m_{CaCl_2} < 5$  при 400 и 500°С наряду с эпидотом и вместо него в тыловых зонах колонок образуется основной плагиоклаз в ассоциации с амфиболом, а при 600°С — плагиоклаз с пироксеном. Основность плагиоклаза возрастает с ростом температуры вплоть до анортита. Подобные метасоматические колонки мы наблюдали среди метаморфических толщ амфиболитовой фации Карелии в зонах локальной фильтрации гидротермальных флюидов.

Введение в раствор трехвалентного железа или алюминия при высокой температуре не приводит к преимущественному росту эпидота вместо основного плагиоклаза. Присутствие  $CO_2$  в заметных количествах препятствует эпидотизации. В условиях  $X_{CO_2} = 0,1-0,2$  в тыловых зонах ко-

лонок даже при 300 и 400°С вместо эпидота развивается ассоциация плагиоклаза с кальцитом. Нам также не удавалось получить эпидот в щелочных условиях при воздействии растворов 0,1 *m* CaCl<sub>2</sub> с небольшими добавками NaOH или NaAlO<sub>2</sub>.

Хлорит в присутствии кальциевых хлоридных растворов сосуществует с амфиболом при 300°С, а при повышении температуры исчезает. В то же время в существенно натриевых растворах хлорит образуется совместно с амфиболом и плагиоклазом в тыловых зонах колонок до 500°С, но отсутствует при 600°С.

Для кол. 1190 и 1218 устанавливается одинаковый ряд подвижности: K(Na, Ca), (Fe, Mg), Si, Al, Ti, если не принимать во внимание вынос кварца из тыловой зоны кол. 1218, обусловленный отсутствием кремнезема во внешнем растворе в этом опыте.

Результаты экспериментального моделирования кислотного метасоматоза в хлоридных растворах показывают, что во всех случаях метасоматические преобразования сопровождаются интенсивным выносом компонентов в раствор. Вместе с тем специфика процесса кислотного выщелачивания во многом зависит от катионного состава раствора. В табл. 11 проведено сопоставление выноса и привноса компонентов для основных типов экспериментальных колонок, рассмотренных выше. В среднем экспериментальный кислотный метасоматоз характеризуется выносом породообразующих окислов в количестве примерно 10 г/100 см<sup>3</sup> из колонки в целом и около 40 г/100 см<sup>3</sup> из тыловых зон, представляющих крайнюю степень выщелачивания исходной породы.

В опытах с растворами HCl кислотное выщелачивание протекает в наиболее чистом виде. Выносу подвергаются все породообразующие компоненты, хотя и в различной степени (оп. М-8, 509). При этом процессе отчетливо проявляется большая инертность SiO<sub>2</sub> и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, слагающих основной каркас породы, по сравнению с основными окислами.

Обычно привнос компонентов в колонку происходит из растворов с их высокой активностью. Наиболее отчетливо это выражено для калия. Показательно, что в условиях высокой кислотности концентрации NaCl в растворе, равной 1,0*m*, недостаточно для обеспечения привноса Na<sub>2</sub>O. Воздействие раствора 1,0*m* NaCl + 0,1*m* HCl + [Q] приводит не к привносу, а к выносу натрия из колонки (оп. М-13).

Для Ca-содержащих слабокислых растворов устанавливается сильная положительная зависимость привноса CaO от температуры, связанная с образованием высококальциевых плагиоклазов (оп. 1190 и 1218).

Воздействие сильнокислых Fe-содержащих растворов приводит к развиту по граниту и другим породам железистого хлорита типа шамозита, который образуется в тыловых зонах вместо *x-And*, *Prl* или *Kf*. По мере возрастания отношения  $m_{KCl}/m_{HCl}$  в растворе шамозит сначала образует парагенезис с *Ms*, а после достижения условий стабильности *Ksp* сменяется биотитом (*Ksp* + *Bi*) [58, 140]. Во всех случаях устанавливается заметный привнос железа в колонку.

В целом, как показывают данные табл. 11, в экспериментальных колонках кислотного метасоматоза вынос компонентов преобладает над привносом и процесс развивается с увеличением пристости.

Влияние катионного состава раствора на характер преобразования по-

Таблица 11

Вынос и привнос вещества при кислотном метасоматозе гранита, гранодиорита и латита под действием хлоридных растворов

№ опыта	Условия опыта				Область выноса (привноса) *	SiO <sub>2</sub>
	раствор, порода	T, °C	P, кбар	t, ч		
М-8	0,1 т HCl + [Q], биотитовый гранит	400	1,0	330	1	-0,82
					2	-3,44
509	0,3 т HCl + [Q], гранодиорит	350	1,0	334	1	-0,95
					2	-5,66
М-1	1,0 т KCl + 0,05 т HCl + + [Q], биотитовый гранит	400	1,0	161	1	-1,33
					2	-17,36
М-3	1,0 т KCl + 0,05 т HCl + + [Q], биотитовый гранит	400	1,0	500	1	-2,08
					2	-21,20
Б-1	1,0 т KCl + 0,1 т HCl, латит	400	0,2	336	1	-4,98
					2	-70,54
М-13	1,0 т NaCl + 0,1 т HCl + + [Q], биотитовый гранит	400	1,0	240	1	-4,08
					2	-19,79
М-2	0,8 т NaCl + 0,2 т KCl + + 0,006 т HCl + [Q], биотитовый гранит	400	1,0	240	1	-0,21
					2	-1,59
1190	1,0 т CaCl <sub>2</sub> + [Q], гранодиорит	300	1,0	332	1	-3,13
					2	-32,50
1218	1,0 т CaCl <sub>2</sub> + 0,001 т HCl, гранодиорит	500	1,0	408	1	-6,57
					2	-57,68

\*1 — тыловая зона, 2 — вся колонка.

роды отчетливо выражено на треугольной диаграмме составов (в мол.%), построенной в координатах K-(Na + Ca)-Al (рис. 18). Составы зон метасоматических колонок нанесены по данным табл. 9. Траектория ксл. М-8 характеризует изменение состава гранита от передовых зон к тыловым в условиях кислотного метасоматоза в чистом виде — под действием раствора 0,1 т HCl без участия каких-либо других компонентов (кроме SiO<sub>2</sub>, вводимого в виде избытка кварца). Все остальные тренды составов отражают влияние тех или иных катионов, добавляющихся к раствору 0,1 т HCl в виде соответствующих хлоридов.

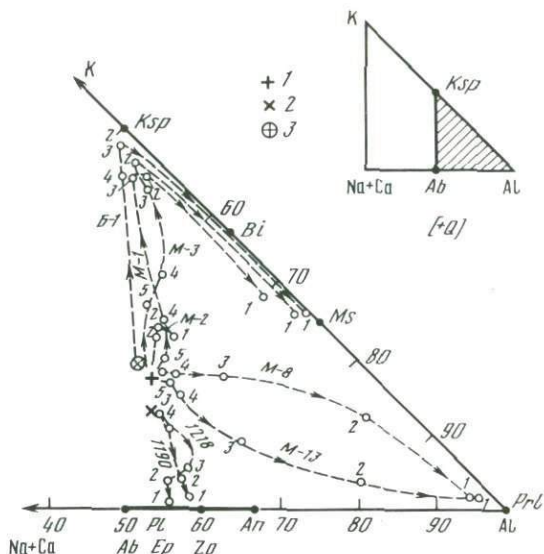
Наиболее слабое влияние оказывает добавление 1,0 т NaCl. Тренд составов кол. М-13 имеет сходную ориентировку с кол. М-8 (0,1 т HCl) и приходит практически в ту же точку — зона (1). И все же составы зон (5) — (2) отличаются существенно меньшей калиевостью (точки смещены вниз),

Вынос (-) или привнос (+) компонентов, г/100 см <sup>3</sup>							Сумма	
TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	вынос	привнос
-0,05	-0,09	-0,66	-0,73	-0,97	-2,15	-1,34	-6,81	0,0
-0,26	+1,06	-3,44	-2,39	-2,91	-7,16	-7,42	-27,02	(+1 06)
-0,03	-0,42	-1,70	-0,79	-1,69	-2,12	-1,81	-9,51	0,0
0,0	-1,36	-6,78	-4,07	-7,86	-7,59	-7,32	-40,64	0,0
0,0	-0,08	-0,53	-0,75	-0,96	-5,78	+7,25	-9,43	+7,25
0,0	+5,90	-2,08	-1,39	-1,74	-7,29	+4,51	-29,86	+10,41
-0,26	0,0	-1,14	-0,6	-1,88	-6,14	+10,27	-12,10	+10 27
-0,23	0,0	-1,56	-1,56	-2,68	-7,37	+2,90	-34,60	+2,90
-0,22	0,0	-5,27	-0,10	-8,56	-6,00	+20,00	-25,13	+20,00
0,0	+16,96	-8,22	-0,89	-7,95	-6,25	+9,55	-93,85	+26,51
-0,10	-0,39	-0,83	-1,10	-0,83	-2,06	-1,63	-11,02	0,0
-0,26	0,0	-3,65	-2,34	-2,87	-7,55	-7,81	-44 23	0,0
-0,08	-0,03	-0,54	-0,10	-0,35	-0,67	-0,19	-2,17	0,0
-0,26	-1,86	-2,12	-1,33	-1,06	-1,86	-1,33	-11 44	0,0
-0,01	-0,03	-0,09	-0,32	+0,19	-0,53	-0,33	-4,44	0,19
-0,81	-1,90	-0,54	-0,54	+3,25	-1,90	-5,42	-43 61	+3,25
-0,19	-0,13	-2,05	-0,40	+2,83	-1,80	-2 34	-13,48	+2,83
-0,54	-1,07	-0,89	-1,43	+12,50	-5,36	-5,89	-72,86	+12,50

что, как отмечалось, связано с протеканием в средних и передовых зонах колонки реакций ионного обмена ( $\text{Na} \rightleftharpoons \text{K}$ ), приводящих к альбитизации калиевого полевого шпата.

Все колонки, полученные при воздействии K-содержащих растворов (М-1, М-3, Б-1), имеют очень близкие траектории с сильным изгибом под острым углом: в передовых и средних зонах составы обогащаются калием, последовательно смещаясь к фигуративной точке калиевого полевого шпата, а в тыловой зоне резко обедняются калием и обогащаются глиноземом.

В опытах с Са-содержащими растворами тренды изменения состава по зонам направлены почти вертикально вниз, что отражает потерю калия и обогащение кальцием при некотором смещении составов в сторону накопления глинозема (кол. 1190 и 1218). Отметим, что растворы в этих



Р и с. 18. Тренды изменения состава зон экспериментальных колонок при кислотном метасоматозе под действием растворов с различной катионной спецификой: натриевой (кол. М-13), калиевой (кол. М-1, М-2, М-3, Б-1) и кальциевой (кол. 1190 и 1218). Составы зон нанесены по данным табл. 9

1 – исходный гранит; 2 – гранодиорит; 3 – латит

опытах были слабокислыми. В условиях более высокой кислотности в тыловой зоне образуется пирофиллит (Таблица I, № 122, 127, 133) и тренды приобретают Г-образный изгиб, продолжаясь к Al-углу, подобно тому, как это происходит в кислых калиевых растворах.

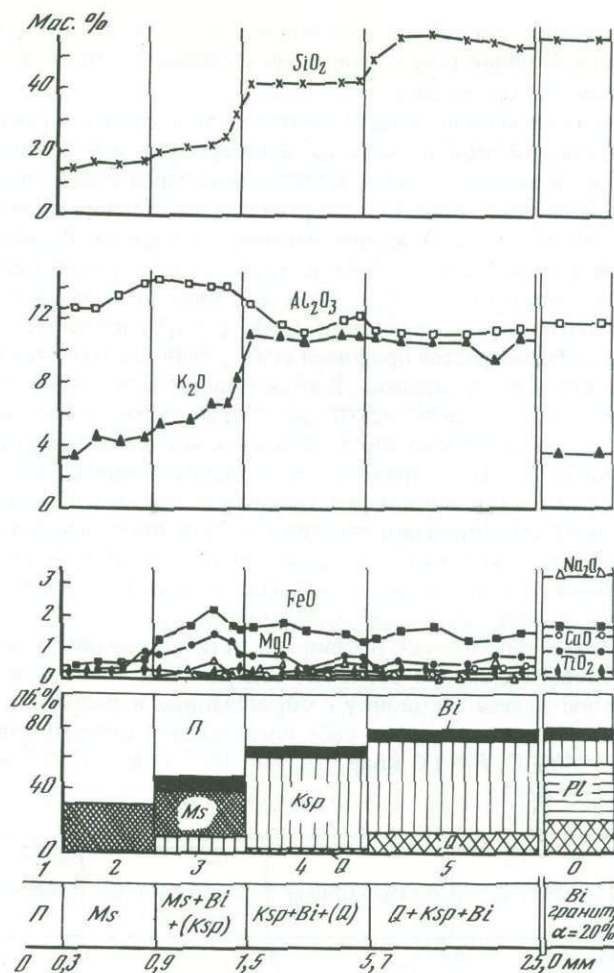
### ИНФИЛЬТРАЦИОННЫЙ МЕТАСОМАТОЗ

В природе диффузионный и инфильтрационный метасоматоз, как правило, происходят совместно с преобладанием того или другого в зависимости от геологической обстановки. Однако методически целесообразно изучать их раздельно.

В качестве примера приведем результаты нескольких экспериментов по моделированию инфильтрационной метасоматической зональности при фильтрации хлоридных растворов через порошки горных пород, уплотненные в платиновой трубке.

На рис. 19 показано распределение породообразующих компонентов в зонах инфильтрационной кол. И-27, полученной при следующих параметрах эксперимента:  $T = 500^{\circ}\text{C}$ ,  $P = 0,8$  кбар, исходная порода – биотитовый гранит (обр. 3-11/69, см. табл. 1), раствор  $1,0 \text{ m KCl} + 5 \cdot 10^{-2} \text{ m HCl}$ , объемная скорость протока  $V = 0,6 \text{ см}^3/\text{ч}$ , продолжительность эксперимента 144 ч. Исходное значение pH раствора 1,8. В процессе эксперимента на выходе периодически измеряли pH профильтровавшегося через породу раствора: 4,53 (через 24 ч), 3,78 (через 96 ч), 3,59 (через 144 ч).

Диаграмма количественного минерального состава (в об.%) на рис. 19



Р и с. 19. Инфильтрационная колонка кислотного метасоматоза биотитового гранита (оп. И-27,  $T = 500^{\circ}\text{C}$ ,  $P = 0,8$  кбар,  $1,0\text{M KCl} + 5 \cdot 10^{-2}\text{M HCl}$ )

построена по данным пересчета валового химического состава зон, усредненного по всем профилям сканирования в каждой зоне. В отличие от аналогичных диаграмм, построенных для диффузионных колонок, результаты не приведены к 100%, а отражают истинную долю объема, занятую каждым минералом, включая пористость, которой соответствует незаштрихованная площадь (П). Особенностью инфильтрационной колонки также является полный вынос с образованием пустоты (П) перед зоной (2) в интервале 0–0,3 мм. Это, по существу, еще одна зона, в которой происходит полное растворение породы (в данном случае мусковита) с резкой границей на глубине 0,3 мм.

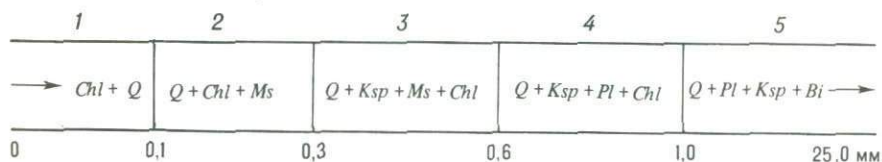
Метасоматическое преобразование гранита в оп. И-27 выражается в силь-

ной калишпатизации породы в передней части колонки и мусковитизации в тыловой части. Полный вынос кварца до глубины 5,7 мм связан с отсутствием  $\text{SiO}_2$  в исходном растворе.

В целом инфильтрационная метасоматическая колонка характеризуется интенсивной переработкой породы на большую глубину за сравнительно короткое время и незначительным количеством зерен реликтовых минералов в зонах. Только в зоне (3) сохраняется от замещения мусковитом довольно много (10,8 об.%) калиевого полевого шпата. Реликты растворяющегося на границе зон (5)/(4) кварца хотя и присутствуют в зоне (4), но составляют лишь 1,7 об.%. Во всех зонах практически полностью отсутствует плагиоклаз, содержание  $\text{CaO}$  и  $\text{Na}_2\text{O}$  нигде не превышает 0,5 мас.%, а для большинства профилей сканирования находится на пределе чувствительности метода анализа. В то же время с помощью локального анализа в центральной части некоторых зерен обнаружены реликтовые участки плагиоклаза, состав которого близок к исходному ( $P_{120}$ ).

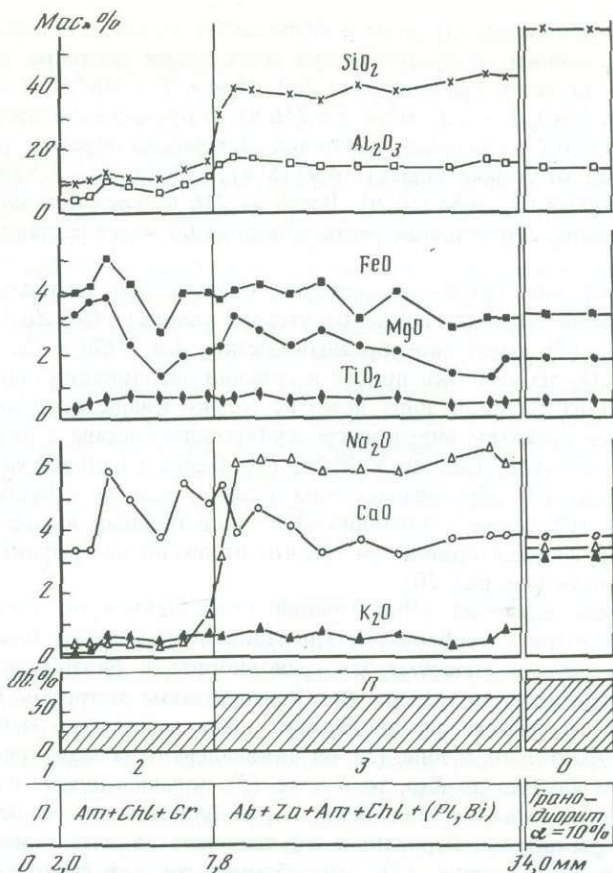
Рассмотренный оп. И-27 проведен в достаточно чистых условиях, так как на всем пути поступления и фильтрации раствора все детали установки были выполнены из коррозионностойкого титанового сплава. Распределение титана в зонах колонки доказывает полное отсутствие его привноса извне. В тыловой зоне (2) наблюдается даже незначительный вынос титана по сравнению с его исходным содержанием в граните.

В более ранних опытах, где раствор на пути следования имел контакт с хромо-никелевым сплавом ЭИ-437Б, содержащим 4 мас.% железа, происходил привнос железа в колонку с образованием в тыловой зоне вместо мусковита хлорита, что само по себе представляет интерес для изучения (оп. И-14,  $T = 400^\circ\text{C}$ ,  $P = 1,0$  кбар, раствор  $10^{-2} m \text{ KCl} + 10^{-2} m \text{ HCl}$ ,  $V = 0,25 \text{ см}^3/\text{ч}$ ,  $t = 120 \text{ ч}$ ):



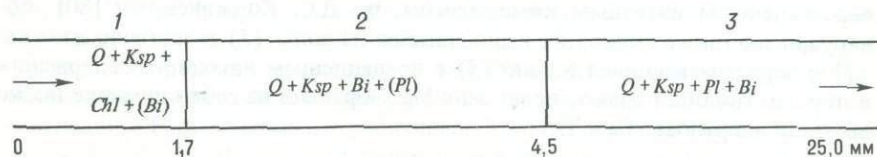
Кварц сохранялся в тыловых зонах из-за более крупных размеров зерен исходного порошка гранита в этом эксперименте. Хлорит в зонах (1)–(4) последовательно замещает  $\text{Bi}$ ,  $\text{Pl}$ ,  $\text{Ksp}$  и  $\text{Ms}$ . При этом  $\text{Al}$  и  $\text{Si}$  наследуются из породы, а  $\text{Fe}$  привносится раствором. В результате образуется сильно железистый хлорит (38,9 мас.%  $\text{FeO}$ ), соответствующий по составу псевдопюрингиту (Таблица V, № 75). Привнос железа в тыловой зоне (1) достигает 13 мас.%, к зоне (4) он постепенно падает до 3 мас.% и совсем отсутствует в зоне (5). Сопоставление кол. И-14 с И-27 доказывает ведущую роль реакций ионного обмена щелочей, а не кислотности в исчезновении плагиоклаза. Концентрация  $\text{HCl}$  в оп. И-27 и И-14 различалась не сильно, а  $m_{\text{KCl}}$  в оп. И-14 была в 100 раз ниже. В результате в кол. И-14 плагиоклаз отсутствует только на первых 0,6 мм, а в кол. И-27 – на всем ее протяжении (25 мм).

Увеличение концентрации  $\text{KCl}$  в тех же условиях приводит к образованию колонки с  $\text{Ksp}$  в тыловой зоне (оп. И-16,  $T = 400^\circ\text{C}$ ,  $P = 1,0$  кбар,



Р и с. 20. Инфильтрационная колонка альбитовой пропилитизации гранодиорита (оп. Пр-19,  $T = 500^{\circ}\text{C}$ ,  $P = 1,0$  кбар,  $0,1$  м NaCl)

раствор  $0,3$  м KCl +  $10^{-2}$  м HCl + [Q],  $V = 0,21$  см<sup>3</sup>/ч,  $t = 72$  ч):



Повышение активности калия стабилизирует биотит, реликты которого сохраняются в самой тыловой зоне. Состав хлорита идентичен кол. И-14 (псевдотюрингит).

В отличие от оп. И-14 в оп. И-16 по ходу раствора перед гранитом в платиновой трубке помещали слой измельченного кварца толщиной 5 мм, который сохранился после опыта в контакте с зоной (1). В результате никакого выноса кремнезема из зон кол. И-16 не происходит, содержание SiO<sub>2</sub> во всех зонах находится на уровне исходного гранита.

На рис. 20 приведены строение и химический состав еще одной инфильтрационной колонки, полученной при фильтрации раствора NaCl через уплотненный порошок гранодиорита (оп. Пр-19,  $T = 500^{\circ}\text{C}$ ,  $P = 1,0$  кбар, раствор  $0,1\text{ м NaCl}$ ,  $V = 1,3\text{ см}^3/\text{ч}$ ,  $t = 216\text{ ч}$ ). В процессе протока раствора исходный  $\text{pH} = 6,2$  на выходе изменялся следующим образом (в скобках указано время от начала опыта): 4,9 (18 ч); 5,6 (36 ч); 6,5 (90 ч); 7,2 (138 ч); 7,8 (186 ч); 6,8 (210 ч). Всего за 216 ч через колонку прошло  $260\text{ см}^3$  раствора, соотношение раствор/порода по массе составляет около 20С.

В передовой зоне (3) по гранодиориту образовалась типичная пропилиговая ассоциация (за исключением отсутствия кварца):  $Ab + Zo + Am + Chl$ . Тыловая зона (2) имеет своеобразный состав:  $Am + Chl + Gr$ . Интенсивный вынос  $\text{SiO}_2$  из колонки привел к сильной десиликации породы, в результате чего из тыловой зоны исчез не только кварц, но и плагиоклаз, заместившийся гранатом андрадит-гроссулярового состава с низкой железистостью ( $f = 20\text{ ат.}\%$ ; Таблица V, № 76–78). В самой тыловой части колонки перед зоной (2) образовалась зона полного выноса – пустота (1). В зонах (2) и (3) также устанавливается существенный вынос вещества, не компенсирующий привносом Na, что отражено на графике распределения пористости (см. рис. 20).

График распределения концентраций компонентов по колонке позволяет рассмотреть особенности миграции вещества при высокотемпературном натриевом метасоматозе гранодиорита в близонейтральных условиях и воздействии не насыщенных кремнеземом растворов. В условиях повышенной активности натрия калий почти полностью выносится из колонки. Однако если в зоне (3) он эквивалентно замещается натрием с образованием альбита по  $Ksp$ , то в зоне (2) полевые шпаты отсутствуют и содержание не только калия, но и натрия близко к нулю, несмотря на привнос Na раствором. Вероятным объяснением является низкая активность кремнезема в зоне (2), способствующая устойчивости глинозема граната. На границе зон (2)/(3) наблюдается одновременный скачок содержания  $\text{Na}_2\text{O}$  и  $\text{SiO}_2$ . Можно полагать, что здесь имеет место реакция типа:  $Ab + Zo + [\text{Fe}]_{aq} \rightarrow Gr + [\text{Na}]_{aq} + [\text{Si}]_{aq}$ . Источником железа является полностью растворяющаяся тыловая зона (1). Такое обогащение перемещенным инертным компонентом, по Д.С. Коржинскому [80], обнаруживает также глинозем, выносящийся из зоны (1) и частично из зоны (2) и переотлагающийся в зоне (3) с превышением исходного содержания в породе. Подобно железу ведет себя Mg. Обращает на себя внимание также высокая инертность Ca и Ti.

## ЭКСПЕРИМЕНТЫ ВО ФТОРИДНЫХ РАСТВОРАХ

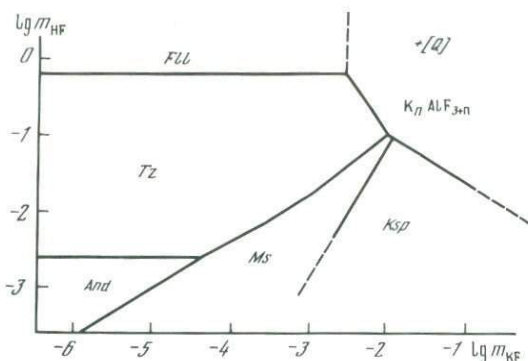
Воздействие кислых F-содержащих растворов наиболее характерно для процессов грейзенообразования. Практически всегда в метасоматитах грейзеновой формации присутствуют минералы, содержащие фтор. Конечно, участие фтора отмечается и при других метасоматических процессах, но для грейзенов фторидная специфика растворов имеет типологическое значение. Наиболее специфические в минералогическом отношении топазовые грейзены вообще не могут быть получены без фтора. Вместе с тем признаки участия фтора в гидротермальном процессе обнаруживаются намного чаще, чем топаз, который встречается далеко не на всех грейзеновых месторождениях, а там, где образуется, развит не повсеместно. Очевидно, для появления топаза необходимы особые условия, создающиеся в природе не часто, и, следовательно, топаз может служить минералом-индикатором этих специфических условий. Поэтому воспроизведению грейзеновых колонок кварц-топазовой фации мы уделяли особое внимание [60, 126].

## УСЛОВИЯ СТАБИЛЬНОСТИ ТОПАЗА

До недавнего времени условия стабильности топаза оставались неизученными. Немногочисленные экспериментальные работы были посвящены синтезу топаза [233] либо его образованию в связи с исследованиями по плавлению гранитов под действием фторидных флюидов [2]. И только в последние годы Ю.Б. Шаповаловым и нами [60, 139] были получены первые экспериментальные данные по минеральным равновесиям топаза в модельной алюмосиликатной системе  $K_2O-Al_2O_3-SiO_2-H_2O-HF$ . Представление о положении поля стабильности топаза при наиболее характерной для грейзенового процесса температуре  $400^\circ C$  дает экспериментальная диаграмма на рис. 21, которая в общих чертах хорошо согласуется с топологической диаграммой Д. Берта [164].

Экспериментальные результаты показывают, что образование топаза при  $P = 1,0$  кбар,  $T = 400^\circ C$  требует довольно высокой концентрации HF (от  $3 \cdot 10^{-3}$  до  $8 \cdot 10^{-1} m$ ) и низкой концентрации KF ( $< 10^{-2} m$ ) в гидротермальном растворе. В зависимости от температуры нижняя граница определяется равновесиями топаза с *And*, *Prl* или *Kl*, а верхняя соответствует равновесию с флюеллитом ( $AlF_3 \cdot H_2O$ ). Со стороны более высоких концентраций KF поле топаза ограничивается мусковитом и алюмофторидом калия  $K_nAlF_{3+n}$ . По определениям на микрозонде, значение  $n$  в формуле этой фазы изменяется от 0,8 до 3,7 в зависимости от  $m_{KF}$  в растворе и температуры. В качестве закалочной фазы часто присутствует гиератит ( $K_2SiF_6$ ), осложняющий интерпретацию результатов.

С повышением температуры поле топаза перемещается вверх по оси ординат и сужается за счет более сильного смещения нижней границы. При  $T = 600^\circ C$  граница между топазом и андалузитом проходит на уровне  $lg m_{HF} = -1,5$ , а верхний предел стабильности топаза поднимается в область концентрации HF, превышающей  $1,0 m$  ( $lg m_{HF} = 0,26$ ). При этом граничные значения по концентрации KF изменяются несущественно. Расчеты,



Р и с 21. Поля стабильности топаза и других минералов в системе  $K_2O-Al_2O_3-SiO_2-H_2O-HF$  на диаграмме  $lg m_{HF}-lg m_{KF}$  при  $P = 1,0$  кбар,  $T = 400^\circ C$  и избытке кварца [60, 139]

проведенные с использованием известных термодинамических констант [97, 156, 184, 185], дают значительно более низкие концентрации HF по сравнению с экспериментальными. При высоких температурах ( $600^\circ C$ ) расхождение достигает 3 порядков величины. Занижение может быть связано со значительной долей неучтенных кремне- и алюмофторидных комплексов в растворах при концентрации HF выше  $0,1 m$  и с возрастанием степени комплексообразования фтора с температурой.

В 1988 г. появилась еще одна работа по экспериментальному изучению системы  $K_2O-Al_2O_3-SiO_2-H_2O-HF$  [180]. Хотя авторы использовали другую методику и представили экспериментальные диаграммы в иных координатах ( $T-lgm_i$ ), многие результаты оказались весьма близкими. Наиболее точно совпадает положение нижней границы поля стабильности топаза (равновесие  $And + Tz + Q$ ) при  $400, 500$  и  $600^\circ C$ . В пределах  $0,5$  порядка величины  $m_{KF}$  согласуется граница устойчивости топаза по концентрации калия (буферная ассоциация  $Ksp + Ms + Tz + Q$  в интерпретации авторов). Наряду с этим имеют место и некоторые более существенные расхождения, например в отношении координат инвариантной точки  $And + Ms + Tz + Q$ , попадающей, по данным работы [180], в область значений  $m_{\Sigma K} = (1,7-4,3) \cdot 10^{-3} m$ . В целом, учитывая полную независимость исследований при отсутствии каких-либо предшествующих работ, полученное соответствие результатов можно считать весьма обнадеживающим. Однозначно подтверждаются значительное смещение поля стабильности топаза при повышении температуры в область более высоких концентраций HF и слабое влияние температуры на предельное значение концентрации  $\Sigma K$  в равновесиях с топазом, по-видимому, близкое к  $10^{-2} m$  для всего диапазона температур от  $300$  до  $700^\circ C$ .

#### МИНЕРАЛЬНЫЙ СОСТАВ МЕТАСОМАТИЧЕСКИХ КОЛОНОК

Условия и результаты экспериментов по моделированию кислотного метасоматоза под действием фторидных растворов представлены в Таблице II, а данные по химическому составу минералов метасоматических зон — в Таблице V. К сожалению, по техническим причинам мы не могли анали-

зировать на микрозонде фтор, поэтому составы минералов, содержащих фтор, аналогично содержащим воду пересчитаны на теоретическую сумму породообразующих окислов без фтора (воды), а всех остальных — приведены к 100 мас.%. Минеральный состав метасоматических зон экспериментальных колонок в опытах с фторидными растворами довольно однообразен. Преобладают кварц, калиевый полевой шпат, альбит, мусковит, находящиеся в различных сочетаниях. В передовых зонах колонок сохраняется биотит, а в тыловых иногда образуются топаз и различные фториды. Как правило, повсеместно присутствует в небольшом количестве флюорит, а из акцессорных минералов отмечаются ильменит, апатит, циркон, магнетит, рутил.

**Калиевый полевой шпат и альбит** являются основными минералами передовых и средних зон большинства колонок. Однако в условиях низкой концентрации HF или повышенной активности K и Na в воздействующем растворе они могут присутствовать и в тыловых зонах. В отличие от экспериментов с хлоридными растворами здесь часто отмечается альбитизация плагиоклаза в передовых зонах. При этом освобождающийся кальций не выносится, а образует флюорит. В результате этого процесса содержание CaO в альбите редко превышает 0,5 мас.% и только в центральной части крупных зерен может достигать 1,0–1,7 мас.% (Таблица V, № 179–184).

**Мусковит** присутствует в средних зонах почти всех полученных колонок. Он образует псевдоморфозы по биотиту и полевым шпатам в виде мелкочешуйчатых агрегатов, реже выделяется в качестве более крупных самостоятельных бесцветных псевдогексагональных кристаллов размером до 0,1 мм с  $n_m = 1,550$ . Обращает на себя внимание вхождение железа в мусковит при отсутствии магния (№ 171–174). Некоторый избыток SiO<sub>2</sub> указывает на участие фенгитовой составляющей. Сравнение мусковитов из разных зон обнаруживает некоторое возрастание содержания глинозема в направлении к тыловой части колонки. Отмечаются также небольшой дефицит калия и отсутствие следов натрия в мусковитах, полученных при воздействии растворов HF без добавления KF (№ 171 и 172 в сравнении с № 173 и 174).

**Биотит** обычно неустойчив в тыловых и частично в средних зонах колонок, но сохраняется в передовых зонах. В исходном лейкократовом граните содержание биотита очень мало (~ 1%), что осложняет оценку его стабильности по зонам. Наряду с преобладающей тенденцией разложения биотита и замещения его мусковитом наблюдаются случаи перекристаллизации и роста новых индивидов, предположительно за счет магнетита. В опытах с повышенной активностью калия в растворе биотит присутствует даже в тыловых зонах (Таблица II, № 45, 48, 51, 52, 58). При разложении в кислых растворах реликтовый биотит обедняется Fe, Mg, Ti и обогащается глиноземом.

**Топаз** Al<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>(F, OH)<sub>2</sub> образуется в тыловых зонах колонок по полевым шпатам и мусковиту в виде агрегатов очень мелких тонкопризматических кристалликов размером (5–10) × (1–2) мкм, имеющих показатели преломления, соответствующие чистому фтортопазу:  $n_g = 1,616$ ;  $n_p = 1,607$ . На дифрактограммах он диагностируется по отражениям (оп. Г-32): 3,896 (12); 3,693 (70); 3,195 (80); 3,037 (35); 2,986 (20); 2,935 (100); 2,480 (17); 2,378 (20); 2,361 (35); 2,313 (10); 2,105 (50); 2,055

Таблица 12

Химический состав (в мас.%) некоторых фторидов из тыловых зон метасоматических колонок, полученных в опытах с фторидными растворами

№ п/п	№ опыта	№ анализа	Минерал, соединение	SiF <sub>4</sub>
1	К-3	3	Флюорит (CaF <sub>2</sub> )	0,4
2	К-3	4	Флюорит	0,3
3	К-3	1	Эльпасолит (K <sub>2</sub> NaAlF <sub>6</sub> )	0,4
4	К-3	2	Эльпасолит	0,2
5	Г-12*	10	"	3,7
6	Г-15*	8	Гиератит (K <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub> )	38,7
7	Г-1	5	(K <sub>0,6</sub> Na <sub>0,4</sub> ) <sub>1,0</sub> AlF <sub>4</sub>	3,4
8	Г-1	4	Na <sub>1,5</sub> AlF <sub>4,5</sub>	0,6
9	Г-15	8	NaAlF <sub>4</sub>	0,7
10	Г-4	5	NaAlF <sub>4</sub>	0,5
11	Г-4	4	Na <sub>0,4</sub> AlF <sub>3,4</sub>	1,5
12	Г-4	3	Na <sub>0,2</sub> AlF <sub>3,2</sub>	1,5
13	Г-12*	1	FeAlF <sub>5</sub>	4,4
14	К-3	7-а	KMg <sub>1,5</sub> F <sub>4</sub>	0,0
15	К-3	5-б	K(Mg <sub>0,7</sub> Fe <sub>0,3</sub> )F <sub>3</sub>	0,0
16	К-3	6-б	K(Mg <sub>0,6</sub> Fe <sub>0,4</sub> )F <sub>3</sub>	0,1
17	К-3	7-б	K(Mg <sub>0,5</sub> Fe <sub>0,5</sub> )F <sub>3</sub>	Не ан.

\*Опыты без пробирок с малой навеской породы (60 мг) в свободном объеме раствора. Условия опытов см. в Таблице II.

(25); 1,987(15); 1,982(15). Определение состава топаза на микрозонде затруднено малыми размерами его тонких кристалликов. Ан. 168–170 (Таблица V) обнаруживают отклонение от стехиометрии в сторону обогащения SiO<sub>2</sub>, что, возможно, связано с субмикроскопическими вростками кварца. Наиболее близок к теоретическому составу № 169. Примеси других компонентов очень незначительны.

Как правило, топаз образует парагенезис с кварцем и флюоритом, но встречается и совместно с мусковитом, а при 600°С – с полевыми шпатами.

**Кварц** является самым распространенным минералом колонок, присутствующим за редким исключением во всех зонах. Наряду с более крупными зернами исходного кварца гранита в средних и тыловых зонах колонок, наблюдается образование мелкозернистого кварца, выделяющегося при замещении полевых шпатов мусковитом, а мусковита топазом. В результате общее количество кварца, как правило, возрастает от передовых зон колонок к тыловым. В отличие от хлоридных растворов в опытах с фторидными растворами редко имеет место вынос SiO<sub>2</sub> из колонки во внешний раствор. Значительно чаще, по данным валового анализа на микрозонде, устанавливается привнос SiO<sub>2</sub> с кристаллизацией дополнительного количества кварца.

**Флюорит** CaF<sub>2</sub> в небольшом количестве (0,5–3,0%) присутствует во всех зонах. Его изометричные зерна с фиолетовым оттенком размером до 0,05 мм хорошо различимы под микроскопом в передовых и средних

	AlF <sub>3</sub>	FeF <sub>2</sub>	MgF <sub>2</sub>	CaF <sub>2</sub>	NaF	KF
	0,2	0,1	0,2	98,8	0,1	0,2
	0,2	He ан.	He ан.	99,0	0,2	0,3
	33,3	0,0	0,0	0,1	18,1	48,1
	35,8	He ан.	0,1	He ан.	16,7	47,2
	32,4	2,91	0,3	0,0	12,4	48,3
	0,0	0,3	0,0	0,0	0,0	61,0
	60,8	1,4	0,0	0,0	11,2	23,2
	55,6	0,1	0,0	0,2	41,6	1,9
	62,4	0,0	0,0	0,0	32,6	4,0
	62,5	0,1	0,3	0,3	33,8	2,8
	80,6	0,2	0,0	0,0	16,1	1,6
	86,8	0,3	0,2	0,0	9,3	1,9
	40,5	46,2	0,6	0,5	3,7	4,1
	0,4	0,4	55,3	4,2	6,3	33,4
	0,8	18,7	31,6	0,6	He ан.	41,6
	0,6	24,9	29,7	0,4	He ан.	44,3
	He ан.	35,5	20,9	He ан.	"	43,6

зонах колонок. В тыловых зонах кристаллы флюорита имеют меньшие размеры и не всегда легко диагностируются среди других фторидов. Хотя флюорит образуется за счет кальция плагиоклаза, он не локализуется, подобно мусковиту, в контуре зерен альбитизированного плагиоклаза, а кристаллизуется самостоятельно в промежутках между зёрнами других минералов.

**Фториды** различного состава присутствуют в виде примесных фаз в тыловых зонах почти всех колонок. В значительных количествах (до 5–10%) они устанавливаются только в тыловых зонах колонок, полученных под действием растворов с высокой концентрацией HF (0,5–1,5 *m*), не насыщенных глиноземом. Как правило, фториды находятся в ассоциации с кварцем.

Чаще других встречаются гиератит K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>, а при высоких концентрациях HF – флюеллит AlF<sub>3</sub> · H<sub>2</sub>O. Обе фазы, по-видимому, кристаллизуются из раствора в процессе закалки и поэтому в Таблице II заключены в скобки. Гиератит образует крупные (до 0,4 мм) бесцветные кубические кристаллы с показателем преломления несколько выше 1,332. На рентгенограммах он легко диагностируется по отражениям 4,69 (100); 2,88 (60); 2,35 (70); 2,034 (46). Химический состав гиератита (и других фторидов), определенный на микрозонде, приведен в табл. 12. Характерные рентгеновские отражения флюеллита: 6,6 (100); 5,0 (70); 3,98 (25); 2,66 (80); 1,71 (80).

Следующую группу по частоте встречаемости представляют алюмо-

фториды щелочных металлов: эльпасолит  $K_2NaAlF_6$ , хиолит  $Na_5Al_3F_4$ , криолит  $Na_3AlF_6$  и аналогичная калиевая фаза  $K_3AlF_6$ . Эльпасолит и  $K_3AlF_6$  в некоторых колонках, несомненно, входят в равновесные парагенезисы зон как полноправные минералы, закономерно сменяющие друг друга по колонке, причем эльпасолит распространяется вплоть до передовой зоны (кол. Г-4).

На микросзонде диагностируются также переменные по составу алюмофториды натрия с общей формулой  $Na_nAlF_{3+n}$  (см. табл. 12, № 8–12). В их анализах обнаруживается небольшое количество кремния (до 1,5%  $SiF_4$ ) и калия (до 4% KF). Возможно, это следствие примеси других фаз. Среди алюмофторидов K и Na преобладают кубические и октаэдрические формы кристаллов, но встречаются также призматические и коротко-столбчатые.

Реже других присутствуют фториды Fe и Mg. В кол. К-3, полученной при воздействии на гранодиорит раствора 0,1 *m* HF, не насыщенного Si и Al, образовалась тыловая зона, сложенная исключительно фторидами без обычных силикатных минералов. Кроме преобладающих эльпасолита и флюорита, в зоне присутствуют прямоугольные (кубические?) кристаллы фторида переменного состава с формулой, близкой к  $K(Mg, Fe)F_3$  (см. табл. 12, № 14–17). Из известных минералов напрашивается аналогия с нейборитом  $NaMgF_3$ , только вместо Na присутствует K, а Mg частично замещается железом. Интересно, что кристаллы обнаруживают зональную структуру: их центральная часть имеет почти чисто магнезиальный состав (№ 14), а периферическая — железо-магнезиальный. При этом на границе центрального ядра происходит скачок концентрации железа с резким переходом к составу  $K(Mg_{0,7}Fe_{0,3})F_3$  (№ 15), а дальше содержание железа увеличивается постепенно до состава  $K(Mg_{0,5}Fe_{0,5})F_3$  (№ 17). Одним из вероятных объяснений может быть поступление Fe из внешнего источника — стального нефутерованного вкладыша, в котором был проведен этот опыт. Однако, как показывает ан. 13 (опыт в золотом вкладыше), фториды железа могут возникать и только за счет железа породы, даже такой бедной им, как лейкократовый гранит.

### РЕЗУЛЬТАТЫ МОДЕЛИРОВАНИЯ ГРЕЙЗЕНОВОЙ ЗОНАЛЬНОСТИ

В большинстве опытов по моделированию грейзенизации использовали лейкократовый гранит месторождения Акчатау (см. табл. 1 и 2). Из-за сильной агрессивности фторидных растворов по отношению к титану большая часть опытов ставилась в малых вкладышах, футерованных золотом ( $V = 7,0 \text{ см}^3$ ). Для увеличения соотношения внешний раствор/порода использовали пробирки длиной 25 мм вместо 50 мм, однако соотношение оставалось низким — в среднем около 4,5 по массе. С целью контроля влияния буферной емкости раствора на состав тыловой зоны параллельно проводили эксперименты без пробирок с малой навеской породы (60 мг) в свободном объеме раствора в золотом вкладыше. Эти опыты отмечены звездочкой в графе 2 Таблицы II. Соотношение раствор/порода здесь составляло от 30 до 90 в зависимости от температуры. Как показывает сопоставление, результаты оказались весьма близкими. Часть

опытов проведена без футеровки в автоклавах большого объема из нержавеющей стали ( $V^* = 300 \text{ см}^3$ ). В графе 7 Таблицы II эти опыты помечены "нерж". Соотношение раствор/порода в них было около 100.

Было обнаружено, что растворы HF с концентрацией 0,1 *m* и выше сильно растворяют гранит с образованием пустоты в верхней части пробирки. Поэтому к ним добавляли измельченный природный кварц для насыщения кремнеземом и порошок химического реактива  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (корунд) для насыщения глиноземом. В некоторых опытах Al вводили в раствор в виде  $\text{AlF}_3$ . В большинстве случаев после опыта оба вещества частично сохранялись в твердом виде, однако растворимость оказалась высокой, и не для всех опытов можно уверенно говорить о нахождении  $\text{SiO}_2$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в избытке. Для оценки верхнего предела возможной концентрации количество добавлявшегося кварца и корунда пересчитывали на концентрацию (моляльность) в растворе в предположении полного растворения. Однако поскольку этот верхний предел, как правило, не достигался, при характеристике состава раствора (см. графу 5 Таблицы II) символы  $[Q]$  и  $[\text{Al}_2\text{O}_3]$  заключены в квадратные скобки.

Минеральный и химический состав метасоматических зон экспериментальных колонок, детально исследованных на микрозонде, приведен в табл. 13. В табл. 14 по этим данным произведен расчет выноса и привноса породообразующих окислов суммарно для каждой колонки (во всем объеме пробирки) и отдельно для тыловой зоны. Для удобства сравнения с природными метасоматитами результаты пересчитаны на  $\text{г}/100 \text{ см}^3$ . Необходимые для оценки степени химического преобразования породы данные по исходному количеству породообразующих окислов в пробирке перед опытом приведены в табл. 15.

Уже первые опыты в растворах HF показали, что сильное растворение алюмосиликатной породы нельзя предотвратить насыщением раствора одним кремнеземом. Специфика фторидной системы состоит в значительном увеличении растворимости не только кремнезема, но и глинозема. В результате при воздействии растворов HF с концентрацией  $\geq 0,1 \text{ m}$  разлагается алюмосиликатный каркас породы, а освобожденные компоненты выносятся или частично связываются во фториды.

Примером преобразования гранита в таких условиях является кол. Г-4 (см. табл. 13). При отсутствии глинозема в воздействующем растворе полевые шпаты, мусковит и топаз неустойчивы. Вместо них появляются алюмо- и кремнефториды калия и натрия: эльпасолит ( $\text{K}_2\text{NaAlF}_6$ ), калиевый аналог криолита ( $\text{K}_3\text{AlF}_6$ ), гиератит ( $\text{K}_2\text{SiF}_6$ ), а в тыловой зоне разнообразные фториды, по-видимому, в большинстве выпадающие из раствора при закалке. В результате образуется нормальная диффузионная колонка, отличающаяся лишь необычным фазовым составом метасоматических зон. Необычность ряда подвижности заключается в высокой подвижности алюминия и полной инертности кальция: Al, Na, (Fe, Mg), K|Si, Ca, Ti. Обратим также внимание на повышенную инертность калия, который, несмотря на отсутствие в исходном растворе, выносится заметно слабее натрия и алюминия. С инертным поведением калия в зонах (5)–(2) связано присутствие эльпасолита,  $\text{K}_3\text{AlF}_6$  и гиератита, сменяющих друг друга по колонке в последовательности возрастания в них отношения K/Al по направлению к тыловым зонам. Для главных породообразующих

Таблица 13

Минеральный и химический состав (в мас.%) метасоматических зон экспериментальных колонок кислотного метасоматоза в опытах с фторидными растворами

№ опыта	Условия опыта	№ зоны	Мощность зоны, мм	Минеральный состав зоны
Г-4	$T=400^{\circ}\text{C}$ , $P=1,0$ кбар, $0,7\text{ m HF} +$ $+0,3\text{ m [Q]}$	1	5,0	$Q + Fl$ + фториды
		2	1,5	$Q + Fl + Hrt$
		3	0,9	$Q + K_2\text{AlF}_6 + Fl + Bi$
		4	4,1	$Q + Elp + Ab + Bi + Fl$
		5	14,5	$Q + Elp + Ksp + Ab + Bi + Fl$
		0	—	Исходный лейкократовый гранит, $\alpha=20\%$
Г-32	$T=500^{\circ}\text{C}$ , $P=1,0$ кбар, $1,0\text{ m HF} + 0,5\text{ m [Q]} +$ $+0,08\text{ m [Al}_2\text{O}_3]$	1	3,0	$Q + Tz + Fl$
		2	1,1	$Q + Ms + Fl$
		3	3,1	$Q + Ksp + Ms + Fl + (Ab)$
		4	4,9	$Q + Ksp + Ab + Fl$
		5	12,9	$Q + Ksp + Ab + Bi + Fl$
Г-37	$T=500^{\circ}\text{C}$ , $P=1,0$ кбар, $1,0\text{ m HF} + 0,001\text{ m KF} +$ $+0,5\text{ m [Q]} + 0,1\text{ m}$ $[\text{Al}_2\text{O}_3]$	1	4,2	$Q + Tz + Fl + (Hrt)$
		2	1,6	$Q + Ms + Fl$
		3	1,4	$Q + Ksp + Ms + Fl$
		4	8,8	$Q + Ksp + Bi + Ms + Fl + (Ab)$
		5	9,0	$Q + Ksp + Ab + Bi + Fl$
Г-34	$T=600^{\circ}\text{C}$ , $P=1,0$ кбар, $1,0\text{ m HF} + 0,8\text{ m [Q]} +$ $+0,3\text{ m [AlF}_3]$	1	1,3	$Q + Fl$ + фториды
		2	5,2	$Q + Tz + Fl$
		3	0,5	$Q + Ab + Ksp + Tz + Fl$
		4	18,0	$Q + Ksp + Ab + Bi + Fl$
Г-90-11	$T=500^{\circ}\text{C}$ , $P=0,5$ кбар, $0,5\text{ m HF} + 2,0\text{ m}$ $\text{NaCl} + 0,56\text{ m [Q]} +$ $+0,13\text{ m [Al}_2\text{O}_3]$	1	0,2	$Ab_0 + Fl + (Q)$
		2	9,6	$Ab_0 + Q + Fl$
		3	15,2	$Ab_1 + Q + Fl$

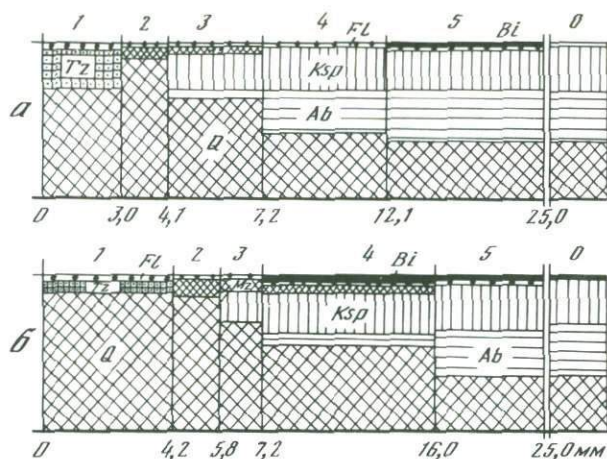
ших компонентов ряд подвижности в точности совпадает с рядом миграционной активности: Al (−0,71), Na (−0,64), K (−0,36), Si (−0,12). Из-за малого содержания остальных компонентов (доли мас.%) количественная оценка их миграционной активности недостаточно надежна.

Колонки, соответствующие кварц-топазовым грейzenам, удалось получить при насыщении кислого фторидного раствора (0,1–1,5 m HF) кремнеземом и глиноземом. Топаз образуется в тыловых зонах также в результате воздействия смешанных растворов HF + KF, но при обязательном условии низкой концентрации калия – не выше  $4 \cdot 10^{-3}\text{ m}$  (Таблица II). На рис. 22 показано строение двух таких колонок, полученных при  $T=500^{\circ}\text{C}$ . Топаз образуется в парагенезисе с кварцем и флюоритом. Кварц существенно преобладает над топазом, а количество флюорита составляет 1–3%. Глубже по колонке вместо топаза развивается мусковит, а еще дальше сохраняют устойчивость калиевый полевой шпат и

SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	Сумма
80,8	0,8	1,0	1,3	0,0	0,7	0,1	0,4	85,2
42,8	0,3	0,0	0,4	0,0	0,5	0,0	1,6	45,6
44,1	0,3	1,4	0,8	0,1	1,2	0,0	3,3	51,1
50,5	0,2	2,7	0,4	0,1	0,4	1,3	3,1	58,7
48,5	0,6	4,7	0,6	0,1	0,5	1,6	3,6	60,1
61,5	0,2	10,1	0,3	0,1	0,4	3,0	4,0	79,6
43,5	0,1	5,4	0,5	0,0	0,5	0,1	0,2	50,4
69,7	0,2	1,4	0,7	0,0	0,3	0,2	0,5	73,1
68,1	1,0	6,0	0,3	0,1	0,4	0,6	3,9	80,4
67,6	0,3	8,5	0,3	0,1	0,6	2,6	4,0	84,0
63,7	0,4	9,4	0,3	0,1	0,5	3,1	3,7	80,8
65,7	0,1	1,9	0,6	0,0	0,7	0,2	0,2	69,4
63,9	0,1	2,3	0,6	0,2	0,4	0,2	0,7	68,4
60,9	0,0	5,5	0,4	0,1	0,4	0,1	3,6	71,0
68,6	0,1	7,0	0,6	0,1	0,4	0,9	4,1	81,8
65,0	0,1	9,5	0,5	0,1	0,9	2,7	4,5	83,3
40,5	0,4	0,3	0,1	0,0	0,3	0,3	0,0	42,0
62,7	0,7	1,3	0,7	0,1	0,4	0,1	0,1	66,1
58,7	0,1	8,8	1,7	0,0	2,2	2,8	3,0	77,3
63,7	0,8	10,1	0,6	0,1	0,3	2,8	4,8	83,2
50,9	Не ан.	12,3	0,1	0,0	0,3	7,5	0,0	71,1
65,3	"	10,7	0,0	0,0	0,2	6,6	0,1	82,9
56,8	"	9,7	0,1	0,0	0,3	5,8	0,2	72,9

альбит исходной породы. Количество флюорита примерно одинаково во всех зонах.

Сопоставление кол. Г-32 и Г-37 показывает, что введение калия в раствор (всего  $10^{-3}$  т KF) приводит к заметным изменениям в структуре зональности. Условия для образования топаза ухудшаются, а интенсивность мусковитизации в средних зонах возрастает. Большую устойчивость приобретает биотит, количество которого в зоне (4) даже увеличивается по сравнению с исходным (за счет магнетита и ильменита). Интересно, что *Ksp* оказывается более устойчивым, чем альбит, в обоих случаях, но при добавлении калия к раствору альбит исчезает еще быстрее. В зоне (5) кол. Г-37 наблюдается слабая калишпатизация альбита, а в зоне (4) по нему развивается мусковит. Под микроскопом признаки образования мусковита регулярно наблюдаются в самой передовой зоне большинства колонок в виде мельчайших чешуек по альбиту. Однако пересчеты вало-



Р и с. 22. Строение экспериментальных колонок кварц-топазовых грейзенов, полученных при  $P = 1,0$  кбар,  $T = 500^\circ\text{C}$  в условиях воздействия кислых фторидных растворов, насыщенных кремнеземом и глиноземом

*a* – оп. Г-344,  $1,0\text{M HF}$ , не содержащий калия; *б* – оп. Г-37,  $1,0\text{M HF} + 10^{-3}\text{M KF}$  (см. табл. 13)

вых анализов состава зон обнаруживают, что количество мусковита в передовых зонах не превышает 1–3%, поэтому на схемах он не показан.

Основываясь на закономерностях смены минеральных парагенезисов, можно наметить ряды подвижности: кол. Г-32 – (Fe, Mg), Na, K|Al, Si, Ca, Ti; кол. Г-37 – Na, (Fe, Mg), K|Al, Si, Ca, Ti. Ряды миграционной активности близки к ним, но не тождественны. Так, например, для кол. Г-32

Т а б л и ц а 14

Вынос и привнос выщелачиваемых веществ при кислотном метасоматозе лейкократового гранита под действием фторидных растворов ( $P = 1,0$  кбар,  $t = 336$  ч)

№ опыта	Состав раствора	$T, ^\circ\text{C}$	Область выноса (привноса) *	Вынос/Привнос	
				$\text{SiO}_2$	$\text{TiO}_2$
Г-4	$0,7\text{ M HF} + 0,3\text{ M [Q]}$	400	1	+ 49,00	0,0
			2	- 19,78	0,0
Г-32	$1,0\text{ M HF} + 0,5\text{ M [Q]} + 0,08\text{ M [Al}_2\text{O}_3]$	500	1	- 47,71	- 0,62
			2	+ 3,18	- 0,04
Г-37	$1,0\text{ M HF} + 0,001\text{ M KF} + 0,5\text{ M [Q]} + 0,1\text{ M [Al}_2\text{O}_3]$	500	1	+ 11,16	- 0,30
			2	+ 12,40	- 0,30
Г-34	$1,0\text{ M HF} + 0,8\text{ M [Q]} + 0,3\text{ M [AlF}_3]$	600	1	- 55,77	0,0
			2	+ 1,80	0,0
Г-90-II	$0,5\text{ M HF} + 2,0\text{ M NaCl} + 0,56\text{ M [Q]} + 0,13\text{ M [Al}_2\text{O}_3]$	500	1	- 28,13	Не ан.
			2	- 3,93	"

\* 1 – тыловая зона, 2 – вся колонка.

ряд МА: Na (-0,28, Mg (-0,25), Al (-0,21), К (-0,19) | Si (0), Fe (0), Са (0), Ti (0). В отличие от соответствующего ряда подвижности Al мигрирует несколько интенсивнее К, а железо полностью сохраняется в колонке. Такое поведение железа устанавливается по анализам в большинстве изученных на зонде колонок. Вообще по результатам сканирования Са, Fe, Ti, содержащиеся в исходном лейкократовом граните на примесном уровне (десятые доли процента), обнаруживают в зонах колонок очень неравномерное распределение: наряду с их низкими концентрациями по большинству профилей сканирования встречаются профили с содержанием порядка 1–1,5 мас.%, что, по-видимому, связано с гнездообразными выделениями флюорита, сфена, рутила и предположительных фторидов железа.

Особенности миграции компонентов в зонах экспериментальных колонок, моделирующих кварц-топазовые грейзены, рассмотрим на примере кол. Г-37 (рис. 23). Обращает на себя внимание значительный вынос из колонки глинозема, несмотря на добавление к раствору в избытке (?)  $Al_2O_3$  и частичную фиксацию глинозема в тыловой зоне в составе топаза. Эта закономерность имеет общий характер для всех исследованных на микрозонде колонок, полученных в опытах с концентрацией HF порядка 1,0 *m* (см. табл. 14). Причина выноса остается неясной. Можно предполагать, что: 1) действительная растворимость  $Al_2O_3$  в растворах 1,0 *m* HF выше количества корунда, добавлявшегося для насыщения (0,03–0,1 *m*); 2) кинетика растворения корунда очень медленная, раствор не успевает насытиться глиноземом и выносит его из колонки; 3) в процессе разложения полевых шпатов в зонах колонки Al переходит в "сверхрастворимую" форму и диффузионно выносится в менее концентрированный внешний раствор, насыщенный относительно корунда. Мы пока не готовы предпочесть какое-либо из этих объяснений, отметим только, что против пунк-

Вынос (-) или привнос (+) компонентов, г/100 см <sup>3</sup>						Сумма	
$Al_2O_3$	FeO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	вынос	привнос
-24,13	0,0	-0,25	0,0	-7,63	-9,50	-41,51	+49,00
-18,78	0,0	-0,05	0,0	-5,18	-3,85	-47,54	0,0
-12,50	0,0	0,0	0,0	-7,71	-10,00	-68,54	0,0
-5,65	0,0	-0,05	0,0	-2,23	-2,03	-10,00	+3,18
-21,73	0,0	-0,27	0,0	-7,44	-10,12	-39,86	+11,16
-9,13	0,0	0,0	0,0	-4,38	-1,73	-15,54	+12,40
-25,96	-1,35	-0,29	-0,29	-7,21	-10,58	-101,45	0,0
-6,29	0,0	0,0	-0,1	-2,10	-1,23	-9,72	+1,80
+6,25	-0,53	-0,27	-0,27	+12,50	-9,38	-38,58	+18,75
0,0	-0,63	-0,25	-0,35	+8,43	-9,83	-14,99	+8,43

Т а б л и ц а 15

Количество породообразующих окислов в объеме пробирки ( $V = 0,4 \text{ см}^3$ ), заполненной уплотненным порошком лейкократового гранита ( $\rho_\gamma = 2,65 \text{ г/см}^3$ ) при пористости  $\alpha = 20\%$

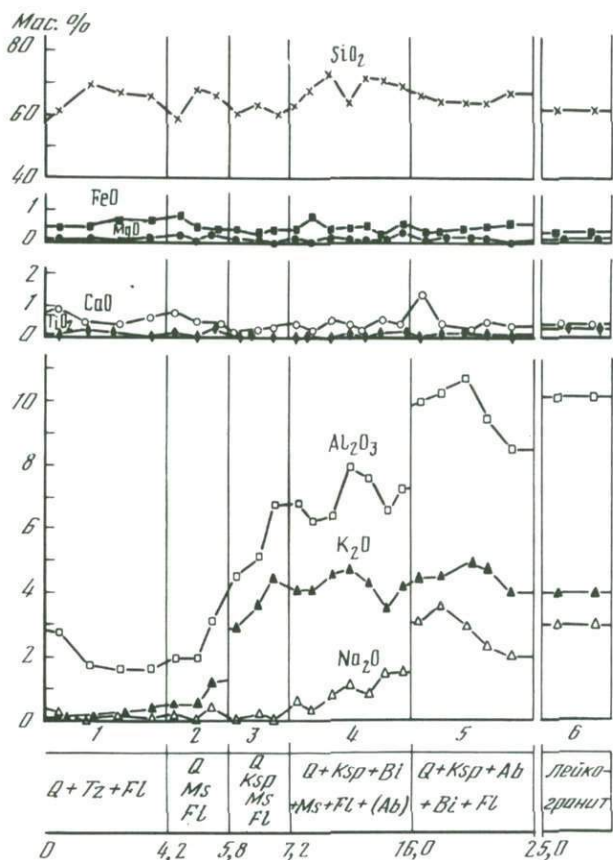
Единица измерения	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	Сумма
мг	651,8	2,5	106,5	3,2	0,8	4,2	32,2	42,2	844,1
г/100 см <sup>3</sup>	163,0	0,6	26,6	0,8	0,2	1,1	8,1	10,5	210,9

та 1 свидетельствует обычное сохранение избытка порошка Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> после опыта, а специальные эксперименты по растворимости корунда, рассмотренные ниже, обнаруживают достаточно быстрый выход на равновесную концентрацию при взаимодействии корунда с растворами  $10^{-2} - 10^{-1} \text{ м HF}$ .

На графике рис. 23 видно, что SiO<sub>2</sub> в отличие от Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> не выносятся, а наоборот, привносится в колонку (12,4 г/100 см<sup>3</sup> по данным табл. 14). Заметим, что привнос SiO<sub>2</sub> происходит равномерно во всех зонах, поэтому отчетливо выраженное на рис. 22, б окварцевание, усиливающиеся к тыловой части колонки, связано не с ним, а с новообразованием кварца при разложении полевых шпатов. Миграция K<sub>2</sub>O и Na<sub>2</sub>O происходит в общих чертах синхронно с Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: на границе зон (4) и (5) имеет место ступенчатое понижение содержания Na<sub>2</sub>O и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, а на границе зон (2) и (3) — аналогичный скачок по K<sub>2</sub>O и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, что связано в минералогическом отношении с исчезновением на этих границах соответственно *Ab* и *Ksp*. Концентрация CaO, FeO и MgO практически не изменяется на протяжении колонки. Как отмечалось, из-за их низкого абсолютного уровня и неравномерности распределения в пространстве оценка поведения этих малых компонентов затруднена.

**Влияние температуры.** В исследованном температурном диапазоне (300–600°С) изменение температуры сказывается на особенностях строения колонок, однако не приводит к принципиально иным результатам. Пожалуй, наиболее заметные отличия устанавливаются при температуре 600°С. В кол. Г-34 (см. табл. 13), несмотря на добавление к раствору 0,3 м AlF<sub>3</sub>, глинозем оказался полностью вынесенным из тыловой части, в результате чего тыловая зона (1) имеет существенно кварцевый состав, а топаз появляется в следующих зонах (2) и (3). Количество топаза невелико, но он распространяется по колонке до 7,0 мм и в зоне (3) находится в парагенезисе с полевыми шпатами. Особенностью этой колонки является отсутствие мусковита.

Верхний предел температурной стабильности чистого мусковита при  $P = 1,0$  кбар оценивается по данным разных авторов [58, 62, 214, 239, 260] от 550 до 625°С. В наших опытах образование мусковита наблюдается как при 300–500, так и при 600°С. Однако несомненно, что с повышением температуры до 600°С условия для развития мусковита ухудшаются: его количество и распространение по длине колонки сокращаются, в некоторых колонках мусковит отсутствует. Таким образом, высокая температура благоприятствует совместному нахождению топаза и поле-



Р и с. 23. Распределение породообразующих компонентов в зонах экспериментальной колонки кварц-топазовых грейзенов (оп. Г-37, условия см. в табл. 13)

вых шпатов. Кроме рассмотренной выше кол. Г-34, такая ассоциация установлена, например, в оп. Г-28\* (Таблица II). Как известно, в природе топаз присутствует в парагенезисе с  $Ksp$  и  $Pl$  в магматических образованиях, таких, как онгониты и некоторые граниты, а также в высокотемпературных фациях грейзенов — цвиттерах, а в обычных грейзенах, как правило, отделен от полевых шпатов кварц-мусковитовой зоной.

Опытов, проведенных при 400 и 300°C, недостаточно для характеристики особенностей экспериментальной грейзенизации при этих температурах. В этих сериях растворы насыщались только кремнеземом, поэтому топазовые фации не были получены (Таблица II, № 54–62). В опытах с высокими концентрациями HF (> 0,5 m) формируются своеобразные колонки (например, кол. Г-4) с фторидами алюминия и щелочей вместо алюмосиликатов в средних зонах. При более низких концентрациях HF возникают колонки типа кварцевых грейзенов, в которых тыловая кварцевая зона сменяется кварц-мусковитовой и дальше  $Q + Ms + Ksp$  зоной (кол. К-45):

→ Пустота	$Q + Fl$ + фториды	$Q + Ms + Fl$	$Q + Ksp +$ $+ Ms + Fl$	$Q + Ksp + Ab +$ $+ Bi + Fl$
0	4	8	18	29
				50,0 мм

Влияние состава раствора сильно сказывается на строении колонки. Частично это было рассмотрено выше. Тип зональности, возникающий при воздействии кислых фторидных растворов, оказывается наиболее чувствительным к активности калия в растворе. Незначительное повышение концентрации KF ( $\geq 10^{-3} m$ ) приводит к образованию кварц-мусковитовой тыловой зоны вместо кварц-топазовой или монокварцевой. Строение остальной части колонки остается прежним. Этот критический уровень концентрации калия несколько повышается для растворов 1,0 *m* HF и понижается при более низких концентрациях кислоты. Так, например, в кол. Г-37 (см. рис. 22, б), полученной в растворе 1,0 *m* HF +  $10^{-3} m$  KF, тыловая зона имеет кварц-топазовый состав, а при воздействии в тех же условиях раствора 0,5 *m* HF +  $10^{-3} m$  KF — кварц-мусковитовый (кол. Г-38):

	1	2	3	4
→	$Q + Ms +$ $+ Fl$	$Q + Ksp + Ms$ $+ Fl$	$Q + Ksp + Ms + Bi + Fl$	$Q + Ksp + Ab + Bi + Fl$
0	1	3	6	25,0 мм

Такая или близкая к ней зональность получена во всем изученном температурном диапазоне (300–600°С). Она отвечает кварц-мусковитовой фации грейзенов. Повышение  $m_{KF}$  (или уменьшение  $m_{HF}$ ) вызывает развитие колонок, промежуточных между грейзенами и кварц-калишпатовыми метасоматитами, характеризующихся  $Q + Ms + Ksp$  тыловой зоной (Таблица II, № 16, 39, 47, 49). Дальнейшее увеличение концентрации калия приводит к образованию  $Q + Ksp + Bi$  тыловой зоны. В растворах, не насыщенных алюминием, калиевый полевой шпат в присутствии HF неустойчив. Если в этих случаях есть внешний источник железа (стальной вкладыш), то в колонке до конца сохраняется и даже дополнительно кристаллизуется биотит. Возникают своеобразные метасоматиты с  $Q + Bi$  тыловой зоной (кол. 1229):

→ Пустота	$Q + Bi + Fl$ + фториды	$Q + Ksp + Bi + Fl$	$Q + Ksp + Ab + Bi + Fl$
	4,3	11,0	40,0
			50,0 мм

Их можно параллелизовать с изредка встречающимися кварц-биотитовыми грейзенами. Похожие образования мы наблюдали на месторождении Жанет в Центральном Казахстане.

Влияние на грейзеновую зональность присутствия в растворе натрия изучено недостаточно. Проведено всего несколько опытов с натриевыми фторидными растворами. Оказалось, что раствор 0,1 *m* Na<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> может вызвать грейзенизацию гранита. При  $T = 400^\circ\text{C}$  получена колонка с кварц-

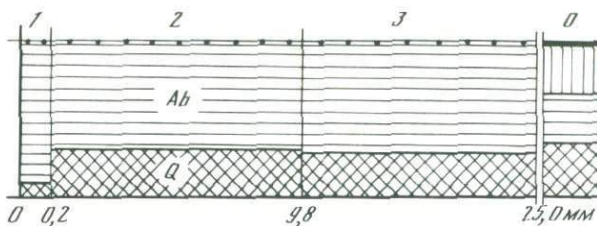


Рис. 24. Колонка кварц-альбитовых метасоматитов, полученная при воздействии "жидкой" фазы гетерогенного флюида (оп. Г-90-II). Условия опыта см. в табл. 13, пояснение в тексте

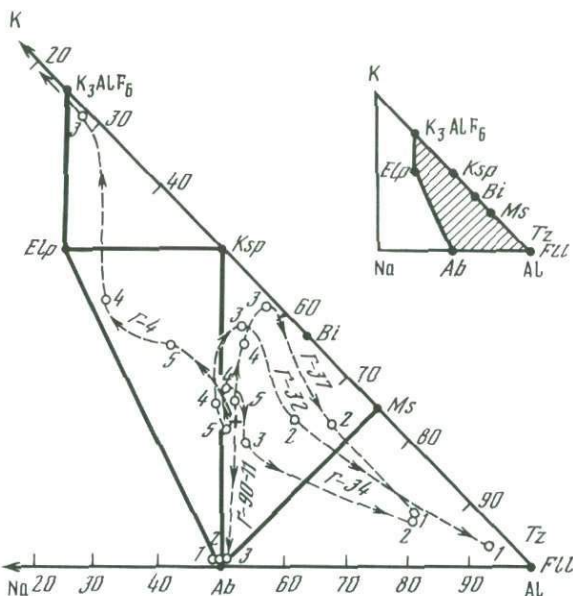


Рис. 25. Тренды изменения состава зон колонок экспериментального метасоматоза лейкократового гранита под действием кислых фторидных растворов. Составы зон и условия опытов см. в табл. 14, пояснения в тексте

криолитовой тыловой зоной, в следующих зонах которой присутствуют *Tz* и *Ms* (оп. 1200).

Растворы HF, содержащие высокие концентрации NaCl (весьма обычные для грейзеновых месторождений, по данным флюидных включений [26]), вызывают сильную альбитизацию гранита. На рис. 24 представлена схема строения такой колонки, образовавшейся по лейкократовому граниту в результате воздействия раствора 0,5 *m* HF + 2,0 *m* NaCl, насыщенного SiO<sub>2</sub> и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. При *P-T* параметрах опыта, согласно данным [242], раствор 2,0 *m* NaCl расслаивается на "газовую" и "жидкую" фазы. Нас интересовало воздействие концентрированной жидкой фазы (с 5,5 *m* NaCl), поэтому пробы были помещены у дна большого футерованного золотом вкладыша ( $V = 50 \text{ см}^3$ ) отверстием вниз. Несмотря на присут-

ствие 0,5 *m* HF, в колонке нет никаких признаков грейзенизации. Вес глинозем породы полностью связывается в альбите. Баланс по кремнезему для колонки в целом также близок к нулю (см. табл. 14), но внутри колонки устанавливается некоторый перенос SiO<sub>2</sub> с накоплением в зоне (2) и обеднением в зоне (3) (см. табл. 13). Почти полный вынос калия компенсируется эквивалентным привносом натрия. Fe и Mg также выносятся, а Ca частично связывается во флюорите. Отметим, что альбитизация часто имеет место на грейзеновых месторождениях.

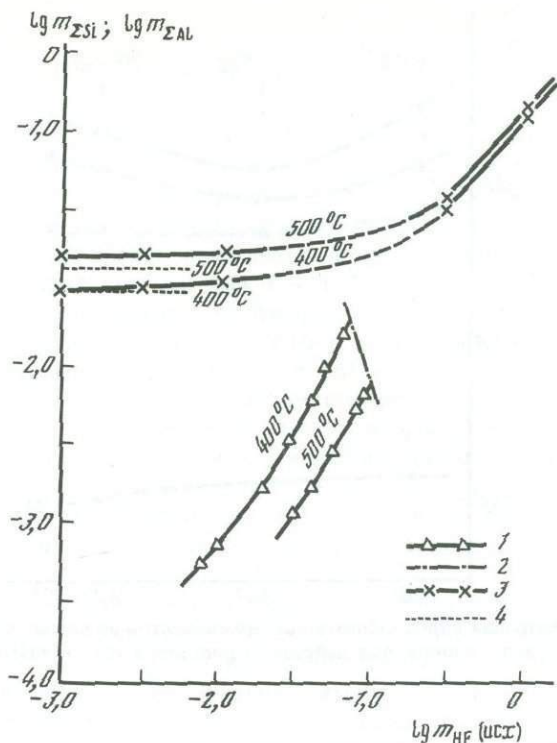
На треугольной диаграмме состав—парагенезис (рис. 25) хорошо выражены основные тенденции изменения состава гранита при воздействии кислых фторидных растворов. Исходный состав лейкократового гранита обозначен крестиком. Линии состава трех колонок, полученных в растворах HF, насыщенных SiO<sub>2</sub> и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, имеют подобную конфигурацию (кол. Г-34, Г-32, Г-37). Фигуративные точки передовых зон смещаются вверх относительно состава гранита, что отражает преимущественный вынос Na по сравнению с K (зоны (5)—(3)). Этот процесс сильнее выражен для кол. Г-37, где калий вводился в раствор. Сопоставление кол. Г-32 и Г-34 показывает, что повышение температуры снижает различие в степени выноса между K и Na. Резкий поворот всех кривых вправо обусловлен выносом калия в тыловых зонах и относительным обогащением алюминием (зоны (2) и (1)).

Совершенно иначе ведет себя кривая кол. Г-4, образовавшейся в растворе, не насыщенном Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Тренд изменения его состава устремляется не к алюминиевому, а к калиевому углу треугольника. Как было показано выше, результатом проявления этой тенденции явилось образование в зонах колонки вместо алюмосиликатов алюмофторидов щелочей, более бедных глиноземом, чем полевые шпаты (линия составов уходит влево от конноды *Ab-Ksp*).

Наконец, третья тенденция — смещения составов зон вниз, к точке, представляющей состав альбита, выражена у кол. Г-90-II, полученной в опыте с раствором HF + NaCl. Диаграмма наглядно отражает определяющую роль состава раствора в направленности процесса метасоматического преобразования породы и второстепенную роль температуры.

#### ОСОБЕННОСТИ ПОВЕДЕНИЯ Si, Al и K В КИСЛЫХ ФТОРИДНЫХ РАСТВОРАХ ПРИ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ ГРЕЙЗЕНИЗАЦИИ

Растворимость кварца в чистой воде при  $P = 1,0$  кбар в интервале температур 400—600°C составляет  $(2,9-5,0) \cdot 10^{-2}$  *m* [254]. Присутствие хлоридов или изменение кислотности растворов в диапазоне 1—8 ед. pH практически не влияет на ее величину [109, 128, 151, 191]. Имеются сведения об увеличении растворимости SiO<sub>2</sub> во фторидных растворах [180]. Растворимость корунда при 400—600°C и  $P = 1,0$  кбар в воде составляет  $(5-8) \cdot 10^{-5}$  *m* [157, 227]. В растворах HCl растворимость возрастает, но в области концентрации  $\leq 0,1$  *m* HCl не превышает  $10^{-4}$  *m*  $\Sigma$  Al [82]. Предполагается положительная зависимость растворимости глинозема от концентрации фтора в растворе в связи с образованием фторидных комплексов алюминия.

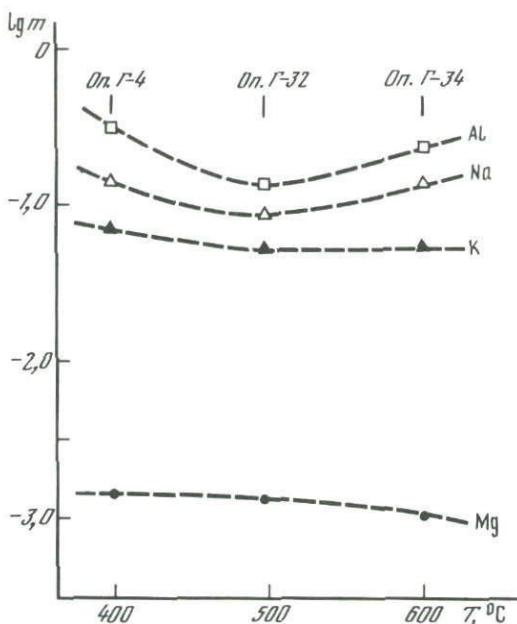


Р и с. 26. Растворимость корунда и кварца в растворах HF при  $P = 1,0$  кбар,  $T = 400$  и  $500^\circ\text{C}$

1 – растворимость корунда, по данным Ю.Б. Соболевой, Г.П. Зарайского; 2 – верхняя граница конгруэнтного растворения корунда; 3 – растворимость кварца, по данным Ю.Б. Шаповалова; 4 – растворимость кварца в воде

Обнаружение в опытах с фторидными растворами значительно более сильного выноса из колонок кремния, алюминия и щелочных металлов, чем в хлоридных растворах, потребовало проведения специальных экспериментов по растворимости кварца и корунда в растворах HF, поскольку для интересующей нас области необходимые данные отсутствуют. На рис. 26 по неопубликованным данным Ю.Б. Шаповалова для кварца и Ю.Б. Соболевой и Г.П. Зарайского для корунда представлены результаты этих экспериментов, проведенных в футерованных золотом или платиной автоклавных вкладышах по методу потери массы монокристалла. Полученные зависимости однозначно подтверждают сильное увеличение растворимости кварца и корунда с повышением концентрации HF и позволяют сделать необходимые количественные оценки.

В  $0,1$   $m$  HF при  $P = 1,0$  кбар,  $T = 400\text{--}500^\circ\text{C}$  концентрация  $\Sigma$  Si составляет около  $0,06$   $m$  и быстро возрастает в более концентрированных растворах, достигая  $0,4$   $m$  в  $1,0$   $m$  HF. Сопоставление с этими данными состава растворов, использовавшихся в экспериментах по моделированию грейзенизации (Таблица II), показывает, что количество добавлявшегося



Р и с. 27. Концентрация породообразующих компонентов во внешнем растворе по данным выноса из зон колонок под действием растворов 0,7–1,0*m* HF при различных температурах

к раствору кварца в целом было близким к уровню насыщения, но в отдельных опытах отклонялось как в ту, так и в другую сторону.

Растворимость корунда изучена в растворах HF с концентрацией до 0,1 *m*, так как при более высокой  $m_{\text{HF}}$  наблюдалось образование на поверхности корунда хорошо ограниченных кристаллов новой фазы (предположительно гидрофторида алюминия), устойчивой в этих условиях вместо корунда. Это препятствовало использованию как методики потери массы, так и химико-аналитических методов, поскольку обе фазы присутствуют в сростаниях. Установленная сильная положительная зависимость растворимости корунда от концентрации HF хорошо согласуется с данными моделирующих экспериментов. Обратим также внимание на обратную температурную зависимость растворимости, аналогичную установленной в чистой воде. Однако если растворимость Al в воде ничтожна ( $10^{-5}$ – $10^{-4}$  *m*) и не способна обеспечить его реальный транспорт, то в растворах HF с концентрацией  $10^{-2}$ – $10^{-1}$  *m* она поднимается до вполне значимых величин ( $10^{-3}$ – $10^{-2}$  *m*).

Несмотря на то что при этом концентрация Al в изученном диапазоне условий остается примерно на порядок ниже концентрации Si, обнаруженное увеличение растворимости должно иметь для алюминия принципиальное значение, поскольку оно создает возможность перехода глинозема из обычного для большинства природных процессов инертного состояния в подвижное. В этом отношении участие фторидных растворов может играть значительно более решающую роль в геохимии глинозема, чем

кремнезема, так как для кремнезема не существует проблемы обеспечения транспорта в обычных гидротермальных условиях благодаря его достаточно высокой растворимости в чистой воде (см. рис. 26).

Результаты экспериментов по моделированию грейзенизации позволяют предполагать, что в растворах 1,0 *m* HF растворимость глинозема может оказаться сопоставимой с растворимостью кремнезема. На рис. 27 показана концентрация Al, Na, K и Mg в растворе по данным выноса из колонки при метасоматическом преобразовании лейкократового гранита под действием растворов HF. Расчет проводился по результатам анализа валового состава метасоматических зон кол. Г-4, Г-32 и Г-34 (см. табл. 13 и 14). Определенная таким образом концентрация  $\Sigma$  Al находится на уровне 0,1–0,3 *m*. Указанные опыты проведены в растворах с количественно различными добавками  $[Q]$ ,  $[Al_2O_3]$  и  $[AlF_3]$ , поэтому судить о температурной зависимости трудно. В целом она выражена на рис. 27 слабо, что подтверждает сделанный ранее вывод о второстепенном влиянии температуры. Установленные по выносу высокие концентрации Al в растворе не противоречат хорошо выраженной на рис. 26 тенденции сильной зависимости  $m_{Al}$  от концентрации HF. Экстраполяция экспериментальных кривых в область высоких концентраций может дать такие же значения.

Сильный вынос глинозема из гранита в экспериментах с кислыми фторидными растворами вызывает усиление сопряженного выноса щелочей. Это особенно хорошо заметно при сопоставлении с данными выноса в хлоридных растворах: концентрация натрия в опытах с фторидными растворами находится на уровне  $10^{-1}$  *m*, а калия – несколько ниже (см. рис. 27), тогда как при воздействии растворов соляной кислоты на гранит эти значения лежат между  $10^{-3}$  и  $10^{-2}$  *m* (см. рис. 8).

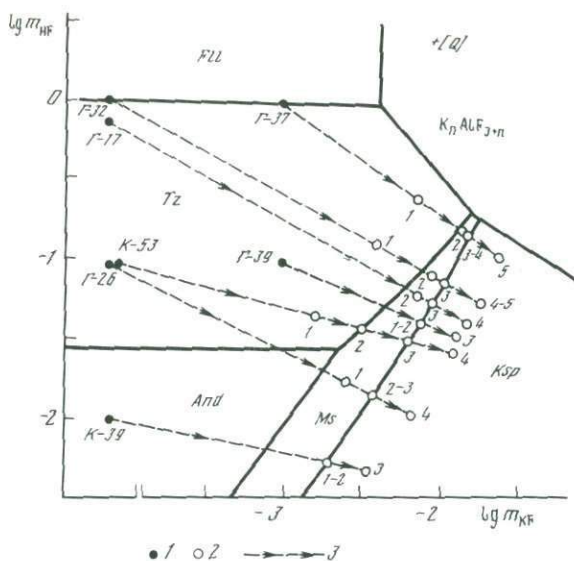
Сопоставление фазового состава тыловых зон экспериментальных колонок, полученных в опытах с различными концентрациями HF и KF (Таблица II), с равновесной фазовой диаграммой системы  $K_2O-Al_2O_3-SiO_2-H_2O-HF$  (см. рис. 21 и 28) обнаруживает, что по мере изменения концентрации HF или отношения  $m_{KF}/m_{HF}$  в воздействующем растворе минеральные парагенезисы в тыловых зонах сменяются в строгом соответствии с последовательностью расположения полей на равновесной диаграмме. В то же время величина отношения  $m_{KF}/m_{HF}$  в исходном растворе моделирующих экспериментов всегда ниже, чем на равновесной диаграмме. Колонки с топазом в тыловой зоне, например, удается получать только при воздействии растворов с более высокой концентрацией HF и с меньшей концентрацией KF, чем это следует из равновесных данных. Как показано выше, наилучшие условия для моделирования зональности топазовых грейзенов создаются при отсутствии калия в исходном внешнем растворе.

Эти соотношения наглядно выражены на рис. 28 при нанесении моделирующих экспериментов на равновесную диаграмму, построенную для соответствующих условий ( $T = 500^\circ C$ ,  $P = 1,0$  кбар) по данным Ю.Б. Шаповалова [60, 139]. В табл. 16 приведены схемы строения колонок (см. также табл. 13). В кол. Г-17, Г-39, Г-26, К-39, находящихся в поле топаза, тыловая зона (I) сложена не топазом, а мусковитом или даже  $Ms + Ksp$  (кол. Г-39, К-39). Это, несомненно, объясняется малым буферным объе-

Таблица 16

Схема строения некоторых колонок экспериментального метасоматоза лейкократового гранита под действием кислых фторидных растворов ( $T=500^{\circ}\text{C}$ ,  $P=1,0$  кбар,  $t=336$  ч)

№ опыта	Состав раствора	Масса раствора, г	Схема строения колонки			
			1	2	3	4
Г-17	0,7 м HF + 0,5 м [Q]	3,5	$Q + Fl + (Hrt, Fl)$	$Q + Ms + Fl$	$Q + Ksp + Ms + Fl + (Bi)$	$Q + Ksp + Ab + Bi + Fl$
			0	3,0	5,0	7,5
Г-26	0,1 м HF + 0,15 м [Q] + 0,03 м [Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ]	3,5	$Q + Ms + Fl$	$Q + Ms + Ksp + Fl$	$Q + Ksp + Bi + Ms + Fl$	$Q + Ksp + Ab + Bi + Fl$
			0	1,0	3,0	6,0
К-53	0,1 м HF + 0,1 м [Q] + 0,06 м [Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ]	70	$Q + Tz + Fl$	$Q + Ms + Tz + Fl$	$Q + Ms + Ksp + Ab + Fl$	$Q + Ksp + Ab + Bi + Fl$
			0	1,0	6,0	13,0
К-39	0,01 м HF + 0,7 м [Q] + 0,15 м [Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ]	70	$Q + Ksp + Ab + Ms + Fl + (Bi)$	$Q + Ksp + Ab + Bi + Ms + Fl$	$Q + Ksp + Ab + Bi + Fl$	
			0	5,0	20,0	50,0 мм
Г-39	0,1 м HF + 10 <sup>-3</sup> м KF + 0,5 м [Q] + 0,1 м [Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ]	3,5	$Q + Ksp + Ms + Fl$	$Q + Ksp + Ms + Bi + Fl + (Ab)$	$Q + Ksp + Ab + Bi + Fl$	
			0	1,5	3,5	50,0 мм



Р и с. 28. Изменение состава порового раствора в зонах метасоматических колонок, полученных в опытах по моделированию грейзенизации лейкократового гранита под действием кислых хлоридных растворов ( $P = 1,0$  кбар,  $T = 500^\circ\text{C}$ )

1 – фигуративные точки опытов на фазовой диаграмме системы  $\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}-\text{HF}$ ; 2 – фигуративные точки зон; 3 – тренды изменения состава порового раствора в направлении от тыловых зон к передовым (см. табл. 13, 16, рис. 26). Пояснения в тексте

мом раствора. В течение опыта раствор менял состав: обеднялся HF в результате ее связывания в комплексы с Si и Al и обогащался калием за счет его выноса из колонки. Вследствие этого фигуративные точки опытов должны смещаться на диаграмме вправо и вниз, как это показано пунктирными линиями со стрелками. Фигуративные точки метасоматических зон колонок (1)–(5) насены примерно, сообразуясь с их фазовым составом (см. табл. 16). Даже использование автоклавов с большим объемом раствора ( $150 \text{ см}^3$ ) не всегда оказывалось достаточным (оп. К-39), поскольку граничная для существования топаза концентрация KF невелика ( $10^{-3}-10^{-2} m$ ) и могла достигаться при интенсивном выносе калия из гранита во внешний раствор.

Аналогичным образом не обеспечивалось необходимое постоянство состава раствора и в опытах с малыми навесками гранита в свободном растворе (Таблица II, эксперименты, обозначенные звездочкой). При массе навески 60 мг и массе раствора в малом золотом вкладыше 3,5 г количество содержащегося в навеске  $\text{K}_2\text{O}$  было достаточным для создания в растворе концентрации  $\Sigma \text{K} = 1,8 \cdot 10^{-2} m$ , что, как видно на рис. 28, должно препятствовать образованию топаза. Конечно, не весь калий переходил в раствор, часть его оставалась в твердых фазах, связывалась во фторидах и топаз во многих из этих опытов появлялся. Таким образом, специфика системы требует усовершенствования методики, обеспечения постоянства состава внешнего раствора за счет увеличения отношения раствор/порода.

## МОДЕЛИРОВАНИЕ КИСЛОТНОГО МЕТАСОМАТОЗА ПОД ДЕЙСТВИЕМ ХЛОРИДНО-БОРНОКИСЛЫХ РАСТВОРОВ

Хлоридно-борнокислые растворы использовали при моделировании кварц-турмалинового метасоматоза, наиболее характерного для околорудных месторождений сульфидно-касситеритовой и кварц-касситеритовой рудных формаций. Проявление процесса турмалинизации весьма типично и для многих других месторождений: меднопорфировых, кварц-золоторудных, грейзеновых, скарновых, редкометальных пегматитов и др. В качестве достаточно распространенного минерала турмалин встречается в контактовых роговиках, гранитоидных интрузивах, дайках, осадочных и метаморфических породах различной степени метаморфизма. Образование турмалина сравнительно индифферентно к составу пород (от ультракислых до ультраосновных). В большинстве случаев развития турмалинизации нет оснований предполагать изначальное присутствие бора в породах и более вероятным представляется его привнос из внешнего источника. Таким образом, присутствие турмалина в ореолах метасоматических изменений пород в рудных жилах может служить индикатором воздействия борсодержащих гидротермальных растворов.

Относительно физико-химических условий образования турмалина пока известно немного, так как ни пределы его стабильности, ни равновесия турмалина с другими минералами практически не изучены. Современные экспериментальные работы в основном посвящены синтезу турмалина. Несмотря на сложный химический состав, турмалин сравнительно легко синтезируется в широком диапазоне условий — при температуре 300–800°C и давлении 0,01–20 кбар [17, 235–237, 250, 258]. Среди этих исследований следует отметить серию работ Ф. Розенберга с соавторами [235–237] по синтезу турмалина в упороченных по сравнению с природными составами системах  $MgO-Al_2O_3-SiO_2-B_2O_3-H_2O$  и  $Na_2O-Al_2O_3-SiO_2-B_2O_3-H_2O$ , имеющих важное значение для кристаллохимии этого минерала. Несмотря на отсутствие в первой системе натрия, а во второй магния (и вообще двухвалентных оснований), в обоих случаях синтезируются типичные турмалины, которые авторы предлагают считать идеальными конечными членами сложной серии турмалиновых твердых растворов.

Для наших целей представляют определенный интерес и некоторые ранние работы, выполненные в более сложных системах с использованием смесей химических реагентов или природных минералов и горных пород. Ф. Смит [241] синтезировал турмалин при  $P = 1,0$  кбар,  $T = 400-450^\circ C$  в автоклавах из смесей  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $MgO$ ,  $LiF$ , борной кислоты, буры с добавлением  $NaOH$ , сульфата железа или лимонита. Он пришел к выводу, что турмалин устойчив в концентрированных слабощелочных бор- и натрийсодержащих растворах и неустойчив в нейтральных, кислых и сильнощелочных. Только в разбавленных растворах поле образования турмалина частично попадает в область слабокислых условий. Парагенезис турмалина с альбитом требует высокой концентрации в растворе натрия, бора и щелочной среды. Кроме альбита, совместно с турмалином

присутствовали кварц, гематит, пирит, неопределенные тонкочешуйчатые минералы, иногда рибекит. В то же время, по данным К. Фрондела и Р. Коллетта [173], турмалин лучше всего образуется в кислой среде. Авторы получали турмалин при  $T = 350\text{--}550^\circ\text{C}$ ,  $P = 0,7\text{--}2,0$  кбар в слабокислом растворе  $0,3 \text{ м NaCl} + 3,0 \text{ м H}_3\text{BO}_3$ , воздействуя им на зерна силлиманита, кианита, топаза, каолинита, пирофиллита, поизита, мусковита, монтмориллонита в смеси с магнетитом. Наиболее крупные (до 0,5 мм) и многочисленные кристаллы турмалина возникали по пирофиллиту. Неблагоприятными для образования турмалина оказались минералы, содержащие много щелочей (альбит, калиевый полевой шпат, нефелин, канкринит, содалит) или двухвалентных катионов (клинохлор, авгит, роговая обманка, биотит, гроссуляр, лабрадор). Интересно, что добавление к раствору щелочного реагента — буры ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ) — препятствовало образованию турмалина даже по наиболее реакционноспособным пирофиллиту и каолиниту.

А.М. Мусаев и И.Х. Хамрабаев [93] наблюдали образование турмалина на поверхности кусочков гранита при  $T = 475^\circ\text{C}$ ,  $P = 0,5$  кбар в результате воздействия слабокислых Na-содержащих борно-хлоридных растворов, имеющих pH около 6 (4%  $\text{H}_3\text{BO}_3$  с небольшими добавками NaCl, NaOH,  $\text{KB}_3\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ). Отметим, что впервые турмалинизацию горных пород воспроизвела М. Мишель-Леви [212]. Она получала редкие кристаллики турмалина в ассоциации с серицитом в опытах по обработке глинистого сланца раствором бората калия при  $T = 400^\circ\text{C}$ ,  $P = 0,45$  кбар.

Нами совместно с Е.В. Рядчиковой [60, 121] методом прямого моделирования метасоматической зональности были получены диффузионные колонки турмалинизации при различных температурах и составах воздействующего раствора. Условия и результаты этих экспериментов приведены в Таблице III. Исходной породой во всех случаях служил биотит-роговообманковый гранодиорит (см. табл. 1 и 2, обр. з-59/68). Опыты проводили в температурном диапазоне  $300\text{--}600^\circ\text{C}$  при постоянном давлении 1 кбар. Большинство опытов проведено при температуре  $500^\circ\text{C}$ . В этой серии экспериментов основу раствора составляла борная кислота ( $10^{-3}\text{--}2,5 \text{ м H}_3\text{BO}_3$ ), а активность катионов задавалась добавлением хлоридов натрия ( $10^{-3}\text{--}1,5 \text{ м NaCl}$ ), калия ( $0,1\text{--}1,0 \text{ м KCl}$ ), железа ( $10^{-3}\text{--}10^{-1} \text{ м FeCl}_2$ ,  $10^{-2} \text{ м FeCl}_3$ ), магния ( $0,05\text{--}0,1 \text{ м MgCl}_2$ ) — компонентов, входящих в состав турмалина и, следовательно, непосредственно влияющих на его устойчивость. Некоторые растворы дополнительно подкисляли соляной кислотой ( $0,01\text{--}0,1 \text{ м HCl}$ ). Почти во всех опытах в раствор добавляли в избытке тонкоизмельченный кварц (1,0 г). Золотые или платиновые пробирки с уплотненным порошком гранодиорита и внешний раствор помещали в герметичные титановые вкладыши, имевшие внутренний объем около  $150 \text{ см}^3$ .

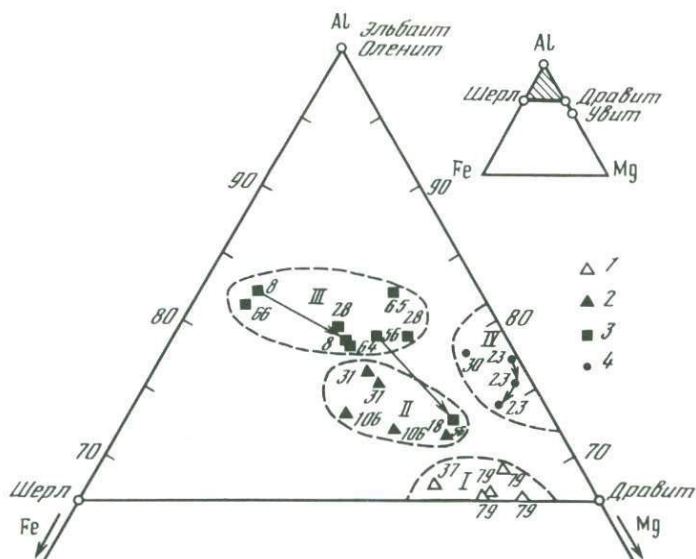
Исходные значения pH охватывают диапазон от 1,1 до 7,7. После опытов наблюдалась как частичная нейтрализация, так и увеличение кислотности растворов обычно в пределах 1—1,5 ед. pH. При концентрации борной кислоты  $\geq 0,4$  моль/кг  $\text{H}_2\text{O}$  после закалки установлено осаждение сассолина в виде кристаллической фазы.

В Таблице V, по данным локального анализа на микрозонде, приведен химический состав минералов из метасоматических зон экспериментальных колонок, полученных в опытах с хлоридно-борнокислыми растворами (№ 196–270).

Турмалин является наиболее специфическим минералом, определяющим тип метасоматического процесса. Он присутствует в тыловых и средних зонах многих колонок чаще всего в ассоциации с кварцем и хлоритом. Турмалин образуется в виде мелких игольчатых кристалликов, встречающихся как отдельно, так и в радиально-лучистых сростаниях. Наблюдаются агрегатные псевдоморфозы турмалина по плагиоклазу, биотиту, мусковиту, калиевому полевоому шпату. Закономерности изменения состава полученных турмалинов удобно рассмотреть на диаграмме Al–Fe<sub>общ</sub>–Mg (рис. 29). Номера точек соответствуют номерам опытов в Таблицах III и V. Все без исключения составы попадают в треугольник шерл–дравит–эльбаит (шерл – NaFe<sub>3</sub>Al<sub>6</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>18</sub>(OH)<sub>4</sub>, дравит – NaMg<sub>3</sub>Al<sub>6</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> × Si<sub>6</sub>O<sub>18</sub>(OH)<sub>4</sub>, эльбаит – Na(Li, Al)<sub>3</sub>Al<sub>6</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>18</sub>(OH)<sub>4</sub>). Как можно видеть на диаграмме, наши турмалины в различной степени обогащены алюминием, что выражается в смещении составов вверх в сторону Al-угла от линии шерл–дравит.

Вхождение трехвалентного Al в позицию Y вместо двухвалентных Mg и Fe в эльбаите компенсируется совместным вхождением одновалентного лития. В наших экспериментах литий отсутствовал. Однако существуют высокоглиноземистые турмалины, не содержащие лития. Ф. Розенбергом и др. [237], а еще ранее И.Е. Воскресенской и Н.А. Барсуковой [17] в системе Na<sub>2</sub>O–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub>–B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–H<sub>2</sub>O синтезирован безлитиевый Na–Al турмалин, который по составу близок к идеальному конечному члену NaAl<sub>3</sub>Al<sub>6</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>21</sub>(OH). Полная занятость позиции Y алюминием компенсируется, по предположению Ф. Розенберга и др., дефицитом H<sup>+</sup> (3(OH)<sup>-</sup> → 3O<sup>2-</sup>). Такой минерал обнаружен в природе в редкометалльных пегматитах Карелии [21, 127]. По месту нахождения авторы предложили название "оленит". Наблюдающиеся в образцах переходы от оленита к эльбаиту и дравиту подтверждают правомерность признания оленита одним из конечных членов турмалиновой группы. Во многих природных турмалинах устанавливается избыток Al, не компенсирующийся вхождением лития. Обогащенный алюминием состав имеют безлитиевые турмалины наших экспериментальных колонок. Таким образом, вхождение оленитового минерала в турмалины, по-видимому, имеет общее значение.

Расположение фигуративных точек составов турмалинов метасоматических зон экспериментальных колонок на диаграмме Al–Fe<sub>общ</sub>–Mg (см. рис. 29) обнаруживает четкую зависимость от состава раствора. Турмалины с минимальным избытком алюминия, отвечающие по составу ряду шерл–дравит, образуются при воздействии слабокислых растворов H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> + NaCl (поле I). Устанавливаются две отчетливо выраженные тенденции: 1) повышение кислотности растворов (добавление FeCl<sub>3</sub> или MgCl<sub>2</sub>) способствует обогащению турмалинов глиноземом (оленитовым минералом); 2) при прочих равных условиях по гранодиориту предпочтительнее образуются магниезальные турмалины, чем железистые. Для возникновения



Р и с. 29. Вариации составов турмалинов на диаграмме Al-Fe<sub>общ</sub>-Mg (в мол.%) в зависимости от состава раствора (везде кварц в избытке)

1 -  $\text{H}_3\text{BO}_3 + \text{NaCl}$ ; 2 -  $\text{H}_3\text{BO}_3 + \text{FeCl}_2 + \text{NaCl}(\text{KCl})$ ; 3 -  $\text{H}_3\text{BO}_3 + \text{FeCl}_2$ ; 4 -  $\text{H}_3\text{BO}_3 + \text{MgCl}_2 \pm (\text{NaCl}, \text{FeCl}_2)$

турмалинов, богатых Fe, необходимо высокое отношение  $m_{\Sigma\text{Fe}}/m_{\Sigma\text{Mg}}$  в растворе (поля II, III).

Отмеченные тенденции находят подтверждение и в закономерностях изменения состава турмалина по зонам колонок. На рис. 29 стрелками, соединяющими одинаковые номера опытов, показано смещение составов турмалина при переходе от тыловых зон колонок к передовым. Во всех случаях составы смещаются по направлению к полю I, что хорошо согласуется с нейтрализацией кислых растворов по мере продвижения в глубь колонки и с уменьшением в поровых растворах метасоматических зон концентрации Fe (оп. 8, 56, 31) или Mg (оп. 23), вводимых в исходный внешний раствор. Можно сказать, что турмалины поля I более равновесны с исходным гранодиоритом, чем турмалины остальных полей.

Содержание Na и Ca в полученных турмалинах варьирует в широких пределах и также обнаруживает отчетливую зависимость от условий опытов (Таблица V, № 196–219). Количество  $\text{Na}_2\text{O}$  изменяется от 0 до 2,7 мас.%, а  $\text{CaO}$  – от 0,7 до 4,4 мас.%. В большинстве анализов обнаруживается дефицит катионов в позиции X, который нередко наблюдается и в природных турмалинах. Многими экспериментаторами [235, 236, 258] в системе  $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{B}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$  синтезированы турмалины, совершенно не содержащие щелочей или кальция. Предполагается, что позиция X в этих случаях остается полностью вакантной. В наших экспериментах наиболее полное заселение позиций X катионами наблюдалось при воздействии слабокислых растворов  $\text{H}_3\text{BO}_3 + \text{NaCl}$  (оп. К-79). С увеличением кислотности возрастал общий дефицит катионов в этой позиции, а соотношение

Таблица 17

Кристаллохимические формулы турмалинов из метасоматических зон колонок, полученных при воздействии растворов различного состава ( $P = 1$  кбар,  $T = 500^\circ\text{C}$ , кварц в избытке)

№ опыта	№ анализа	Специфика состава раствора	№ поля на рис. 29	Формула
К-79	2	B-Cl-Na	I	$(\text{Na}_{0,85}\text{Ca}_{0,23})_{1,08}(\text{Mg}_{2,37}\text{Fe}_{0,68}\text{Ti}_{0,07})_{3,12}\text{Al}_6 \cdot$ $\cdot [\text{Si}_{5,77}\text{Al}_{0,11}]_{5,88}[\text{BO}_3]_3\text{O}_{18,10}(\text{OH})_{3,90}$
К-18	10	B-Cl-Fe-Na	II	$(\text{Na}_{0,69}\text{Ca}_{0,17})_{0,86}(\text{Mg}_{1,92}\text{Fe}_{0,66}\text{Ti}_{0,05}\text{Al}_{0,37})_3\text{Al}_6 \cdot$ $\cdot [\text{Si}_{5,88}\text{Al}_{0,12}]_6[\text{BO}_3]_3\text{O}_{18,38}(\text{OH})_{3,62}$
К-56	—	B-Cl-Fe	III	$\text{Ca}_{0,54}(\text{Mg}_{1,21}\text{Fe}_{0,78}\text{Ti}_{0,04}\text{Al}_{0,97})_3\text{Al}_6 \cdot$ $\cdot [\text{Si}_{5,59}\text{Al}_{0,41}]_6[\text{BO}_3]_3\text{O}_{18,72}(\text{OH})_{3,28}$
К-8	4	B-Cl-Fe	III	$(\text{Na}_{0,06}\text{Ca}_{0,26})_{0,32}(\text{Mg}_{0,34}\text{Fe}_{3,41}\text{Ti}_{0,01}\text{Al}_{1,24})_3\text{Al}_6 \cdot$ $\cdot [\text{Si}_{4,97}\text{Al}_{1,03}]_6[\text{BO}_3]_3\text{O}_{17,81}(\text{OH})_{4,19}$
К-30	4	B-Cl-Fe-Mg	IV	$(\text{Na}_{0,24}\text{Ca}_{0,12})_{0,36}(\text{Mg}_{1,71}\text{Fe}_{0,25}\text{Ti}_{0,01}\text{Al}_{0,87})_{2,84} \cdot$ $\cdot \text{Al}_6\text{Si}_{6,16}[\text{BO}_3]_3\text{O}_{18,69}(\text{OH})_{3,31}$

между ними изменялось в пользу кальция. Последнему способствовало также повышение температуры (оп. К-64, К-65).

В табл. 17 приведены кристаллохимические формулы турмалинов, полученных в различных условиях (см. поля I–IV на рис. 36). Выбранные составы достаточно типичны для соответствующих полей. Условия опытов см. в Таблице III, а номера анализов — в Таблице V. Количество  $\text{BO}_3 = 3$  форм.ед. было принято постоянным, количество O и OH рассчитывали по балансу зарядов. Обнаруживающийся дефицит кремнезема позволяет предполагать частичное вхождение Al в тетраэдры. Дефицит протона (группы OH) оказывается небольшим — не более 0,5–1,0 форм.ед. Это связано с частичной компенсацией избытка алюминия недостатком кремния и дефицитом щелочей. Отмечается некоторое повышение содержания Ti в турмалине с уменьшением кислотности раствора.

Порошковые рентгенограммы турмалинов из различных опытов близки. Они мало отличаются от рентгенограмм природных турмалинов. Сравнение с синтетическими турмалинами, полученными в системах упрощенного состава, обнаруживает большую близость к бесщелочным турмалинам, синтезирующимся в системе  $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{BO}_3-\text{H}_2\text{O}$  [178], чем к Na-Al турмалинам системы  $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{BO}_3-\text{H}_2\text{O}$ , не содержащим двухвалентных катионов [235–237].

**Кордиерит**  $(\text{Mg}, \text{Fe})_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$  появляется в тыловых зонах колонок в высокотемпературных условиях ( $T \geq 550^\circ\text{C}$ ) в опытах с кислотными растворами, имеющими концентрацию  $\text{H}_3\text{BO}_3$  не выше 0,5 *m*. Хорошо индивидуализированные кристаллы кордиерита имеют прямоугольные, близкие к квадратным очертания и довольно крупные размеры (0,05–1,0 мм). Обычно кордиерит находится в парагенезисе с кварцем. При

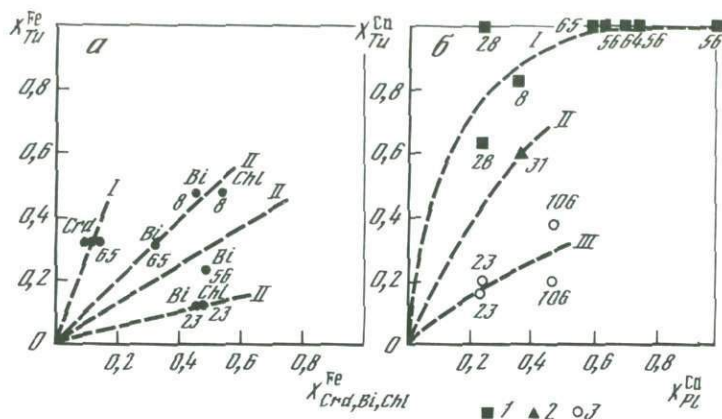
$T = 550^{\circ}\text{C}$  вместе с ним присутствует *x-And*, а при повышении концентрации  $\text{H}_3\text{BO}_3$  до 0,5 *m* появляется турмалин. По химическому составу зерна кордиерита обнаруживают удивительную однородность. Из всех новообразованных минералов кордиерит имеет наименьший разброс составов. Пересчет № 32 из оп. К-65 (Таблица V) дает формулу  $(\text{Mg}_{1,52}\text{Fe}_{0,20}\text{Mn}_{0,05}\text{Ca}_{0,04}\text{Al}_{0,19})_{2,00}\text{Al}_{4,00}\text{Si}_{5,00}\text{O}_{18,09}$ . Как и в турмалине, устанавливается небольшой дефицит двухвалентных катионов и избыток глинозема. Обращает на себя внимание высокая магниальность кордиерита ( $f = \text{Fe}/(\text{Fe} + \text{Mg}) = 12$  ат.%), несмотря на то что действующий раствор содержал железо (0,5 *m*  $\text{H}_3\text{BO}_3 + 0,01$  *m*  $\text{FeCl}_2$ ) и не содержал магния. Во всех анализах кордиерита обнаруживается устойчивая примесь марганца — 0,4–0,6 мас. %  $\text{MnO}$ .

**Хлорит** — обычный минерал экспериментальных колонок кварц-турмалинового метасоматоза. В тыловых зонах он присутствует совместно с турмалином и кварцем, а в средних и передовых — с плагиоклазом и биотитом. Чаще всего хлорит развивается по амфиболу и биотиту, но иногда образуется по полевым шпатам.

В опытах с низкой концентрацией  $\text{H}_3\text{BO}_3$  и повышенной кислотностью хлорит присутствует в тыловых зонах в ассоциации с *x-And*, *Prl*, *Kl* и *Q*. Здесь он имеет высокую глиноземистость, и его магниальность увеличивается с температурой до  $f = 21$  ат. % (Таблица V, № 237, 238). Наиболее глиноземистый хлорит из ассоциации с *x*-андалузитом (оп. К-62, № 237) содержит 34,5 мас. %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Алюминий входит в октаэдрическую позицию в количестве 2,48 форм. ед., что превышает обычные для хлоритов пределы изоморфизма до 2 форм. ед.:  $(\text{Mg}_{2,32}\text{Fe}_{0,61}\text{Ti}_{0,01}\text{Al}_{2,48})_{5,42} \times [\text{Si}_{2,64}\text{Al}_{1,36}]_{4,00}\text{O}_{10}(\text{OH})_8$ . По содержанию атомов кремния в тетраэдрах этот хлорит отвечает рипидолиту. В парагенезисе с пиррофиллитом образуется обычный магниально-железистый хлорит типа пикнохлорита-брунсвигита (оп. К-61, № 238):  $(\text{Mg}_{2,27}\text{Fe}_{2,23}\text{Mn}_{0,04}\text{Al}_{1,39})_{5,93} \times [\text{Si}_{2,74}\text{Al}_{1,26}]_{4,00}\text{O}_{10}(\text{OH})_8$ . В ассоциациях с *Tu* и *Bi* хлориты, как правило, имеют среднюю железистость, близкую к  $f = 50$  ат. %. Наиболее железистый хлорит ( $f = 66$  ат. %) определен в оп. К-27, проведенном при  $T = 300^{\circ}\text{C}$  в растворе, содержащем 0,1 *m*  $\text{FeCl}_2$  (Таблица V, № 240). Как и кордиерит, хлорит в наших опытах является концентратором марганца (0,1–0,8 мас. %).

**Биотит** присутствует в передовых и средних зонах большинства колонок, где проявляет высокую консервативность в отношении изменения состава, который, как правило, оказывается близким к составу исходного биотита гранодиорита (Таблица V, № 259–264). Лишь в оп. К-65, проведенном при  $600^{\circ}\text{C}$ , проанализирован биотит с заметно повышенной магниальностью относительно исходной ( $f = 32$  ат. %).

На рис. 30, а показано распределение Fe и Mg между турмалином и другими фемическими минералами экспериментальных колонок в молярных долях. Конечно, приведенная диаграмма имеет сугубо ориентировочный характер, так как специальные эксперименты с целью изучения распределения нами не проводились и на диаграмму нанесено очень небольшое число анализов сосуществующих минералов. Их номера отвечают номерам опытов с опущенной для краткости буквой "К". Можно констатировать, что биотит и хлорит в большинстве опытов имеют большую железистость, чем



Р и с. 30. Распределение компонентов между турмалином и сосуществующими минералами в метасоматических зонах экспериментальных колонок

*a* – распределение Fe и Mg (пояснения в тексте); *б* – распределение Ca и Na между турмалином и плагиоклазом; 1 – кислые Fe-содержащие растворы; 2 – кислый раствор, содержащий Fe и K; 3 – кислые растворы, содержащие Fe (Mg) и Na

турмалин, а кордиерит – меньшую. Пунктирными линиями *I* и *II* показаны некие усредненные тенденции распределения Fe и Mg между турмалином и кордиеритом (*I*) и турмалином и биотитом или хлоритом (*II*). Изменение концентрации  $\text{FeCl}_2$  и  $\text{MgCl}_2$  в растворе сильно сказывается на железистости турмалина и мало отражается на изменении состава биотита и хлорита.

**Плагиоклаз** является основным минералом средних и передовых зон колонок, а в тыловых зонах сохраняется довольно редко. Основность плагиоклаза закономерно возрастает с увеличением кислотности раствора и с повышением температуры. При воздействии кислых растворов, не содержащих натрия, и температурах 500–600°C образуются основные плагиоклазы от лабрадора до анортита (№ 241–245, 252). С понижением температуры до 400°C и ниже в тех же растворах основность плагиоклаза, как правило, уменьшается, он обычно имеет состав от лабрадора до олигоклаза (№ 253, 254). Введение Na в раствор способствует образованию кислых плагиоклазов. В этих условиях при высоких температурах и небольших концентрациях NaCl (0,1–0,3 *m*) появляются андезины (№ 247, 248), а с увеличением концентрации NaCl до 1,0 *m* и понижением температуры образуются олигоклазы и альбиты (№ 249, 250, 255, 256).

При воздействии слабокислых растворов  $\text{H}_3\text{BO}_3 + \text{NaCl}$  в парагенезисах тыловых зон присутствует кислый плагиоклаз (олигоклаз–альбит) вместе с кварцем, хлоритом, амфиболом, иногда турмалином. Значительно чаще плагиоклаз ассоциирует с турмалином не в самой тыловой, а в следующей за ней зоне.

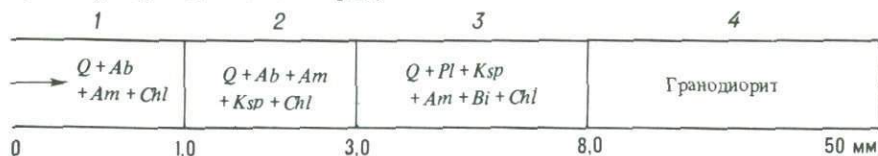
На рис. 30, *б* показано распределение Ca и Na между сосуществующими плагиоклазом и турмалином. Как и в случае с Fe-Mg минералами (см. рис. 30, *a*), имеющиеся данные позволяют лишь в общих чертах оценить характер распределения. В кислых растворах, не содержащих натрия (кривая *I*), или при низкой его концентрации образуются высококаль-

циевые турмалины, и хотя сосуществующий плагиоклаз также обладает высокой основностью, отношение  $Ca/(Ca + Na)$  оказывается более высоким у турмалина. С увеличением концентрации натрия в растворе плагиоклаз становится менее натриевым, чем турмалин (кривая III). Промежуточное положение занимают опыты в растворах  $FeCl_2 + KCl$  (кривая II). Учитывая малое число точек и сильные разбросы составов, сделанные выводы следует рассматривать как предварительные.

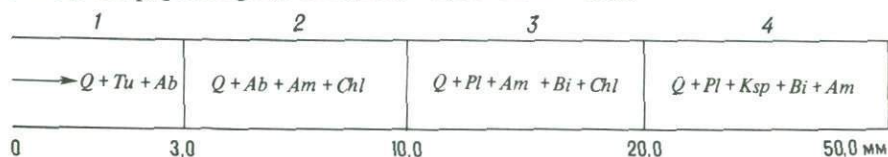
### РЕЗУЛЬТАТЫ МОДЕЛИРОВАНИЯ КВАРЦ-ТУРМАЛИНОВОГО МЕТАСОМАТОЗА

В чистых растворах  $H_3BO_3$  без добавления других солей нам не удалось получить турмалинизацию. В тыловых зонах колонок сохраняются исходные темноцветные (амфибол, биотит) и плагиоклаз. Увеличение кислотности раствора путем добавления небольших количеств  $HCl$  ( $10^{-3} m$ ) мало влияет на результат, а повышение концентрации  $HCl$  до  $0,1 m$  вызывает сильный вынос оснований и образование при  $500^\circ C$  тыловой  $x$ -андалузитовой зоны (Таблица III, № 14–17).

Борнокислые растворы, содержащие  $NaCl$ , вызывают пропилютоподобное изменение гранодиорита (оп. К-118,  $T = 500^\circ C$ ,  $P = 1,0$  кбар, раствор  $1,4 m H_3BO_3 + 0,1 m NaCl + [Q]$ ):



Турмалин удалось получить, повысив концентрацию  $H_3BO_3$  до  $2,0 m$ . При этом оптимальный диапазон концентрации  $NaCl$  составляет  $0,01-1,0 m$ . Турмалинизация в этих условиях протекает довольно вяло, распространяясь не далее 1–3 мм от открытого конца пробирки (оп. К-79,  $T = 500^\circ C$ ,  $P = 1,0$  кбар, раствор  $2,0 m H_3BO_3 + 1,0 m NaCl + [Q]$ ):



Альбит здесь развивается по полевым шпатам, а турмалин замещает амфибол и хлорит. При более низкой концентрации  $NaCl$  в растворе ( $0,01 m$ ) турмалин развивается преимущественно по альбиту и хлориту, а амфибол сохраняется совместно с турмалином в самой тыловой зоне, где образуется ассоциация  $Q + Tu + Am$  (оп. К-37). Кислотность растворов в этой серии экспериментов была невысокой – в пределах от 4 до 5 ед. рН (после опыта).

Как отмечалось выше, турмалин, полученный при воздействии растворов  $H_3BO_3 + NaCl$ , наиболее близок к типичным природным турмалинам ряда шерл–дравит. Его железистость в тыловых зонах кол. К-79 и К-37 составляет 15–30 ат. %, что значительно ниже, чем железистость амфибола

и биотита исходной породы. С повышением концентрации NaCl от 0,01 до 1,0 *m* интенсивность турмалинизации не возрастает, но *Tu* становится более натриевым и усиливается альбитизация гранодиорита. Дальнейшее повышение концентрации NaCl неблагоприятно сказывается на образовании турмалина. В растворах, содержащих 1,5 *m* NaCl, нам не удалось воспроизвести турмалинизацию, даже повысив концентрацию  $H_3BO_3$  до 2,5 *m* (оп. К-82 и К-121). В этих условиях остаются устойчивыми *Ab* и *Am*. Укажем, что Ф. Смит [241] получал турмалин в ассоциации с альбитом из смесей, содержащих более 9 мас. %  $Na_2O$ , только в тех опытах, где концентрация  $B_2O_3$  была выше 50 мас. % (!).

Введение в раствор хлоридов железа или магния значительно интенсифицирует процесс. В связи с частичным гидролизом  $FeCl_2^0$ ,  $FeCl_3^0$  и  $MgCl_2^0$  все эти растворы имеют отчетливо кислую реакцию. В оп. К-8 при  $T = 500^\circ C$  воздействие раствора с относительно высокой концентрацией железа (1,0 *m*  $H_3BO_3 + 0,1 m NaCl + 0,1 m FeCl_2$ , pH = 2,0) приводит к формированию колонки, в которой турмалин появляется во всех зонах вплоть до дна пробирки (оп. К-8):

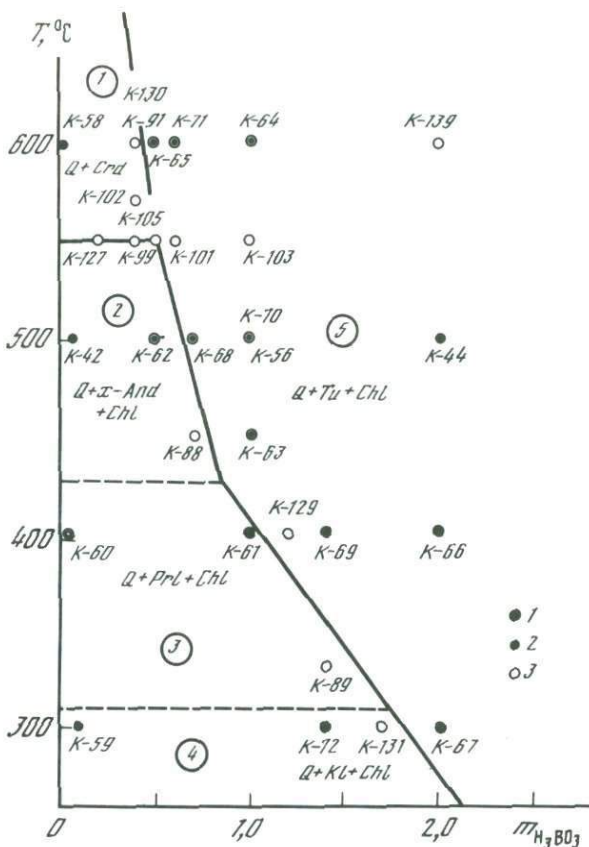
1	2	3
$\rightarrow Q + Tu + (Pl)$	$Q + Tu + Chl + (Pl, Bi)$	$Q + Tu + Pl + Chl + (Bi)$
0	10	26
		50 мм

Здесь турмалин последовательно замещает все минералы гранодиорита, кроме кварца, в ассоциации с которым слагает мощную (10 мм) и чистую тыловую зону. На протяжении колонки состав турмалина изменяется. В тыловой зоне он обладает максимальной железистостью ( $f = 80$  ат. %) и высокой глиноземистостью (43,0 мас. %  $Al_2O_3$ ). В передовой зоне железистость уменьшается до 48 ат. %, одновременно понижается светопреломление —  $n_0$  от 1,670 до 1,663.

В опыте, проведенном в аналогичных условиях, но в присутствии 0,1 *m*  $MgCl_2$  вместо  $FeCl_2$ , тип колонки не изменяется, однако в тыловой зоне образуется почти чисто магнезиальный турмалин, имеющий показатель преломления 1,636 (оп. К-23). Пересчет ан. 24 (Таблица V, № 213) дает следующую формулу:  $(Na_{0,67}Ca_{0,15})_{0,82}(Mg_{2,07}Fe_{0,04}Ti_{0,04}Al_{0,85})_3Al_6 \times [Si_{5,79}Al_{0,21}]_6 [BO_3]_3O_{18,69}(OH)_{3,31}$ . Глубже по колонке железистость турмалина возрастает незначительно, даже в передовой зоне, имеющей состав  $Q + Tu + Pl + Chl + (Bi)$ , она составляет всего 11 ат. %.

Как установлено, кварц-турмалиновый метасоматоз может происходить в результате воздействия насыщенного кремнеземом раствора борной кислоты без натрия, но с небольшими добавками  $FeCl_2$  или  $MgCl_2$ . Турмалинизация наблюдается уже при концентрации  $FeCl_2$ , равной  $10^{-3} m$ , и усиливается с увеличением этого значения. Однако процесс оказывается весьма чувствительным к концентрации  $H_3BO_3$ , причем обнаруживается сильное влияние температуры на величину пороговой концентрации  $H_3BO_3$ .

На рис. 31 представлена диаграмма, построенная по результатам большой серии экспериментов, проведенной в хлоридно-борнокислых железосодержащих растворах при  $T = 300-600^\circ C$  и  $P = 1,0$  кбар [121]. Основная часть



Р и с. 31. Условия образования кварц-турмалиновых метасоматитов при воздействии на гранодиорит Fe-содержащих хлоридно-борнокислых растворов при  $P = 1,0$  кбар и избытке кварца

1 — растворы  $10^{-2} m \text{FeCl}_2$ ; 2 — растворы  $5 \cdot 10^{-2} m \text{FeCl}_2$ ; 3 — растворы  $10^{-2} m \text{FeCl}_2 + 10^{-2} m \text{HCl}$  и  $10^{-3} m \text{FeCl}_3 + 10^{-2} m \text{HCl}$ ; указаны парагенезисы тыловых зон экспериментальных колонок; цифры в кружках (1–5) — номера полей; цифры у экспериментальных точек — номера опытов

опытов выполнена в растворах, имеющих постоянную концентрацию  $\text{FeCl}_2$ , равную  $10^{-2} m$ , и переменную концентрацию  $\text{H}_3\text{BO}_3$  — от  $10^{-2}$  до  $2,0 m$ . Добавление хлоридов железа существенно повышало кислотность растворов  $\text{H}_3\text{BO}_3$  до уровня 2–3 ед. pH. Различие значений pH до и после опытов обычно не превышало 0,5–1,0 ед.

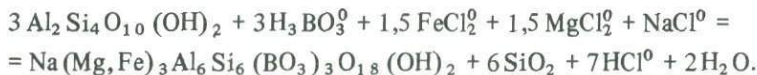
В этих условиях повышенной кислотности увеличение температуры благоприятствует турмалинизации. С понижением температуры для образования кварц-турмалиновых метасоматитов необходимы все более высокие концентрации  $\text{H}_3\text{BO}_3$ : от  $0,5 m$  при  $600^\circ\text{C}$  (оп. К-65) до  $2,0 m$  при  $300^\circ\text{C}$  (оп. К-67). Со стороны низких концентраций  $\text{H}_3\text{BO}_3$  область кварц-турмалиновых метасоматитов (поле 5) граничит с полями кварц-кордиеритовых (1), кварц-андалузитовых (2), кварц-пиррофиллитовых (3) и кварц-

каолинитовых (4) метасоматитов, сменяющих друг друга по мере снижения температуры.

Кварц-кордиеритовые парагенезисы не характерны для околорудных метасоматитов, но на экспериментальной диаграмме область их существования ограничивается очень отчетливо. Очевидно, соответствующие условия при метасоматических процессах на рудных месторождениях достигаются редко. В метаморфических породах кварц-кордиеритовые парагенезисы обычны. В.А. Глебовицким и С.А. Бушминым [18] в связи с региональным метаморфизмом выделяется ряд сопутствующих метасоматических процессов и среди них кордиеритовые фации магнезиального и железистого метасоматоза.

Поля 2-4 на диаграмме  $T-m_{H_3BO_3}$  соответствуют фациям вторичных кварцитов. Образующиеся колонки подобны охарактеризованным ранее при рассмотрении кислотного метасоматоза в хлоридных растворах. Минералы, содержащие бор, здесь отсутствуют, и борная специфика растворов практически не отражается на парагенезисах метасоматических зон. Несколько необычно присутствие в тыловых зонах хлорита, связанное с повышенной активностью железа в растворе и большей основностью гранодиорита по сравнению с гранитом.

Поле кварц-турмалиновых метасоматитов (5) занимает весь изученный температурный диапазон (300-600°C) в области более высоких концентраций  $H_3BO_3$ . Диаграмма наглядно демонстрирует, что с повышением активности бора в растворе поля  $Q-Kf$ ,  $Q-Prl$ ,  $Q-And$  и  $Q-Crd$  метасоматитов срезаются кварц-турмалиновыми метасоматитами. Граничные линии на диаграмме отвечают реакциям замещения турмалином соответствующих алюмосиликатных минералов. Моновариантная реакция замещения турмалином пирофиллита, например, может быть записана в следующем виде:

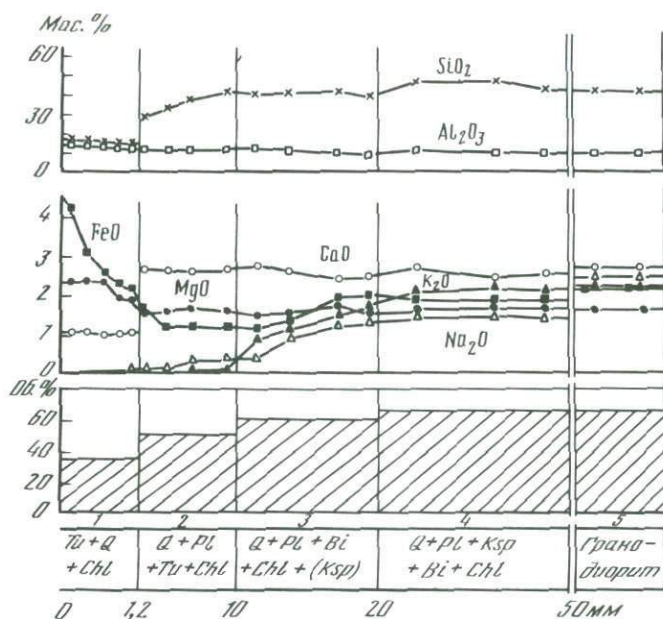


При постоянных  $P-T$  условиях и принятии активностей твердых фаз и воды равными 1 получим следующее выражение для константы равновесия реакции:

$$K_p = \frac{(a_{HCl^0})^7}{(a_{H_3BO_3^0})^3 (a_{FeCl_2^0})^{1,5} (a_{MgCl_2^0})^{1,5} (a_{NaCl^0})}.$$

В наших экспериментах  $H_3BO_3^0$  и  $FeCl_2^0$  задавались составом раствора, а  $MgCl_2^0$  и  $NaCl^0$  генерировались при взаимодействии раствора с гранодиоритом. Высокие показатели степени у  $HCl^0$  и  $H_3BO_3^0$  указывают на сильную зависимость процесса образования турмалина по пирофиллиту от концентрации бора и кислотности раствора, причем эти факторы действуют в противоположных направлениях. Таким образом, высокая кислотность должна ограничивать развитие кварц-турмалинового метасоматоза. Однако умеренная кислотность является благоприятной, так как повышает активность Fe и Mg в растворах, взаимодействующих с горными породами.

Приведенные рассуждения действительны для условий образования



Р и с. 32. Распределение компонентов в зонах колонки высокотемпературного кварц-турмалинового метасоматоза гранодиорита (оп. К-56,  $T = 500^{\circ}\text{C}$ ,  $P = 1,0$  кбар,  $1,0\text{ m H}_3\text{BO}_3 + 10^{-2}\text{ m FeCl}_2 + [Q]$ )

турмалина по лейкократовым минералам. При замещении им фемических минералов реакции могут быть записаны без привноса Fe и Mg раствором. В этом случае сильная зависимость развития процесса от концентрации бора сохраняется, а тормозящая роль повышения кислотности нивелируется. Важное значение приобретает источник глинозема, которым бедны многие фемические минералы. Очевидно, в этих реакциях наряду с ними должны участвовать полевые шпаты.

Рассмотрим более подробно одну из типичных экспериментальных колонок, полученных в этих условиях – К-56 ( $T = 500^{\circ}\text{C}$ ,  $P = 1,0$  кбар, раствор  $1,0\text{ m H}_3\text{BO}_3 + 0,01\text{ m FeCl}_2 + [Q]$ ). Схема строения колонки и распределение порообразующих компонентов в пределах метасоматических зон, по данным сканирования на микрозонде, показаны на рис. 32. Исходный гранодиорит полностью преобразован на всю глубину пробирки с возникновением четырех метасоматических зон. Тыловая зона (1) сложена преимущественно турмалином с редкими и мелкими зернами кварца и чешуйками хлорита. Турмалин железо-магнезиальный ( $f = 39$  ат. %), кальциевый с дефицитом щелочей в позиции X и избытком глинозема по отношению к Fe + Mg (см. табл. 17).

Следующая зона (2) выделяется по резкому появлению многочисленных, довольно крупных зерен основного плагиоклаза, близкого к анортиту (Таблица V, № 243). Особенности его состава являются примесь железа (2,7 мас. % FeO), а также небольшой избыток кальция при пересчете химического анализа на анортит. Возможно, это связано с частичной эпидотизацией, но достоверно эпидот не установлен. Кварца в этой зоне

значительно больше, чем в тыловой, а турмалина меньше, и его количество постепенно падает к концу зоны.

На границе между зонами (1) и (2) происходит замещение плагиоклаза турмалином. Под микроскопом видно, что в зоне (1) от зерен плагиоклаза остаются лишь внешние контуры, а сами кристаллы представляют собой агрегатные псевдоморфозы турмалина. В то же время в зоне (2) *Ti* и *Pl* присутствуют совместно, не обнаруживая реакционных взаимоотношений. Образование турмалина в колонке начинается с замещения им биотита на границе между зонами (2) и (3). Эта граница выражена отчетливо, так как зона (2) более светлого зеленовато-серого цвета.

Зона (3) мощностью около 10 мм состоит из довольно крупных кристаллов кварца, ярко-бурых чешуй биотита и зерен плагиоклаза. Состав биотита такой же, как и в исходном гранодиорите. Плагиоклаз менее основной, чем в зоне (2), имеет среднее содержание  $\text{Na}_2\text{O}$  около 4,5 мас. %, что отвечает лабрадору № 60. Хлорита, близкого к диабантиту, в зоне (3) немного, он образуется, по-видимому, по полностью разложенному амфиболу, но частично замещает также биотит. В зоне (3) присутствуют реликты калиевого полевого шпата, количество которых постепенно уменьшается вплоть до полного исчезновения вблизи зоны (2).

Граница между зонами (3) и (4) устанавливается по устойчивости  $K_{sp}$ , количество которого становится таким же, как в исходном гранодиорите. Отличие зоны (4) от гранодиорита состоит в отсутствии амфибола и повышенной основности плагиоклаза.

Рассмотренные закономерности смены минеральных парагенезисов на протяжении колонки хорошо согласуются с результатами определения валового химического состава методом сканирования на микрозонде по поперечным профилям (см. рис. 32).

Хорошо видно, что на фоне общего выноса содержание  $\text{Al}_2\text{O}_3$  остается постоянным во всех зонах колонки и равным его содержанию в исходном гранодиорите. Кремнезем сильно выносится из тыловой зоны (1) и обнаруживает признаки выноса в зоне (2). Далее по колонке уровень  $\text{SiO}_2$  возрастает до исходного содержания в породе, а в зоне (4) оказывается даже несколько выше. По-видимому, и в этом случае причина выноса заключается в образовании более растворимого, чем кварц, аморфного кремнезема при разложении алюмосиликатов под действием кислых растворов. Не исключено, что увеличение содержания  $\text{SiO}_2$  в зоне (4) объясняется диффузионным привнесением кремнезема из зон (1)–(3), где разлагается минералов было более активным.

Натрий и калий интенсивно выносятся из колонки, причем вынос натрия опережает вынос калия в зоне (4), где сохраняет устойчивость  $K_{sp}$ , но отстает в зоне (2), где натрий частично фиксируется в основном плагиоклазе. Совершенно иначе ведет себя кальций, стабилизирующийся на исходном уровне в зонах (2)–(4) и ступенчато понижающийся в зоне (1) в результате замещения основного плагиоклаза турмалином на границе между зонами (1) и (2). Таким образом, повышение основности плагиоклаза, характерное для всех опытов этой серии, связано с высокой инертностью кальция в передовых и средних зонах при свободном диффузионном выносе натрия из всех зон. Устойчивое присутствие 1,0 мас. %  $\text{CaO}$  в зоне (1) связано с его вхождением в турмалин.

Железо и магний слабо выносятся из колонки. После разложения исходного амфибола они сохраняются в биотите и хлорите (4), а в тыловых зонах полностью усваиваются новообразованным турмалином. Некоторое накопление Fe и Mg в зоне (1) обусловлено развитием турмалина не только по темноцветным минералам породы, но и по полевым шпатам с фиксацией Fe и Mg из порового раствора. Диффузионный приток железа из внешнего раствора приводит к повышению железистости турмалина в тыловой части колонки. Средняя железистость турмалина в зоне (2) равна 34,2 ат. %, а в зоне (1) — 39,4 ат. % и увеличивается до 55 ат. % в самой тыловой ее части [121].

В табл. 18 приведены данные по среднему химическому составу метасоматических зон кол. К-56, а в табл. 19 на основании этих данных рассчитаны величины выноса компонентов из колонки в целом и отдельно из тыловой зоны (1). Результаты количественно подтверждают сделанные выше качественные выводы по миграции компонентов при экспериментальном кварц-турмалиновом метасоматозе.

Закономерности смены фазового состава метасоматических зон колонки позволяют довольно уверенно установить ряд подвижности компонентов: Na, K, Ca | (Fe, Mg), Si, Al, Ti. Так же как и в ранее проанализированных колонках кислотного метасоматоза, Fe и Mg обнаруживают совместное вхождение в минералы и могут рассматриваться как один компонент. В то же время пути Na и Ca здесь расходятся. Натрий оказывается самым подвижным компонентом, а кальций проявляет высокую инертность. Ряд миграционной активности, рассчитанный по данным табл. 18 и 19, неплохо совпадает с рядом подвижности: Na(-0,53), K(-0,31), Fe(-0,23), Si(-0,016), Ca(-0,014), Mg(0,0), Al(0,0).

Если рассматривать кремний как избыточный компонент, закономерности изменения состава по зонам кол. К-56 могут быть рассмотрены на парагенетическом треугольнике Ca-(Fe + Mg)-Al, так как именно эти компоненты проявляют максимальную инертность (рис. 33, а). Пространственная близость фигуративных точек всех зон колонки и точки состава исходного гранодиорита еще раз демонстрирует высокую инертность указанных компонентов. Все составы находятся в пределах фазового треугольника *Pl-Tu-Chl*. Г-образный путь соединительной линии отражает смену тенденции последовательного возрастания отношения Al/(Fe + Mg) от неизмененного гранодиорита до зоны (2) тенденцией выноса кальция при переходе от зоны (2) к зоне (1), что совпадает с переходом Ca во вполне подвижное состояние (исчезновением *An*).

Для сравнения с ранее рассмотренными процессами кислотного метасоматоза точки составов зон колонки нанесены на треугольник (Na + Ca)-K-Al (см. рис. 33, б). Так же как это характерно для большинства процессов кислотного метасоматоза, в этих координатах сильно выражено относительное обогащение составов зон глиноземом по мере усиления метасоматоза (см. рис. 7, 18). Направленность изменения состава наиболее близка к колонке, полученной под действием раствора HCl (см. рис. 3, кол. 509). Отличие заключается в более интенсивной потере калия при кварц-турмалиновом метасоматозе в связи с отсутствием мусковита в кол. К-56 и турмалинизацией биотита.

Таблица 18

Минеральный и химический состав (в мас. %) метасоматических зон экспериментальной колонки турмалинизации гранодиорита (оп. К-56,  $T = 500^{\circ}\text{C}$ ,  $P = 1$  кбар, раствор  $1,0 \text{ м H}_3\text{BO}_3 + 0,01 \text{ м FeCl}_2 + [Q]$ ,  $t = 336$  ч)

№ зоны	Минеральный состав зоны	Мощность зоны, мм	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	Сумма
1	<i>Tu + Q + Chl</i>	1,2	15,7	12,8	2,4	2,0	1,0	0,0	0,0	33,9
2	<i>Q + Pl + Tu + Chl</i>	8,8	33,8	10,3	1,2	1,5	2,7	0,2	0,0	49,7
3	<i>Q + Pl + Bi + Chl + (Ksp)</i>	10,0	41,5	10,4	1,6	1,6	2,6	1,0	1,3	60,0
4	<i>Q + Pl + Ksp + Bi + Chl</i>	30,0	43,9	10,2	1,9	1,7	2,6	1,5	2,2	64,0
Исходный гранодиорит, $\alpha = 35\%$			42,6	10,1	2,3	1,4	2,6	2,4	2,3	65,0

Таблица 19

Расчет выноса компонентов из колонки при экспериментальной турмалинизации гранодиорита (оп. К-56)

Область расчета	Единица измерения	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	Сумма
Вся колонка	мг	14,4	0,0	11,3	0,0	0,8	27,4	15,6	69,5
	г/100 см <sup>3</sup>	1,8	0,0	1,4	0,0	0,1	3,4	2,0	8,7
Тыловая зона	мг	14,0	0,0	0,0	0,0	0,8	1,2	1,2	17,2
	г/100 см <sup>3</sup>	72,9	0,0	0,0	0,0	4,2	6,3	6,3	89,7
Компоненты		SiO <sub>2</sub>	Al	Fe	Mg	Ca	Na	K	
Концентрация во внешнем растворе по данным выноса	мг/кг Н <sub>2</sub> О	360,0	0,0	219,4	0,0	14,3	508,4	323,8	1425,9
	-lg <i>m</i>	2,222	0,0	2,405	0,0	3,448	1,655	2,082	1,390

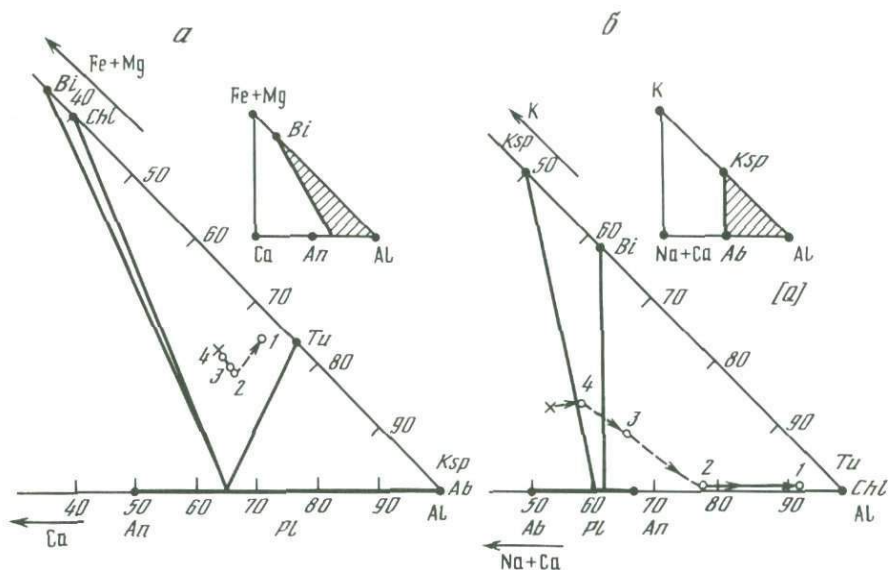


Рис. 33. Тренды изменения состава зон кол. К-56 кварц-турмалинового метасоматоза на треугольных диаграммах Ca-(Fe+Mg)-Al (а) и (Na+Ca)-K-Al (б). Составы зон нанесены по данным табл. 18

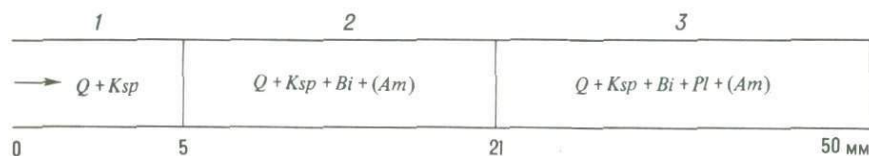
Влияние температуры на строение колонок кварц-турмалинового метасоматоза в пределах поля (5) (см. рис. 31) проявляется в преимущественном развитии тех или иных минералов и в изменении их состава. С повышением температуры до  $600^{\circ}\text{C}$  возрастает устойчивость биотита и амфибола, появляющегося в передовых и средних зонах колонок, а количество хлорита при этом уменьшается. Понижение температуры до  $400$  и  $300^{\circ}\text{C}$  способствует более интенсивной хлоритизации первичных темноцветных гранодиорита и понижению основности плагиоклаза от лабрадора-анортита при  $500$ – $600^{\circ}\text{C}$  до олигоклаза-андезина при  $300$ – $400^{\circ}\text{C}$ . Турмалин с понижением температуры становится более железистым. Если при  $T = 500^{\circ}\text{C}$  и воздействии растворов  $\text{H}_3\text{BO}_3 + 0,1 \text{ m FeCl}_2$  в тыловых зонах колонок железистость турмалинов редко превышает 50 ат. %, то в аналогичных условиях при  $400^{\circ}\text{C}$  получены турмалины с железистостью до 70–80 ат. % (Таблица V, № 218, 219).

Небольшое число опытов по моделированию кварц-турмалинового метасоматоза проведено в растворах с повышенной активностью калия. Обычный для природных метасоматитов парагенезис турмалина с серицитом (мусковитом) удалось получить при добавлении к Fe-содержащим борнокислым растворам умеренных концентраций KCl (оп. К-31,  $T = 500^{\circ}\text{C}$ , раствор  $1,0 \text{ m H}_3\text{BO}_3 + 0,1 \text{ m FeCl}_2 + 0,1 \text{ m KCl}$ ):

	1	2	3
→	Q + Tu	Q + Ms + Tu + (Pl)	Q + Ms + Pl + Tu
	0	14	35
			50 мм

Ассоциация турмалина с мусковитом развивается в передовой и средней зонах колонки по *Am*, *Ksp*, *Bi*, *Pl*. В тыловой зоне турмалин замещает мусковит и присутствует совместно с кварцем, занимая не менее 30% объема. По составу он подобен охарактеризованным выше.

Повышение концентрации *KCl* до 0,5 *m* приводит в тех же условиях к образованию колонки кварц-кальцикатовых метасоматитов и оказывается неблагоприятным для развития турмалина (оп. К-36):



Имеются данные о положительном влиянии восстановительных условий на проявление турмалинизации.

Щелочные условия неблагоприятны для турмалинизации. Данные Ф. Смита [241] показывают, что в этих случаях нужны нереально высокие концентрации бора (десятки мас. %  $B_2O_3$ ). В наших опытах воздействие растворов  $H_3BO_3$  с концентрацией ниже 1,0 *m* и добавлением буры ( $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ ), имеющей щелочную реакцию, приводило к образованию колонок щелочных альбититов с парагенезисом в тыловой зоне *Aeg + Aam + Ab* (Таблица III, № 73, 74). Однако в оп. К-168 с раствором 2,0 *m*  $H_3BO_3 + 0,5 m NaCl + 0,01 m NaOH + [Q]$  удалось получить в тыловой зоне турмалин. Положительный результат оп. К-168 позволяет предполагать, что и в природе возможно образование турмалиновых метасоматитов при воздействии щелочных растворов, если раствор имеет достаточно высокую концентрацию бора. В таких условиях будут возникать турмалин-полевошпатовые метасоматиты.

Данные химического анализа хлоридно-борнокислых растворов после опытов позволяют уточнить некоторые особенности их взаимодействия с гранодиоритом. Для серии опытов в растворах  $H_3BO_3 + NaCl + [Q]$  сопоставление с кислотным метасоматозом под действием соляной кислоты (см. рис. 8, оп. М-10) обнаруживает заметно более слабую экстракцию компонентов раствором  $H_3BO_3$ , несмотря на его в 10–20 раз более высокую концентрацию по сравнению с 0,1 *m* *HCl*. В то же время последовательность убывания концентрации компонентов в растворе оказывается одинаковой:  $K > Ca > Fe > Mg$ . Увеличение концентрации *NaCl* в растворах  $H_3BO_3 + NaCl$  приводит к усилению выноса всех указанных компонентов из гранодиорита. При 1,0 *m* концентрации *NaCl* концентрации *K*, *Ca*, *Fe* и *Mg* во внешнем растворе после опыта достигают величин, характерных для экспериментов в 0,1 *m* *HCl* (см. табл. 4, оп. М-10).

На рис. 34 показана температурная зависимость концентрации породообразующих компонентов для серии экспериментов в хлоридно-борнокислых *Fe*-содержащих растворах (1,0 *m*  $H_3BO_3 + 0,01 m FeCl_2 + [Q]$ ). По уровню концентрации большинства компонентов полученные результаты в общем близки к экспериментам в растворах 0,1 *m* *HCl* (см. табл. 4). Несмотря на введение 0,01 *m*  $FeCl_2$ , концентрация железа в закалочном растворе оказывается лишь немногим выше, чем в опытах с 0,1 *m* *HCl*, где железо извлекалось из темноцветных минералов породы (соответст-

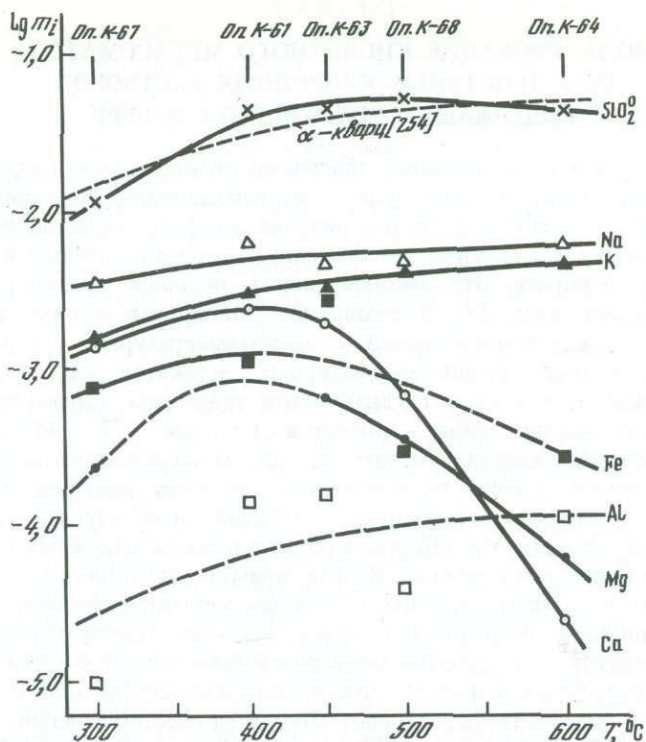


Рис. 34. Температурная зависимость выноса породообразующих компонентов из гранодиорита во внешний раствор в опытах с растворами  $1,0 \text{ m H}_3\text{BO}_3 + 0,01 \text{ m FeCl}_2 + [\text{Q}]$  при  $P = 1,0$  кбар

венно  $10^{-3} \text{ m}$  и  $0,3 \cdot 10^{-3} \text{ m}$  при  $400^\circ\text{C}$ ). Вероятной причиной экстремальной температурной зависимости концентрации Fe, Mg и Ca может быть понижение кислотности раствора в результате уменьшения диссоциации кислот при  $T = 500\text{--}600^\circ\text{C}$  [96, 184, 214].

Кремнезем и щелочи проявляют положительную температурную зависимость во всем диапазоне температур. Резкое падение концентрации Ca в растворе выше  $450^\circ\text{C}$  при отсутствии аналогичного эффекта для Na согласуется с образованием основного плагиоклаза в высокотемпературных колонках. Концентрация кремния близка к кривой растворимости  $\alpha$ -кварца [254], но в области  $400\text{--}500^\circ\text{C}$  оказывается несколько выше, что может свидетельствовать в пользу образования аморфного  $\text{SiO}_2$  при деструкции алюмосиликатных минералов под действием хлоридно-борнокислых растворов повышенной кислотности. В опытах с умереннокислыми растворами  $\text{H}_3\text{BO}_3 + \text{NaCl}$  подобного превышения не установлено. Результаты анализа Al в растворе обнаруживают сильный разброс значений в пределах  $0,5\text{--}1$  порядка, поэтому кривая температурной зависимости концентрации Al проведена весьма условно. Однако ясно, что уровень его концентрации наиболее низкий — не выше  $10^{-4} \text{ m}$ . Это хорошо коррелируется с установленной высокой инертностью глинозема при экспериментальном кварц-турмалиновом метасоматозе.

## МОДЕЛИРОВАНИЕ КИСЛОТНОГО МЕТАСОМАТОЗА ПОД ДЕЙСТВИЕМ ХЛОРИДНЫХ РАСТВОРОВ, СОДЕРЖАЩИХ УГЛЕКИСЛОТУ И СЕРУ

Углекислота и сера являются обычными компонентами гидротермальных флюидов почти на всех рудных месторождениях. При образовании метасоматитов кислотного выщелачивания их роль особенно возрастает с понижением температуры, что фиксируется по увеличению в породах карбонатов и пирита. Эту закономерность эволюции гидротермального процесса подчеркивал Д.С. Коржинский: "Минералогическим признаком перехода от среднетемпературной к низкотемпературной стадии можно принять разложение среднетемпературных силикатов кальция, именно эпидота, пренита, пумпеллиита, актинолита, тремолита, причем становится устойчивой ассоциация любых карбонатов с кварцем" [77, с. 443].

В порядке обсуждения заметим, что для метасоматических пород нет общепризнанного деления по температуре, поэтому термины "высоко-", "средне-" и "низкотемпературные" обычно используются довольно произвольно. Отчасти это обусловлено отсутствием надежных критериев для определения температуры. Вторая причина заключается в близости метасоматитов, с одной стороны, к породам метаморфическим, для которых традиционно используется более высокая температурная шкала [91], а с другой — к рудным месторождениям, шкала оценки которых по температуре более низкая. По общепринятой классификации В. Линдгрена [125], к высокотемпературным относятся месторождения, образующиеся при 500–300°C, к среднетемпературным — при 300–200°C и к низкотемпературным — при 200–50°C. П. Ниггли придерживался таких же представлений, предложив лишь расширить пределы среднетемпературных условий до 350°C. Современные специалисты, занимающиеся детальным изучением и систематикой широкого класса метасоматических пород, в частности Б.И. Омеляненко [100], хорошо чувствуют существующие противоречия в температурной градации близких по минеральным парагенезисам метаморфических и метасоматических пород, для оценки  $P$ – $T$  условий образования которых часто используются одни и те же минералогические критерии.

Нам также представляется, что для околорудных метасоматических формаций пределы среднетемпературных условий следовало бы сместить в сторону более высоких температур примерно на 100°C. Тогда граница между низко- и среднетемпературными метасоматитами (300°C) примерно совпадает с верхним температурным пределом устойчивости глинистых минералов, а высокотемпературные процессы ( $T > 400$ – $450$ °C) полностью попадут в область надкритического состояния флюида (с учетом повышения температуры критической точки воды в солевом флюиде). Это сблизило бы классификации метасоматических и метаморфических пород и вместе с тем не противоречило принятой температурной градации процессов рудообразования, поскольку околорудные изменения, как правило, предшествуют во времени отложению руд и обычно происходят при более высоких температурах. Верхний температурный предел высоко-

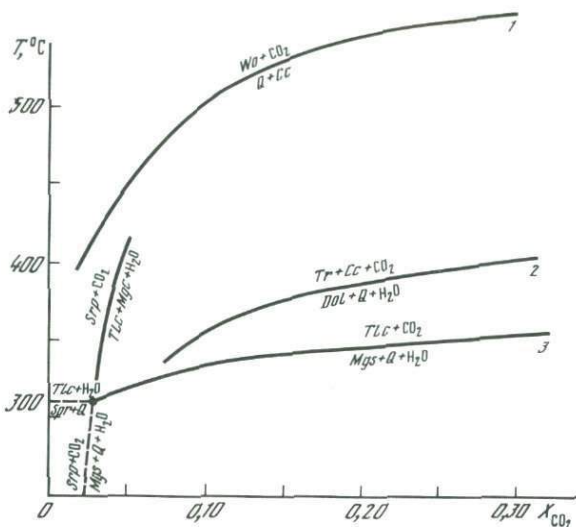
температурного метасоматоза конкретизировать не следует, он естественно ограничен температурами кристаллизации силикатных расплавов и в зависимости от условий становления магматических тел может быть различным (по крайней мере от 500 до 1000°С).

К средне-низкотемпературным кислотным метасоматитам относится большинство типов изменений вмещающих пород на гидротермальных рудных месторождениях. Одни из них получили специальные названия, например "березиты", "листвениты", "гумбеиты", "аргиллизиты", другие идентифицируются по типичной ассоциации минералов: "кварц-серицитовые", "кварц-хлорит-серицитовые", "кварц-адуляровые" и другие метасоматиты. В американской литературе распространены термины "аргиллитовое изменение", "филлитовое изменение", "калиевый метасоматоз" и др. [92, 116, 188]. Разделение этих метасоматитов во многом основывается на присутствии или отсутствии таких минералов, как слюды, гидрослюды, глинистые минералы, полевые шпаты, карбонаты, пирит. Из карбонатов, кроме наиболее обычного кальцита, важное диагностическое значение приобретают карбонаты типа анкерита  $\text{Ca}(\text{Mg}, \text{Fe})(\text{CO}_3)_2$  и брейнерита  $(\text{Mg}, \text{Fe})\text{CO}_3$ .

Для березитов, представляющих важнейший тип околорудно-измененных пород на золоторудных, полиметаллических и урановых месторождениях, характерен парагенезис кварца, серицита, анкерита и пирита. Кварц-серицитовые метасоматиты, распространенные на колчеданных, колчеданно-полиметаллических, меднопорфировых и других месторождениях, также сопровождаются образованием кварца, серицита и пирита, но в отличие от березитов не содержат анкерита. Для гидротермальных аргиллизитов определяющим является присутствие в тыловых зонах колонок каолинита, гидрослюд или других глинистых минералов. В средних и передовых зонах могут быть устойчивы серицит, хлорит, гидрослюды и различные карбонаты (анкерит, брейнерит, кальцит). Гумбеитам свойствен парагенезис кварца и калиевого полевого шпата с анкеритом, доломитом, флогопитом. В отличие от них кварц-калишпатовые метасоматиты не содержат анкерита, кальцит для них также не характерен, хотя может присутствовать в средних и передовых зонах.

Все эти типы околорудных изменений пород обнаруживают менее тесную пространственную связь с магматическими плутонами, чем высокотемпературные метасоматиты приконтактового выщелачивания. Они часто контролируются зонами разрывных нарушений различного масштаба и могут развиваться как в магматических телах, так и на удалении от них во вмещающих породах. По морфологии они часто представляют симметричные зоны измененных пород вдоль протяженных трещин, выполненных кварцево-рудными и другими жилами.

Одной из принципиальных парагенетических особенностей средне-низкотемпературных кислотных метасоматитов является устойчивость карбонатов в ассоциации с кварцем. На возможность использования этого парагенезиса для оценки верхнего температурного предела образования метасоматических пород обращали внимание многие исследователи [77, 91, 100, 146, 199]. На рис. 35, по экспериментальным данным разных авторов, в координатах  $T-X_{\text{CO}_2}$  показано положение моновариантных равновесий реакций декарбонатизации. По степени возрастания темпера-



Р и с. 35. Условия стабильности кварц-карбонатных ассоциаций в системе  $\text{CaO}-\text{MgO}-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$  при  $P_{\text{H}_2\text{O}+\text{CO}_2} = 1,0$  кбар.  
 1 – данные К.И. Шмуловича [143]; 2 – Д. Скиллена [240]; 3 – В. Йоханнеса [199]

турной устойчивости в ассоциации с кварцем карбонаты располагаются в ряд  $\text{Mgs} \rightarrow \text{Dol} \rightarrow \text{Cc}$ . При этом устойчивость кальцита с кварцем оказывается достаточно высокой и не может быть причиной, ограничивающей участие кальцита в минеральных парагенезисах средне-низкотемпературных метасоматитов. В то же время образование березитов ( $\text{Q} + \text{Dol}$ ) и лиственитов ( $\text{Q} + \text{Mgs}$ ) должно лимитироваться температурным фактором.

При экспериментальном моделировании средне-низкотемпературного метасоматоза главное внимание было уделено формации березитов. Березитизация относится к важнейшим процессам околорудного изменения горных пород. С позиции экспериментального изучения березиты интересны благодаря центральному положению на диаграммах типа  $T-\lg(K^+/\text{H}^+)$ , где поле их стабильности, как будет показано дальше, находится в окружении полей развития аргиллизитов, кварц-серицитовых метасоматитов и гумбеитов. Кроме этого, растворы, вызывающие березитизацию, имеют наиболее сложный состав, помимо солевой нагрузки, они должны обязательно содержать углекислоту и серу в концентрациях, достаточных для образования Fe-Mg-Ca карбонатов и пирита. Вместе с тем в теоретическом аспекте березиты принадлежат к формациям, недостаточно изученным, о чем можно судить хотя бы по отсутствию единства мнений о границах этой формации и даже о ее главных отличительных признаках.

Впервые термин "березит" был использован Г. Розе для метасоматически-измененных пород Березовского месторождения на Урале. Эта порода состоит из кварца и серицита с вкрапленностью пирита и небольшого количества анкерита. Позднее березиты были отмечены на многих месторождениях Урала, Казахстана, Средней Азии, Кавказа, Забайкалья и других районов. В классической монографии по Березовскому рудному

полю Н.И. и М.Б. Бородаевские [14] наглядно показали фациальное родство березитов и листовенитов, возникающих при воздействии углекислых гидротермальных растворов на породы различной основности: кислые в первом случае, основные или ультраосновные во втором. В дальнейшем к листовенитам стали относить породы, образующиеся только по гипербазитам, а вся формация получила название березитовой [77, 32, 33, 100, 146].

Иногда в литературе березитами называют любые метасоматические породы кварц-серицит-пиритового состава [95], при этом смысл формации теряется, делается расплывчатым. Мы будем понимать под березитами только такие метасоматиты, в которых в пределах одной колонки совместно присутствуют кварц, серицит, карбонат анкеритового или брейнеритового ряда и обычно пирит. Как было показано экспериментально [54, 58, 141], колонки этого типа возникают в строго определенных физико-химических условиях. Вместе с тем в обобщающей работе В.Н. Сазонова [122], специально посвященной характеристике березитизации, убедительно доказана формационная самостоятельность и широкое распространение этого процесса в природе.

Эксперименты по моделированию средне-низкотемпературного метасоматоза под действием хлоридных растворов, содержащих углекислоту и серу, проводили в диапазоне температур 500–200°С и давлений 0,5–3,0 кбар, но основная часть опытов выполнена при  $T = 400\text{--}250^\circ\text{C}$  и  $P = 1,0$  кбар (Таблица IV). В качестве исходных горных пород использовали в основном кварцевый диорит и гранодиорит (см. табл. 1 и 2), реже другие породы. Почти во всех опытах основу раствора составлял KCl, концентрация которого изменялась в пределах от  $10^{-2}$  до 3,0 *m*, но в большинстве опытов – 0,1 или 1,0 *m*. Углекислоту ( $X_{\text{CO}_2} = 0,01\text{--}0,2$ ) вводили двумя способами: в виде твердого "сухого льда" и в составе щавелевой кислоты, разлагающейся при нагревании с выделением  $\text{CO}_2$ . В тех опытах, где использовался второй способ, значение  $X_{\text{CO}_2}$  в Таблице IV заключено в скобки. Селу добавляли в элементарном виде (порошок), ее концентрация варьировала в пределах  $10^{-3}\text{--}0,6$  моль/кг  $\text{H}_2\text{O}$ . После опытов сера, как правило, полностью растворялась за исключением больших количеств в оп. 328, 345 и 412 (0,26–0,6 моль/кг  $\text{H}_2\text{O}$ ). Кислотность раствора при этом возрастала от 5,5–6,0 у исходного раствора KCl до 1,7–5,2 после опыта. Устанавливается устойчивая корреляция между увеличением кислотности закалочного раствора и концентрацией серы. Низкие значения pH и нередкое образование в колонках не только пирита, но и ангидрита свидетельствуют о присутствии в растворе наряду с  $\text{H}_2\text{S}$  сопоставимых количеств  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Примерно половина опытов выполнена в хлоридно-углекислых растворах без серы. В этих случаях кислотность регулировали концентрацией HCl, изменявшейся от  $10^{-5}$  до 0,5 *m*. С целью моделирования флогопитовых гумбеитов в части опытов вводили  $\text{MgCl}_2$ . Значения pH растворов находились в кислой области, преимущественно в пределах 2,0–4,0. Понижение закалочного pH в опытах с  $\text{MgCl}_2$  объясняется частичным гидролизом последнего:  $\text{MgCl}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{Mg}(\text{OH})_2 + \text{HCl}$ . Растворы насыщались по кремнезему добавлением в избытке (1,0 г) измельченного кварца [Q] или аморфного  $[\text{SiO}_2]$ , что соответствующим образом указано в

Таблице IV. Эксперименты проводили в Ti-вкладышах объемом 150 см<sup>3</sup>. Пространство между вкладышем и автоклавом заполняли смесью H<sub>2</sub>O + CO<sub>2</sub> из расчета на то же давление, что и во вкладыше. Для уточнения P–V–T отношений в системе H<sub>2</sub>O–CO<sub>2</sub>–HCl проводили специальные опыты в автоклаве с манометром [58]. Стандартная продолжительность опытов составляла 2 нед (336 ч).

#### МИНЕРАЛЬНЫЙ СОСТАВ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ КОЛОНОК

Экспериментальные колонки березитов и других метасоматитов, полученных в опытах с хлоридно-углекислыми растворами, содержащими серу, трудны для изучения из-за малых размеров новообразованных фаз и сохранения в зонах многочисленных реликтов не полностью замещенных исходных минералов. Даже применение микрозонда не всегда эффективно из-за выделения многих минералов в виде тонких агрегатных сростаний. Только совместное использование оптической микроскопии, рентгеновской дифрактометрии и локального анализа на микрозонде позволяет правильно интерпретировать фазовый состав зон.

**Серицит** – самый распространенный новообразованный минерал. Чешуйки серицита почти всегда расположены в контуре полуразложившихся зерен плагиоклаза, а также по краям зерен биотита. В тыловых зонах серицита заметно больше. Здесь он присутствует в основном в характерных для этой части колонки тонкозернистых агрегатах совместно с хлоритом, пиритом и кварцем. Серицит в них представлен очень мелкими удлиненными чешуйками размером около 0,005 мм. Обычны небольшой дефицит K<sub>2</sub>O и примесь фенгитовой составляющей (Таблица V, № 271–273). Рентгенограмма новообразованного серицита соответствует мусковитовой (оп. 343): 10,00 (38); 4,98 (15); 4,47 (49); 3,76 (47); 3,45 (39); 3,33 (100); 3,21 (41); 2,99 (50); 2,57 (100); 2,39 (34); 2,12 (23); 1,99 (37); 1,65 (25); 1,50 (40).

**Глинистые минералы** образуются при воздействии кислых растворов с относительно низким значением отношения  $a_{K^+}/a_{H^+}$ . В зависимости от кислотности изменяется мощность тыловой зоны, в которой устойчива глинистая фаза. Минералы этой группы всегда представлены тонкочешуйчатым агрегатом. Так как отдельные чешуйки имеют очень малые размеры (~0,005 мм), невозможно точно определить показатели преломления. Измерение в иммерсии значения среднего светопреломления агрегата чешуек позволяет выделить две разновидности. Для одной величина  $n_m$  находится в пределах 1,558–1,575, т.е. это каолинит или минерал каолиновой группы. Его рентгенограмма хорошо совпадает с эталонной, главные отражения (оп. 328): 7,15 (80); 4,47 (80); 4,37 (60); 4,18 (40); 4,15 (30); 3,717 (60); 3,573 (100); 3,14 (20); 2,773 (30); 2,565 (100); 2,501 (70); 2,331 (90). В некоторых опытах глинистый минерал представлен монтмориллонитом, имеющим значительно более низкий показатель преломления ( $n_m = 1,510$ ) и характерную дифрактограмму (оп. 338): 11,1–15,6 (100); 6,4 (20); 5,02 (20); 4,44 (100); 2,84 (10); 2,55 (100); 2,45 (40); 2,12 (30); 1,88 (10); 1,69 (30); 1,659 (50); 1,490 (30). Из-за малых размеров и плохой полировки проанализировать глинистые минералы на микрозонде не удалось.

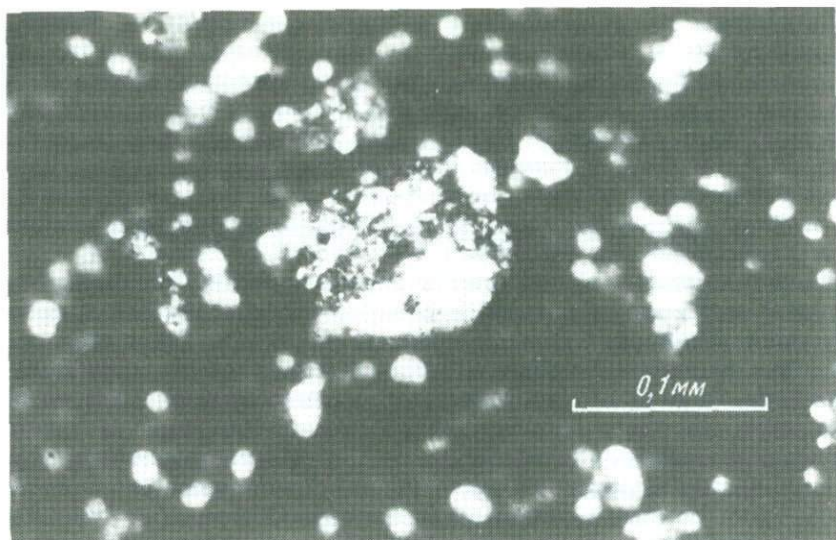
**Гидрослюды** иногда устанавливаются наряду с серицитом или глинистыми минералами в тыловых и средних зонах колонок. Диагностика их затруднена, поэтому не исключено, что гидрослюды присутствуют чаще, чем предполагается. В тыловой части кол. 411 на микрозонде определен типичный иллит (Таблица V, № 274, 275). В опытах при высоких давлениях ( $P > 1,0$  кбар) в тыловых зонах колонок присутствует буровато-зеленая гидрослюдистая фаза, развивающаяся по биотиту (гидробиотит?), диагностика которой проведена главным образом по рентгеновским данным. Характерный пик расположен в интервале  $d/n = 10,2-11,7 \text{ \AA}$ .

**Хлорит** постоянно присутствует в метасоматических колонках, часто в тесной ассоциации с кварцем и серицитом. В тыловых зонах, кроме крупных псевдоморфоз (до  $0,02-0,05$  мм), образуются также скопления отдельных листочков размером до  $0,01-0,015$  мм и мелкие неправильные выделения. Окраска хлорита изменяется от светло-зеленой до бесцветной. Двупреломление очень незначительное, в плоской ориентировке минерал выглядит изотропным. Удлинение положительное, т.е. это оптически отрицательный хлорит. Показатель преломления обычно находится в пределах  $1,605-1,615$ . По данным анализа на микрозонде (Таблица V, № 276-282), хлориты из разных колонок соответствуют по составу пикнохлориту-диабантиту, железистость которого изменяется от 30 до 50 ат. %, что хорошо коррелируется с оптическими свойствами. Сопоставление имеющихся составов позволяет наметить некоторую тенденцию повышения железистости с температурой опытов и увеличением кислотности, а в пределах одной колонки — от тыловых зон к передовым. Однако в целом разброс составов хлоритов в каждой зоне требует накопления большего статистического материала.

**Карбонаты** являются одними из самых распространенных и характерных минералов экспериментальных колонок. Они образуются во всех опытах с углекислотой. Для краткости мы будем называть карбонаты изоморфного ряда доломит  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$  — ферродоломит  $\text{CaFe}(\text{CO}_3)_2$  анкеритами, а ряда магнезит  $\text{MgCO}_3$  — сидерит  $\text{FeCO}_3$  — брейнеритами.

В экспериментальных колонках наиболее распространены карбонаты анкеритового ряда, состав которых изменяется от почти чистого доломита до  $\text{Ank}_{40}$ . Присутствуют они преимущественно в средних зонах колонок, где наблюдаются в виде агрегата точечных выделений в контуре разложенных зерен амфибола и плагиоклаза, реже в периферической части чешуй биотита. Иногда встречаются самостоятельные изометричные кристаллы размером  $5-10$ , редко до  $20-30$  мкм (рис. 36). Показатель преломления  $n_o$  обычно находится в пределах  $1,68-1,72$ . В передовых зонах колонок количество анкерита уменьшается, а размеры кристаллов увеличиваются в среднем до  $10$  мкм. Обычно железистость анкерита здесь понижается. В самой передовой зоне появляется кальцит.

Наряду с анкеритом в зонах некоторых колонок обнаруживаются Fe-Mg карбонаты брейнеритового ряда, которые более типичны для относительно низкотемпературных экспериментов ( $250-270^\circ\text{C}$ ). Обычное совместное нахождение анкерита и брейнерита в агрегатных скоплениях препятствует их точной диагностике. Два анализа сравнительно чистого брейнерита из кол. 356 ( $T = 250^\circ\text{C}$ ) показывают сильный разброс железистости —  $20$  и  $54$  ат. % (Таблица V, № 286, 287).



Р и с. 36. Замещение плагиоклаза агрегатом *Ank + Ser + Q* в средних зонах колонки и образование кристаллов анкерита в свободном пространстве; фото в иммерсии при скрещенных николях

Недостаточность данных не позволяет вывести количественные зависимости, но качественно можно констатировать, что распределение железа между анкеритом и брейнеритом происходит в пользу последнего. Кроме того, с понижением температуры от 300 до 250°С количество брейнерита по отношению к анкериту увеличивается, а его железистость несколько возрастает. В целом сильно железистые составы карбонатов ( $f > 50$  ат.%) не характерны для экспериментальных колонок. При температурах выше 300°С брейнерит отсутствует, а анкерит становится более магниезильным, состав его приближается к маложелезистому доломиту.

Кальцит более характерен для передовых зон колонок, но встречается и в средних зонах вместе с анкеритом. С повышением температуры (> 350°С) и кислотности карбонаты, содержащие Fe и Mg, исчезают из колонок, а кальцит сохраняется и в этих условиях в передовых зонах. По-видимому, он содержит некоторую примесь Fe, так как имеет показатель преломления несколько выше обычного —  $n_o = 1,660-1,664$ .

В опытах по моделированию лиственитизации ультрабазитов образуется магнезит, выделяющийся в виде сравнительно крупных (до 0,1 мм) кристаллов самостоятельно и в агрегатных псевдоморфозах с тальком или кварцем по оливину и серпентину. Содержание FeO в магнезите иногда достигает 8 мас. %, но чаще находится в пределах от 1,5 до 5,0 мас. % (Таблица V, № 303–304).

**Пирит** в метасоматических колонках появляется при добавлении в раствор серы. При значительных концентрациях серы ( $10^{-2}$  *m* и больше) тыловая зона приобретает темно-серую окраску за счет тонкого импрегнирования пиритом. Пирит интенсивно развивается по биотиту, часто встречается среди тонкозернистого агрегата кварц + серицит + хлорит, а в случае присутствия крупных закалочных кристаллов ангидрита наблюдается в

виде окрашенных в них. Наиболее часто минерал представлен многочисленными кубическими кристаллами, очень однородными по размерам (0,003—0,01 мм). В отраженном свете некоторые из них имеют характерный золотистый блеск. Рентгеновские данные: 1,631; 2,702; 2,421; 2,209.

**Ангидрит**  $\text{CaSO}_4$  присутствует совместно с пиритом в тыловых зонах многих колонок. Он образует крупные (до 0,5 мм) таблитчатые кристаллы, часто содержащие многочисленные более мелкие включения серицита, пирита, кварца, реликтового плагиоклаза и других минералов. Условия образования ангидрита в наших экспериментах не вполне ясны. В отличие от всех остальных минералов ангидрит никогда не обнаруживает признаков развития по другим минералам, не образует псевдоморфоз, а кристаллизуется из раствора в свободном поровом пространстве между другими минералами, захватывая их в виде включений. Ангидрит мог возникать в тыловой части колонок в процессе закалки при охлаждении автоклавов в течение 30 мин. Устанавливается корреляция между появлением ангидрита и кислотностью закалочного раствора: он образуется преимущественно в тех опытах, где величина закалочного pH была ниже 3,5. В Таблице IV мы показываем ангидрит в ассоциациях тыловых зон, там, где он присутствует, но помещаем в скобках, условно считая закалочной фазой.

**Флогопит**  $\text{KMg}_3\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$  образуется вместо серицита и хлорита в тыловых зонах колонок при температурах выше 350°C и воздействии кислых калийсодержащих растворов с повышенной активностью магния. Его светлые блестящие чешуйки внешне и под поляризационным микроскопом похожи на мусковит. Главные отражения на рентгенограмме (оп. 1103): 10,00(23); 5,03(14); 4,55(27); 3,91(4); 3,66(9); 3,42(11); 3,36(67); 3,16(9); 2,92(10); 2,635(22); 2,611(100); 2,500(9); 2,423(71); 2,28(2); 2,26(5). Флогопит присутствует в ассоциациях с кварцем, доломитом и калиевым полевым шпатом в виде скоплений очень мелких (1—5 мкм) чешуек, локальный анализ которых на микрозонде возможен только в общей массе. В тыловых зонах колонок образуется высокомагнезиальный флогопит с содержанием FeO не более 1—4 мас. % (Таблица V, № 295, 296). Дальше по колонке он постепенно сменяется биотитом.

**Тальк**  $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$  является характерным минералом экспериментальных лиственитовых колонок, в зонах которых он ассоциирует с кварцем и магнезитом. В составе талька обычно содержится до 5—6 мас. % FeO и до 2—3 мас. %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Первичные минералы кварцевого диорита, гранодиорита и других исходных пород в большинстве неустойчивы в условиях опытов, но, как отмечалось, они нередко сохраняются в виде не полностью замещенных реликтов. При этом по плагиоклазу преимущественно развивается серицит, по амфиболу — карбонат, по биотиту — хлорит и пирит. Калиевый полевой шпат, как и плагиоклаз, обычно замещается серицитом.

**РЕЗУЛЬТАТЫ МОДЕЛИРОВАНИЯ БЕРЕЗИТИЗАЦИИ  
И ДРУГИХ ПРОЦЕССОВ  
СРЕДНЕ-НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО  
КИСЛОТНОГО МЕТАСОМАТОЗА**

В Таблице IV представлены условия опытов, указаны типы полученных экспериментальных колонок и минеральные парагенезисы тыловых зон. Сначала помещены эксперименты в хлоридных растворах с углекислотой, затем — с углекислотой и серой. Опыты расположены в порядке понижения температуры (от 500 до 200°С), а в пределах равных температур — в последовательности уменьшения концентрации HCl и серы, что в основном совпадает с понижением кислотности. Используемые в Таблице IV и далее в тексте термины "аргиллизиты", "березиты", "гумбеиты" и др. в применении к продуктам эксперимента мы употребляем для краткости обозначения различных типов экспериментальных колонок, которые по строению, минеральному и химическому составу могут быть параллелизованы с соответствующими природными типами метасоматитов. В зависимости от устойчивости в тыловой зоне глинистых минералов (каолинита, монтмориллонита, гидрослюда), мусковита (серицита), калиевого полевого шпата экспериментальные колонки могут быть отнесены соответственно к трем группам формаций: 1) аргиллизитам; 2) березитам и кварц-серицитовым метасоматитам; 3) гумбеитам и кварц-калишпатовым метасоматитам. Наличие или отсутствие Ca-Fe-Mg карбонатов в средних зонах колонок дает возможность отличить березиты от кварц-серицитовых, а гумбеиты — от кварц-калишпатовых метасоматитов.

Рассмотрим особенности строения основных типов экспериментальных колонок, полученных в результате воздействия на кварцевый диорит хлоридно-углекислых растворов, содержащих серу. Строение одной из наиболее типичных колонок, воспроизводящих зональность березитов, представлено на рис. 37. На схеме зональности реликтовые и неравновесные фазы заключены в скобки. Колонка получена в результате воздействия довольно кислого раствора, закалочное значение pH которого равно 2,82. Типичный березитовый парагенезис  $Q + Ser + Ank + Py$  представляет зона (2) мощностью около 1 мм. Анкерит распространен по колонке до глубины 14 мм, а дальше сменяется кальцитом. Пирит имеет более ограниченное развитие — только в тыловой части колонки на интервале 0–1,3 мм. Его распределение в зонах в некоторой мере отражает концентрационный профиль серы с той поправкой, что в зоне (1) сера связана не только в пирите, но и в ангидрите. Как указывалось выше, равновесным парагенезисом зоны (1) мы считаем  $Q + Ser + Py$ , а ангидрит рассматриваем в качестве закалочной фазы. Распределение CaO в зоне (1) показывает, что ангидрит образует тонкую (около 0,1 мм) корочку непосредственно на открытом торце столбика колонки, а глубже быстро исчезает. Анкерит, наоборот, в парагенезисе самой тыловой зоны неустойчив из-за высокой кислотности. В природных колонках наша экспериментальная зона (2) часто является тыловой, что может свидетельствовать об обычном образовании березитов в условиях меньшей кислотности.

В целом колонка экспериментальных березитов характеризуется слабым выносом компонентов, в особенности по сравнению с рассмотренными в главе 2 колонками интенсивного кислотного метасоматоза в сильнокис-

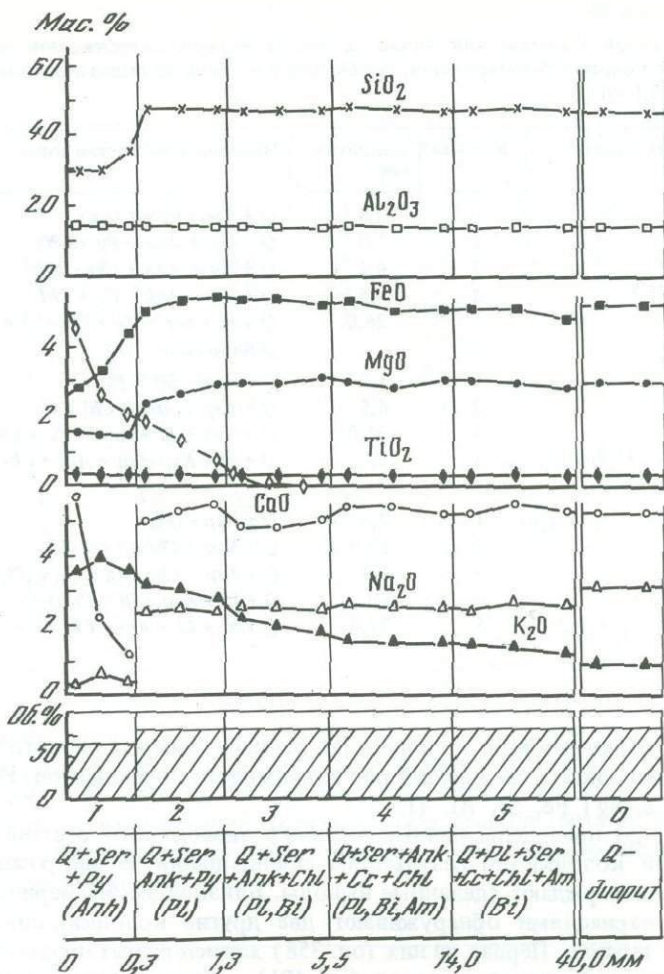


Рис. 37. Метасоматическая зональность и распределение породообразующих компонентов в колонке экспериментальных березитов (оп. 369,  $T = 300^{\circ}C$ ,  $P = 1,0$  кбар,  $X_{CO_2} = 0,1, 0,1m KCl + 0,02 m [S] + [SiO_2]$ ,  $t = 1344$  ч)

лых хлоридных растворах. На протяжении передовых и средних зон (3)–(5) содержание большинства компонентов сохраняется на исходном уровне, хотя одни минералы замещаются другими и фазовый состав зон меняется. Только щелочные металлы, как обычно, проявляют максимальную подвижность:  $Na_2O$  незначительно выносятся, а  $K_2O$  привносится в колонку. Одной из причин высокой инертности Ca, Fe и Mg, по-видимому, является образование карбонатов – кальцита и анкерита, в которых связываются эти элементы. Только в тьловой зоне (1) и отчасти в зоне (2) устанавливается уменьшение содержания Ca, Fe и Mg, осложненное для Ca выделением ангидрита. Максимальную инертность во всех зонах проявляют глинозем и титан. С учетом последовательности смены фазового состава зон и распре-

Таблица 20

Минеральный и химический состав (в мас.%) метасоматических зон экспериментальных колонок березитизации, гумбеизации и кварц-калийшатового метасоматоза ( $P = 0,1$  кбар)

№ и условия опыта	№ зоны	Мощность, мм	Минеральный состав зоны	SiO <sub>2</sub>
Оп. 369, $T = 300^{\circ}\text{C}$ , 0,1 м KCl + + 0,02 м [S] + + [SiO <sub>2</sub> ], $X_{\text{CO}_2} = 0,1$	1	0,3	$Q + Ser + Py + (Ank)$	36,6
	2	1,0	$Q + Ser + Ank + Py + (Pl)$	47,6
	3	4,2	$Q + Ser + Ank + Chl + (Pl)$	46,5
	4	8,5	$Q + Ser + Ank + Cc + Chl$	48,1
	5	26,0	$Q + Pl + Ser + Cc + Chl + Am$	48,5
	0	—	$Q$ -диорит, $\alpha = 18\%$	47,2
Оп. 358, $T \approx 300^{\circ}\text{C}$ , 1,0 м KCl + + 0,02 м [S] + [SiO <sub>2</sub> ], $X_{\text{CO}_2} = 0,1$	1	1,5	$Q + Ksp + Ser + Py$	47,2
	2	6,5	$Q + Ksp + Ank + Chl + Cc$	48,3
	3	31,0	$Q + Ksp + Bi + Ank + Cc + Chl$	47,2
	4	5,0	$Q + Pl + Ksp + Bi + Am + Chl$	47,2
	5	22,0	$Q + Pl + Bi + Am + Chl + Cc$	49,6
Оп. 401, $T = 400^{\circ}\text{C}$ , 1,0 м KCl + + 0,05 м HCl + + [SiO <sub>2</sub> ], $X_{\text{CO}_2} = 0,2$	1	3,0	$Q + Ksp + (Pl)$	54,4
	2	10,0	$Q + Ksp + Chl + Cc + (Pl)$	47,2
	3	4,3	$Q + Ksp + Chl + Bi + Cc + (Pl)$	47,6
	4	10,3	$Q + Pl + Ksp + Bi + Chl + Cc$	49,9
	5	22,0	$Q + Pl + Bi + Am + Chl + Cc$	49,6

деления компонентов в колонке, по данным микрозондового анализа, можно предполагать следующий ряд подвижности компонентов: H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, S, K, Na, Ca, Mg | Fe, Si, Al, Ti.

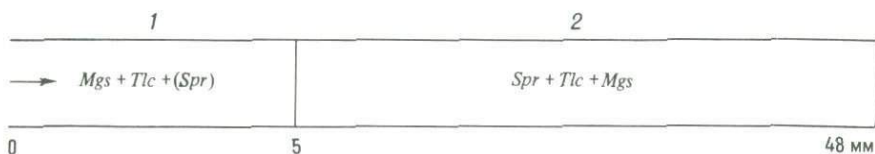
В табл. 20 приведены данные валового химического состава зон рассмотренной колонки по результатам сканирования на микрозонде. Они хорошо подтверждают сделанные выводы. Близкие закономерности с различными вариациями обнаруживают две другие колонки, помещенные в этой же таблице. Первая из них (оп. 358) характеризует процесс экспериментальной гумбеизации, а вторая (оп. 401) — более высокотемпературного кварц-калийшатового метасоматоза. В обоих случаях ведущим процессом является калийшатовизация породы, сопровождающаяся привнесом больших количеств K<sub>2</sub>O (до 10 мас.% в оп. 401) и, как следствие, более интенсивным выносом Na<sub>2</sub>O, CaO, а в тыловых зонах даже MgO и FeO.

**Лиственнитизация.** Воздействие березитизирующих растворов на ультраосновные породы, так же как и в природе, приводило к образованию колонки лиственнитового типа. С повышением основности породы кислые растворы во внешнем по отношению к пробирке объеме испытывают все более сильную нейтрализацию. В опытах с основными и ультраосновными породами исходные значения pH = 1,7–2,2 после эксперимента выходят на уровень 4,5–5,5. Такой большой перепад значений pH не наблюдается при взаимодействии с породами кислого и среднего состава. Внутри пробирки с породой замещение первичных минералов новообразованными происходит не сплошным фронтом, а в виде тонких пленок, отдельных

TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	S	Сумма
0,35	14,6	4,8	1,6	2,1	0,5	3,7	3,0	67,25
0,35	14,4	5,3	2,6	5,3	2,4	3,0	1,5	82,45
0,35	14,0	5,4	3,0	4,9	2,5	2,0	0,2	78,85
0,35	15,0	5,2	2,9	5,3	2,5	1,5	He ан.	80,85
0,35	14,3	5,1	2,9	5,4	2,6	1,3	"	80,45
0,35	14,4	5,2	3,0	5,2	2,9	0,9	"	79,15
He ан.	12,7	3,8	1,2	0,8	0,9	5,5	0,7	72,8
"	15,2	3,2	1,4	1,0	1,2	6,2	0,3	76,8
"	14,4	4,4	2,2	2,5	1,2	5,1	0,1	77,1
"	14,4	4,0	2,4	3,2	1,7	3,0	0,1	76,0
0,4	13,7	0,4	0,2	1,8	1,1	9,8	—	81,8
0,4	13,9	2,8	2,3	2,9	0,6	10,5	—	80,6
0,5	14,5	4,2	2,9	3,6	1,9	5,0	—	80,2
0,4	14,0	3,4	1,8	4,7	2,5	2,8	—	79,5
0,4	14,3	3,4	2,1	4,9	2,9	1,9	—	79,5

участков по краям зерен и выделения новых минералов в поровом пространстве. Это, конечно, осложняет анализ метасоматической зональности.

В оп. 391/5 ( $T = 300^{\circ}\text{C}$ ,  $P = 1,0$  кбар,  $X_{\text{CO}_2} = 0,1$ ,  $1,0 m \text{ KCl} + 0,01 m \text{ HCl} + [Q]$ ) раствор, вызывающий березитизацию гранодиорита и кварцевого диорита (Таблица IV, № 45, 49), приводит к образованию следующей колонки по серпентиниту:



Начальный интервал колонки (зона (1)) светло-серого цвета, содержит большое количество новообразованного магнезита ( $n_o = 1,706$ ), листочки талька и реликтовые чешуйки серпентина. По мере продвижения в глубь пробирки цвет породы изменяется до темно-серого и постепенно падает количество  $Mgs$  — до 2% в самом конце колонки. Эта колонка соответствует тальк-карбонатным метасоматитам, широко распространенным в ультрабазитовых массивах как в связи с лиственитизацией, так и самостоятельно.

Колонки, очень похожие на типичные листвениты, удалось получить при воздействии на серпентинит кислых хлоридных растворов с углекислотой, пересыщенных растворенным кремнеземом относительно кварца. Это достигалось введением в раствор кремнезема и калия в виде

Р и с. 38. Экспериментальная колонка лиственизации (оп. 14-П,  $T = 300^{\circ}\text{C}$ ,  $P = 1,0$  кбар,  $X_{\text{CO}_2} = 0,1$ ,  $0,08 \text{ м HCl} + 0,025 \text{ м K}_2\text{SiO}_3$ ,  $\text{pH} = 1,70/5,65$ ,  $t = 720$  ч); фото под бинокляром

1 – зона  $Q + \text{Ser}$ ; 2 – зона  $Q + \text{Mgs}$ ; 3 – зона  $\text{Tlc} + \text{Mgs}$ ; 4 – зона  $\text{Srp} + \text{Mgs}$

$\text{K}_2\text{SiO}_3(0,025 \text{ м})$ . Нейтрализуясь в кислом растворе  $\text{HCl}(0,08 \text{ м})$ , щелочной метасиликат калия давал  $\text{KCl}$  и  $\text{SiO}_2$  в растворе:  $\text{K}_2\text{SiO}_3 + 2\text{HCl} = 2\text{KCl} + (\text{SiO}_2)_{\text{aq}} + \text{H}_2\text{O}$ . Пересыщение было небольшим, так как даже в случае сохранения всего  $(\text{SiO}_2)_{\text{aq}}$  в растворе его концентрация составляла  $\lg m_{\text{SiO}_2} = -1,602$  по сравнению с равновесной в этих условиях величиной  $-1,827$  [254]. В оп. 14-П ( $T = 300^{\circ}\text{C}$ ,  $P = 1,0$  кбар,  $X_{\text{CO}_2} = 0,1$ ,  $0,08 \text{ м HCl} + 0,025 \text{ м K}_2\text{SiO}_3$ ) получена лиственитовая зональность:

	1	2	3	4
→	$Q + \text{Ser}$	$Q + \text{Mgs} + (\text{Spl}, \text{Tlc})$	$\text{Tlc} + \text{Mgs} + (\text{Srp}, \text{Ol}, \text{Spl})$	$\text{Srp} + \text{Mgs} + (\text{Ol} + \text{Spl})$
	0	1,5	2,6	5,2
				50 мм

В табл. 21 приведен минеральный и валовой химический состав зон колонки, а на рис. 38 – фотография ее тыловой части под бинокляром. По срав-

Т а б л и ц а 21

Минеральный и химический состав (в мас.%) метасоматических зон экспериментальной колонки лиственизации серпентинита (оп. 14-П,  $T = 300^{\circ}\text{C}$ ,  $P = 1,0$  кбар,  $X_{\text{CO}_2} = 0,1$ , раствор  $0,08 \text{ м HCl} + 0,025 \text{ м K}_2\text{SiO}_3$ ,  $t = 720$  ч)

№ зоны	Мощность зоны, мм	Минеральный состав зоны	$\text{SiO}_2$	$\text{TiO}_2$
1	1,5	$Q + \text{Ser}$	53,4	0,0
2	1,1	$Q + \text{Mgs} + (\text{Spl}, \text{Tlc})$	42,0	0,1
3	2,6	$\text{Tlc} + \text{Mgs} + (\text{Srp}, \text{Ol}, \text{Spl})$	35,1	0,1
4	44,5	$\text{Srp} + \text{Mgs} + (\text{Ol}, \text{Spl})$	33,6	0,1
0	–	Исходный серпентинит, $\alpha = 22\%$	29,1	0,1

нению с исходным серпентинитом (обр. П-1/80, см. табл. 1 и 2) во всех зонах колонки происходит вынос  $MgO$ ,  $FeO$ , привнос  $SiO_2$  и незначительно  $K_2O$ . Тыловая зона (I) сложена почти одним мономинеральным кварцем, мелкие чешуйки серицита составляют в ней всего 2–3%. Кварц криптокристаллический, образует агрегатные псевдоморфозы по зернам первичных минералов породы и выделяется в промежутках между ними. Привнос  $SiO_2$  из раствора составляет в зоне (I) около 24 мас.% (см. табл. 21). Все остальные компоненты, за исключением  $Al_2O_3$ , испытывают в тыловой зоне почти полный вынос. Несмотря на то что глинозема в исходном серпентините очень мало, он полностью сохраняется в колонке, проявляя и в этом случае высокую инертность и обеспечивая присутствие серицита в тыловой зоне.

Железистость магнезита в зонах колонки изменяется от 1,3 до 10 ат.% Fe (Таблица V, № 303, 304), что близко к валовой железистости исходного серпентинита – 6 ат.% Fe (см. табл. 1). Как указывает В.Н. Сазонов [122], в лиственитизированных ультрабазитах железистость карбоната не превышает 8 ат.% Fe, что хорошо совпадает с нашими экспериментальными данными, полученными без введения железа в раствор. На этом основании можно полагать, что природные лиственитизирующие растворы были мало-железистыми или, во всяком случае, отношение  $a_{Fe}/a_{Mg}$  в них было близким к характерному для растворов, равновесных с ультрабазитами. В более позднюю рудную стадию это соотношение могло нарушаться. Гальк в среднем имеет более высокую железистость, чем магнезит (9–13 ат.% Fe), а серпентин – более низкую (1,7–4,8 ат.% Fe).

Полученная последовательность двуминеральных зон  $Q + Ser \rightarrow Q + Mgs \rightarrow Tlc + Mgs \rightarrow Srp + Mgs$  и ее фрагменты типичны для метасоматитов ультраосновных пород. Проведенные эксперименты показали, что эта зональность может быть следствием единого метасоматического процесса, происходящего без смены состава исходного раствора в изотермических и изобарических условиях. В то же время если для образования зональности типа  $Tlc + Mgs \rightarrow Srp + Mgs \rightarrow Srp + Brc$  достаточно воздействия любых растворов с повышенной активностью  $CO_2$ , то для зональности лиственитового типа необходимо участие кислых углекислых растворов, привносящих кремнезем.

$Al_2O_3$	FeO	MnO	MgO	CaO	$Na_2O$	$K_2O$	Сумма
1,4	0,2	0,1	0,5	0,1	0,1	0,4	56,2
1,6	1,2	0,1	11,7	0,1	0,1	0,2	57,1
1,1	3,4	0,1	32,0	0,3	0,0	0,0	72,1
1,1	3,2	0,1	32,7	0,2	0,0	0,0	71,1
1,2	4,3	0,1	36,1	0,0	0,0	0,0	70,9

## Зависимость строения колонок от состава растворов

В данном случае мы не можем использовать в качестве меры активности калия и протона привычное отношение  $m_{\text{KCl}}/m_{\text{HCl}}$  в исходном растворе, поскольку кислотность создавалась не HCl, а введением элементарной серы и ее значение определялось после опыта по измерению pH закалочного раствора. Поэтому в качестве экспериментального параметра, характеризующего условия опытов, мы используем отношение  $m_{\text{KCl}}/m_{\text{H}^+}$  (зак.). При  $m_{\text{KCl}} = \text{const}$  величина этого отношения определяется изменением кислотности раствора.

На рис. 39 показано строение основных типов колонок, образующихся по кварцевому диориту при  $T = 300^\circ\text{C}$ ,  $X_{\text{CO}_2} = 0,1$  в зависимости от величины отношения  $\lg(m_{\text{KCl}}/m_{\text{H}^+}$  (зак.)) в воздействующем растворе. Для упрощения на схемах опущены реликтовые минералы (*Pl*, *Bi*, *Am*), частично сохраняющиеся от замещения в передовых и средних зонах колонок. При низкой величине отношения  $\lg(m_{\text{KCl}}/m_{\text{H}^+}$  (зак.)) < 2 по кварцевому диориту формируются колонки аргиллизитового типа, тыловые зоны которых сложены парагенезисом  $Q + Kl + Py$  (оп. 376). Заметим, что здесь и в других случаях идентификация глинистой фазы не вполне однозначна. Наряду с каолинитом не исключено присутствие монтмориллонита и гидрослюд, точно диагностировать которые не представляется возможным. Поэтому на схемах символы *Kl*, *Mnt* или *Hmc* означают лишь преобладание того или иного минерала. С увеличением отношения  $m_{\text{KCl}}/m_{\text{H}^+}$  (зак.)

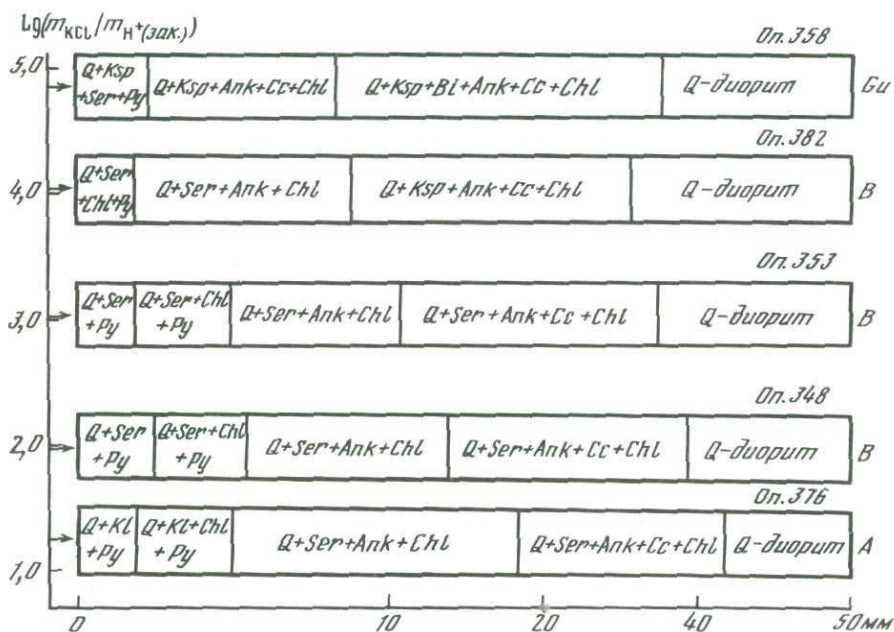


Рис. 39. Строение экспериментальных метасоматических колонок аргиллизитов, брезитов и гумбитов в зависимости от  $\lg(m_{\text{KCl}}/m_{\text{H}^+}$  (зак.)) ( $T = 300^\circ\text{C}$ ,  $P = 1,0$  кбар,  $X_{\text{CO}_2} = 0,1$ ,  $m_{\text{S}} = 0,01-0,03$ ). Для удобства изображения масштаб в тыловой зоне колонок увеличен в 2 раза

вместо глинистых минералов в тыловых зонах появляется серицит, а затем калиевый полевой шпат (березиты и гумбеиты). Принципиальное отличие рассматриваемых колонок от полученных в опытах без углекислоты и серы (см. главу 2) состоит в присутствии наряду с алюмосиликатными минералами в тыловых зонах пирита, а в средних — анкерита, к которому в передовых зонах присоединяется кальцит. Широкое распространение хлорита связано с относительно повышенной основностью породы по сравнению с гранитом и гранодиоритом.

В тыловых зонах колонок хлорит и Fe-содержащие карбонаты замещаются пиритом, количество которого обычно не превышает 3–5 об.%. Распространение пирита по колонке, как правило, ограничивается первыми миллиметрами от открытого конца пробирки. В некоторых случаях вблизи стенок пробирки наблюдалась смена пирита на глубину тонкой корочкой гематита или магнетита, присутствие которой свидетельствует о довольно высокой  $f_{O_2}$  в поровых растворах, близкой к уровню *HM* буфера.

Основной объем экспериментов выполнен в растворах системы  $KCl-HCl-H_2O-CO_2 \pm [S]$ . По влиянию других компонентов на зональность березитов и родственных им метасоматитов имеются только единичные данные. Так, в оп. 309 ( $T = 350^\circ C$ ,  $X_{CO_2} = 0,05$ ) раствор, имевший состав  $0,1 \text{ м KCl} + 10^{-4} \text{ м HCl} + 0,1 \text{ м FeCl}_2 + 0,1 \text{ м MgCl}_2$ , вызвал интенсивную хлоритизацию породы с образованием мономинеральной хлоритовой тыловой зоны. Хлорит имеет  $n_m = 1,595$  и очень низкое двупреломление, что позволяет отнести его к диабантиту. Снижение концентрации  $FeCl_2$  и  $MgCl_2$  до  $10^{-3} \text{ м}$  препятствует интенсивному развитию хлорита, образовавшаяся колонка принципиально не отличается от остальных березитовых колонок, полученных в растворах без добавления Mg и Fe. В одном из опытов использовали смешанный раствор  $0,5 \text{ м KCl} + 0,5 \text{ м NaCl}$ . Полученная колонка не имеет заметных отличий от формировавшихся без NaCl.

### Температурная зависимость строения колонок

Влияние температуры на фациальные типы экспериментальной зональности рассмотрим на примере опытов, проведенных в одинаковых или близких остальных условиях:  $P_{H_2O+CO_2} = 1,0$  кбар,  $X_{CO_2} = 1,0$  м,  $m_{KCl} = 1$  м,  $m_S = 0,01 - 0,02$  м. Температура изменялась от 250 до  $360^\circ C$  (рис. 40). При  $250^\circ C$  формируется колонка, в тыловых зонах которой устойчива ассоциация  $Q + Kf + Py$ . В следующей зоне появляется хлорит, а еще глубже  $Kf$  и  $Py$  исчезают, сменяясь серицитом и брейнеритом ( $Q + Ser + Bm + Chl$ ). Карбонат брейнеритового ряда имеет высокий показатель преломления ( $n_o = 1,750 - 1,760$ ), соответствующий мезититу. При движении к передовым зонам  $n_o$  постепенно падает и становится в большинстве колонок равным  $1,700 - 1,710$ , т.е. происходит уменьшение железистости карбонатов и изменение состава от мезитита до магнезита. Здесь, кроме карбоната брейнеритового ряда, фиксируется также маложелезистый анкерит состава ферродоломит–магнезиоанкерит. Кальцит в этих колонках не формируется.

Увеличение температуры до  $300^\circ C$  приводит к образованию березитоподобных колонок с серицитсодержащими тыловыми зонами. Появляю-

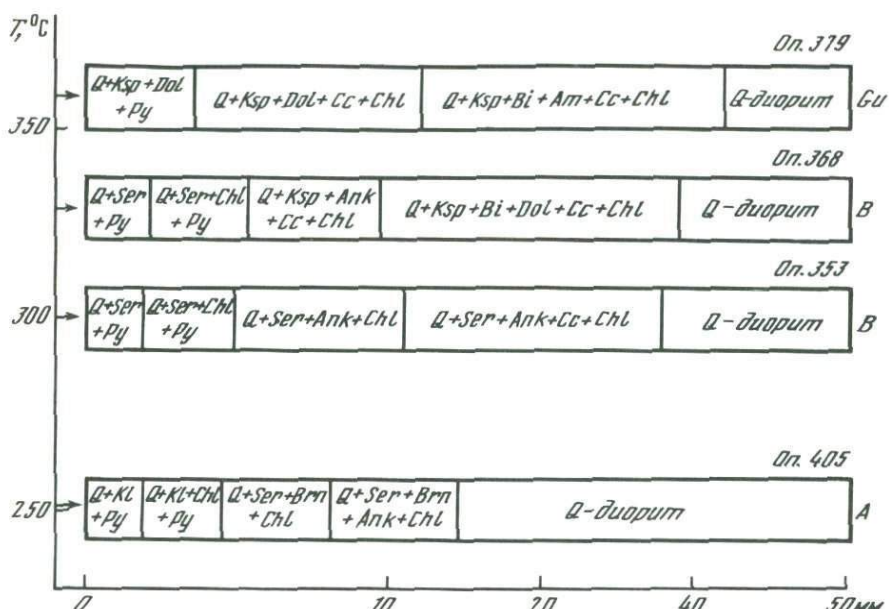


Рис. 40. Зависимость строения экспериментальных метасоматических колонок аргиллизитов, березитов и гумбеитов от температуры ( $P = 1,0$  кбар,  $X_{CO_2} = 0,1$ ,  $\lg(m_{KCl}/m_{H^+}(зак.)) = 3,0$ )

щийся в средней части колонки карбонат имеет показатель преломления  $\approx 1,700 - 1,710$  и по составу аналогичен анкериту. В передовых зонах  $n_o$  минерала понижается до 1,680, что соответствует светопреломлению чистого доломита. Здесь также появляется кальцит, количество которого постепенно увеличивается.

Дальнейший рост температуры приводит к формированию колонок, в передовой зоне которых устойчива ассоциация с калиевым полевым шпатом. Постепенно сокращается мощность серицитсодержащей тыловой части колонки за счет расширения зон с *Ksp*. С увеличением температуры уменьшается также значение  $n_o$  появляющегося в средних зонах карбоната, и при температуре 330°C он представлен слабжелезистым или чистым доломитом. При этом значительно расширяются зоны с кальцитом. Падение железистости карбонатов при увеличении температуры согласуется с рядом их относительной температурной устойчивости: сидерит  $\rightarrow$  магнезит  $\rightarrow$  доломит  $\rightarrow$  кальцит.

Сопоставление рис. 39 и 40 показывает, что увеличение температуры при постоянстве отношения  $m_{KCl}/m_{H^+}(зак.)$  оказывает в общих чертах такое же воздействие на смену фациальных типов колонок, как и увеличение указанного отношения при постоянной температуре. Однако более тонкие особенности строения колонок позволяют различать действие этих факторов, что может оказаться полезным при анализе природных метасоматитов. Так, например, в условиях сравнительно высоких температур ( $\geq 350^\circ C$ ) в средних зонах экспериментальных колонок образуется без-

железистый доломит, сменяющийся с понижением температуры анкеритом, а затем магниезально-железистым брейнеритом. Увеличение кислотности раствора или снижение активности калия в изотермических условиях мало отражается на составе карбоната, но способствует более раннему исчезновению калиевого полевого шпата и биотита из передовых зон колонок.

По сравнению с высокотемпературными метасоматитами кислотного выщелачивания исследованные колонки содержат больше реликтовых минералов, характеризуются более широким проявлением дополнительной зональности без изменения числа фаз на границах соседних зон, имеют тыловые зоны, сложенные не одним, а двумя-тремя минералами. Из-за сохранения реликтовых исходных минералов в передовых зонах и малокоонтрастного изменения состава зональное строение колонки плохо заметно макроскопически, лишь тыловая часть всегда выглядит несколько светлее, иногда в ней различимы границы между зонами. Появление и исчезновение новообразованных минералов на границах зон обычно происходит резко. Особенно четко выражено исчезновение анкерита и других карбонатов с приближением к тыловым зонам, что иллюстрируется, например, ступенчатым перепадом содержания СаО по детальным замерам на микрозонде (см. рис. 37).

Все колонки имеют зональное строение с тенденцией к уменьшению числа минералов от передовых зон к тыловым. В передовой части колонки исходный кварцевый диорит испытывает лишь некоторую хлоритизацию и карбонатизацию при устойчивом положении слабо альбитизированного плагиоклаза, кварца, роговой обманки и биотита. Аналогичное пропилитоподобное строение внешних зон могут иметь колонки разных типов. В средних зонах интенсивность метасоматоза нарастает, минеральные парагенезисы приобретают специфику, зависящую от типа метасоматического процесса. Наиболее измененные тыловые зоны находятся в равновесии с воздействующим раствором и в наибольшей мере определяются его составом.

### Влияние $X_{\text{CO}_2}$ и общего давления

Основная часть экспериментов проведена при  $P_{\text{общ}} = 1,0$  кбар и  $X_{\text{CO}_2} = 0,1$ . Для оценки влияния такого важного для березитов параметра, как  $f_{\text{CO}_2}$ , проведены опыты в условиях  $X_{\text{CO}_2} = 0,01; 0,05; 0,2$  и  $P_{\text{общ}} = 0,5; 0,75; 2,0; 2,9$  и  $> 3,0$  кбар. Более подробные сведения об этих экспериментах изложены в [58], здесь мы ограничимся только общими выводами.

При  $X_{\text{CO}_2} = 0,01$  и  $P_{\text{общ}} = 1,0$  кбар мы не наблюдали образования Са-Fe-Mg карбонатов, в зонах колонок присутствовал только кальцит. Во всем остальном зональность была идентичной. Отметим, что в природных условиях на березитовых месторождениях такие типы колонок встречаются, но наиболее характерны они для кварц-серицитовых и кварц-хлорит-серицитовых метасоматитов колчеданных и колчеданно-полиметаллических месторождений. Анкерит совместно с кальцитом появляется при увеличении  $X_{\text{CO}_2}$  до 0,05, но его значительно меньше, чем в рассмотренных опытах с  $X_{\text{CO}_2} = 0,1$ . При  $X_{\text{CO}_2} = 0,2$  область развития анкерита распространяется до конца экспериментальных колонок (до дна пробирки).

Увеличение общего давления (при  $X_{\text{CO}_2} = \text{const}$ ), естественно, способ-

ствуется карбонатизации. Количество анкерита и кальцита при этом увеличивается, более широкое распространение получает брейнерит. Другой заметный результат повышения давления — большая устойчивость водосодержащих фаз. В [58] показано, что одинаковые растворы с высоким отношением  $m_{KCl}/m_{H^+}$  (зак.), которые при стандартных параметрах опытов ( $T = 300^\circ C$ ,  $P = 1,0$  кбар) вызывают кварц-калишпатовое изменение породы (оп. 358), в условиях давления 2,2 кбар (оп. 341, 346) приводят к образованию колонок с серицитом и хлоритом в тыловой зоне, а при дальнейшем повышении давления до 3,0 кбар производят аргиллизацию (оп. 335, 331, 327). Конечно, высокие давления не характерны для березитов и других рассматриваемых метасоматитов, но показательное само существование возможности смены более "щелочных" калишпатовых парагенезисов "кислотными" аргиллизитовыми под влиянием давления.

### Граничные условия образования березитов и родственных им средне-низкотемпературных кислотных метасоматитов

Прямое экспериментальное моделирование метасоматической зональности позволило количественно оценить граничные значения главных факторов метасоматизма —  $T$ ,  $P$ ,  $X_{CO_2}$ , кислотности и активности калия в растворе, характеризующих условия образования пяти родственных метасоматических формаций средне-низкотемпературного кислотного выщелачивания: березитов ( $B$ ), гумбеитов ( $Gu$ ), аргиллизитов ( $A$ ), кварц-серицитовых ( $QS$ ) и кварц-калишпатовых ( $QF$ ) метасоматитов.

На рис. 41 приведена экспериментальная диаграмма, характеризующая условия образования рассматриваемой группы метасоматических формаций. Шкала абсцисс отражает отношение концентрации  $KCl$  в исходном растворе к концентрации протона ( $H^+$ ), определенной по измерению рН закалочного раствора. При постоянной концентрации  $KCl$  ось абсцисс может одновременно служить шкалой рН. При  $m_{KCl} = 1,0m$  оцифровка шкалы совпадает с закалочными значениями рН. Для тех опытов, где концентрация  $KCl$  была равной  $0,1m$ , значения рН на единицу больше. Экспериментальные точки соответствуют метасоматическим колонкам определенного типа. Строение некоторых из них показано на рис. 39, 40. Линии на диаграмме разграничивают поля образования колонок однотипного строения, характеризующих тип или формацию метасоматитов ( $A$ ,  $B$ ,  $QS$ ,  $Gu$ ,  $QF$ ). По существу, эти линии отвечают главной граничной реакции перехода от одного типа метасоматитов к другому. Например, граница между полями  $A$  и  $B$  отвечает реакции  $1,5Kl + K^+ = Ser + H^+ + 1,5H_2O$ , между  $B$  и  $Gu$  — реакции  $Ser + 3Q + K^+ = 1,5Ksp + H^+$ . Эти две реакции относятся к тыловым зонам колонок и аналогичны классическим реакциям Дж. Хемли [187] (см. рис. 10). Пунктирная линия, разделяющая поля  $B-QS$  и  $Gu-QF$ , ограничивает область присутствия анкерита в экспериментальных колонках (выше нее  $Ank$  отсутствует). В отличие от первых двух реакций разложение или образование анкерита происходит в средних зонах колонок, поэтому, строго говоря, состав раствора для этой реакции нам не известен. Тем не менее, поскольку область существования анкерита хорошо ограничивается экспериментальными точками, мы нанесли ее на эту диаграмму пункти-

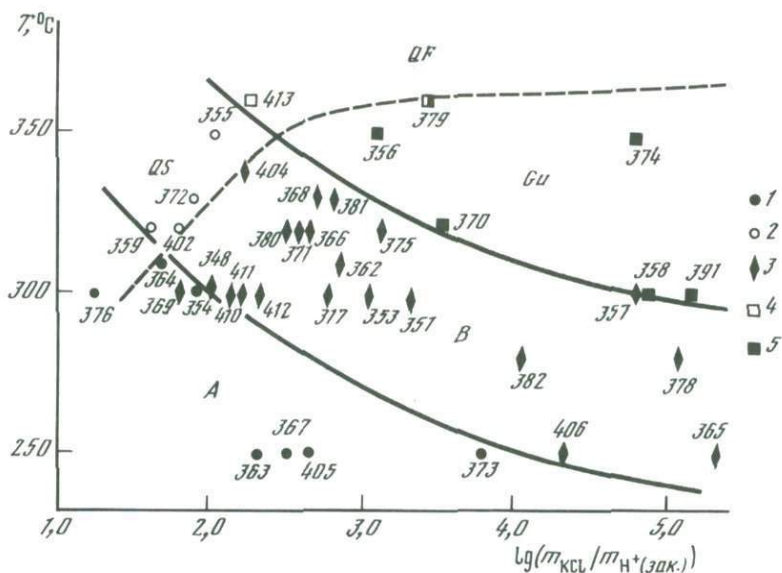


Рис. 41. Условия образования березитов и других средне-низкотемпературных метасоматитов кислотного выщелачивания в экспериментах по диффузионному метасоматозу кварцевого диорита под действием хлоридно-серноуглекислых растворов ( $P = 1,0$  кбар,  $X_{CO_2} = 0,1$ )

Экспериментальные колонки различного типа: 1 – аргиллизиты, 2 – кварц-серицитовые метасоматиты, 3 – березиты, 4 – гумбеиты, 5 – кварц-калцишатовые метасоматиты; цифры – номера опытов (см. Приложение, Таблицу IV). Пояснения в тексте

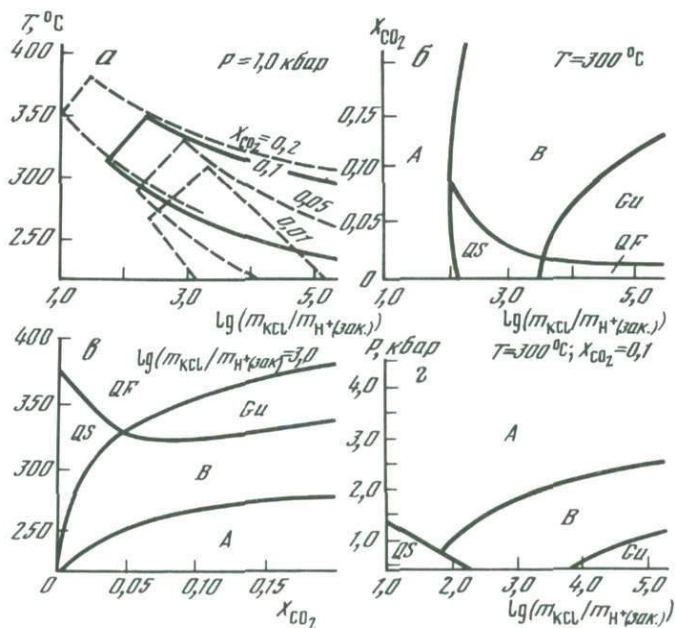
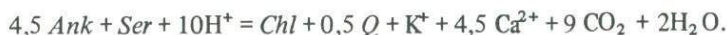
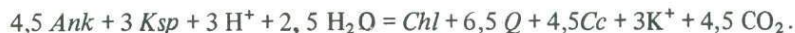


Рис. 42. Различные сечения четырехмерной диаграммы  $T-P-X_{CO_2} - \lg(m_{KCl}/m_{H^+}(зак.))$ , характеризующей условия образования березитов, гумбеитов, аргиллизитов, кварц-калцишатовых и кварц-серицитовых метасоматитов. Пояснения в тексте

ром. Можно предполагать, что по ходу линии тип реакции меняется. В области высокой кислотности (между полями *B* и *QS*) неустойчив кальцит и реакция разложения анкерита происходит с переходом кальция в раствор:



Это равновесие сильно зависит от кислотности и  $a_{\text{CO}_2}$ . В области менее кислых растворов между полями *Gu-QF* кальцит устойчив и реакция приобретает вид:



В такой записи кислотность играет менее существенную роль, чему соответствует пологое положение кривой. Отношение  $a_{\text{K}^+}/a_{\text{H}^+}$  непосредственно входит в константу равновесия, поэтому при заданной активности  $\text{CO}_2$  ( $X_{\text{CO}_2} = 0,1$ ) реакция становится моновариантной и нанесение ее равновесной кривой в координатах  $T-\lg(m_{\text{KCl}}/m_{\text{H}^+}(\text{зак.}))$  вполне уместно. В обоих случаях при уравнивании коэффициентов реакций мы использовали довольно глиноземистый хлорит, который характерен для экспериментов в кислых растворах, —  $(\text{Mg}, \text{Fe})_{4,5}\text{Al}_3\text{Si}_{2,5}\text{O}_{10}(\text{OH})_8$ . Колебания состава хлорита не должны принципиально изменять константы равновесия реакций.

Поле образования березитов занимает на диаграмме (см. рис. 41) центральное положение и с понижением температуры смещается вправо, в сторону более высоких отношений  $m_{\text{KCl}}/m_{\text{H}^+}(\text{зак.})$ . В условиях экспериментов ( $P = 1,0$  кбар,  $X_{\text{CO}_2} = 0,1$ ) образование березитов ограничивается со стороны более высокой кислотности величиной  $\lg(m_{\text{KCl}}/m_{\text{H}^+}(\text{зак.})) = 1,7$ , а по температуре — значением  $350^\circ\text{C}$ . По мере уменьшения кислотности или возрастания калиевости растворов верхний температурный предел березитов понижается с  $350$  до  $300^\circ\text{C}$ , а нижний — с  $320$  до  $230^\circ\text{C}$ . Из приведенной диаграммы следует, что смена метасоматических формаций  $\text{Gu} \rightarrow \text{B} \rightarrow \text{A}$  может происходить как вследствие понижения температуры, так и в результате увеличения кислотности (уменьшения отношения  $a_{\text{K}^+}/a_{\text{H}^+}$ ). В то же время эволюция метасоматического процесса от гумбеитов к кварц-серитовым метасоматитам (или наоборот) может быть только результатом изменения состава раствора.

Более полно граничные условия образования всех пяти рассматриваемых метасоматических формаций могут быть охарактеризованы с помощью различных сечений четырехмерной диаграммы  $T-P-X_{\text{CO}_2} - \lg(m_{\text{KCl}}/m_{\text{H}^+}(\text{зак.}))$  (рис. 42, *a-z*). Для упрощения на диаграмму не нанесены экспериментальные точки, которые отчасти показаны в работе [58]. В целом приведенные сечения менее обеспечены экспериментальными точками, чем диаграмма на рис. 41, поэтому их следует рассматривать как более схематичные, тем не менее все основные соотношения между рассматриваемыми типами метасоматитов они отражают принципиально верно. Сопоставление рис. 41 с диаграммой фазовых соотношений в системе  $\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}-\text{HCl}$  (см. рис. 10) обнаруживает, что в данном случае в более сложной системе заметно изменяется положение равновесных граничных реакций  $\text{Kl} = \text{Ms}$  и  $\text{Ms} + \text{Q} = \text{Ksp}$ . В правой части диаграммы (при увеличении отношения  $m_{\text{KCl}}/m_{\text{H}^+}(\text{зак.})$ ) они смещены в более высо-

котемпературную область, в результате чего область устойчивости  $Ms(Ser)$ , совпадающая с полями  $B$  и  $QS$ , приобрела значительно более пологую ориентировку. Анализ диаграммы на рис. 42, *a*, построенной при разных значениях  $X_{CO_2}$ , показывает, что это связано с влиянием углекислоты: при уменьшении мольной доли углекислоты различие нивелируется.

## ЭКСПЕРИМЕНТЫ В ХЛОРИДНО-УГЛЕКИСЛЫХ РАСТВОРАХ БЕЗ СЕРЫ

Система калиевый хлоридный раствор—углекислота—сера—горная порода сложна для применения термодинамических расчетов с целью согласования экспериментальных данных. Главные трудности связаны с присутствием серы, формы нахождения которой в растворе разнообразны и сильно зависят от кислородного потенциала, не контролировавшегося в наших экспериментах. Поэтому была проведена большая серия опытов в упрощенной системе с углекислотой, но без серы, кислотность при этом задавалась концентрацией  $HCl$  [60]. В качестве исходной породы в этих опытах использовали в основном гранодиорит (см. табл. 1 и 2).

В частности, для проверки высказанного предположения о том, что главной причиной расхождения в положении области устойчивости мусковита на диаграммах рис. 10 и 41 является влияние углекислоты, а не серы, были проведены эксперименты по метасоматозу гранодиорита под действием кислых хлоридно-калиевых растворов с постоянной мольной долей углекислоты 0,1 при  $P = 1,0$  кбар. Условия этих опытов указаны в Таблице IV.

На рис. 43 показано расположение парагенезисов тыловых зон экспериментальных метасоматических колонок в координатах  $T - \lg(m_{KCl}/m_{HCl})$ . Действительно, в экспериментах без серы, но в присутствии  $CO_2$  поле серицита при температурах  $250 - 300^\circ C$  захватывает область высоких значений  $\lg(m_{KCl}/m_{HCl}) > 4$ . Серицит в этих условиях устойчив вместо калиевого полевого шпата даже в растворах чистого  $1,0m$   $KCl$  без добавления  $HCl$  (оп. 1178, 1179), однако с повышением температуры до  $350^\circ C$  он сменяется калиевым полевым шпатом (оп. 1185).

Для расчета концентрации частиц водного раствора при  $P - T$  условиях экспериментов и равновесных концентраций в системе раствор—заданная минеральная ассоциация мы использовали комплекс оперативных программ РГС-1 ("Равновесие гидротермальных систем"), разработанный В.Н. Балашовым и основанный на решении системы уравнений независимых химических реакций и материального баланса. В качестве основы банка термодинамических констант минералов и частиц раствора приняты согласованные данные Г. Хелгесона и др. [182—185].

Предварительно были рассчитаны минеральные равновесия в "чистой" хлоридной системе без  $CO_2$  ( $K_2O - Al_2O_3 - SiO_2 - H_2O - HCl$ ) и определено положение поля стабильности мусковита в координатах  $T - \lg(a_K + a_H)$  (рис. 44). Расчет по этой же программе исходного раствора в системе  $H_2O - CO_2 - KCl - [Q] \pm HCl$  показывает, что в опытах с  $1,0m$   $KCl$  (без  $HCl$ ) при  $P = 1$  кбар,  $X_{CO_2} = 0,1$ ,  $T = 300^\circ C$  (кварц в избытке) величина отношения  $\lg(m_K + m_H)$  составляет 2,32, а при  $250^\circ C - 2,33$ , т.е. для обеих температур находится в поле стабильности мусковита. Для этих же условий, но без  $CO_2$  соответствующие значения равны 4,04 и 4,18, что отвечает условиям

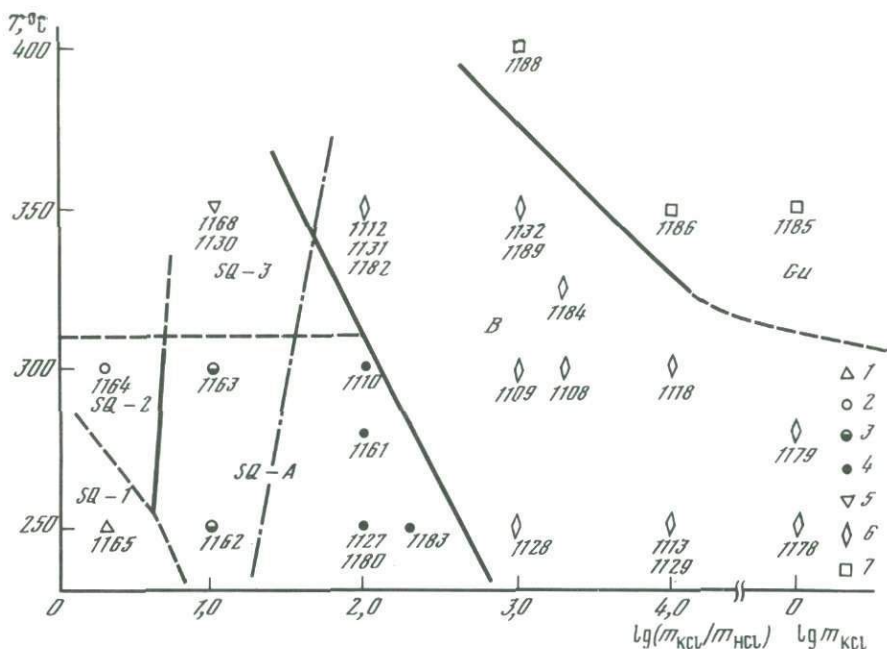


Рис. 43. Условия образования средне-низкотемпературных метасоматитов кислотного выщелачивания по гранодиориту в экспериментах с хлоридно-углекислыми растворами без серы при  $P = 1,0$  кбар,  $X_{CO_2} = 0,1$ ,  $m_{KCl} = 1,0m$  и избытке кварца

Цифры у экспериментальных точек – номера опытов (см. Приложение, Таблицу IV); буквенные обозначения полей – метасоматические формации; 1–7 – парagenезы тыловых зон колонок: 1 – Q, 2 – Q + K1, 3 – Q + K1 + Chl, 4 – Q + Mn1 + Chl, 5 – Q + Pr1 + Chl, 6 – Q + Ser + Chl, 7 – Q + Ksp + Chl

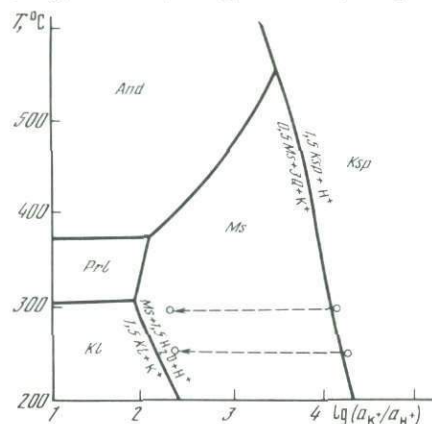


Рис. 44. Расчетная диаграмма минеральных равновесий в системе  $K_2O-Al_2O_3-SiO_2-H_2O-HCl$  при  $P = 1,0$  кбар и избытке кварца. Пояснения в тексте

устойчивости калиевого полевого шпата. На рис. 44 пунктирными линиями показано смещение отношения  $a_{K^+}/a_{H^+}$  при добавлении к раствору  $1,0m$  KCl углекислоты ( $X_{CO_2} = 0,1$ ) при параметрах экспериментов.

Отметим, что влияние угольной кислоты становится существенным только при отсутствии HCl или низкой ее концентрации. При концентрации HCl выше  $10^{-3}m$  значения  $lg(m_{K^+}/m_{H^+})$  в системах с углекислотой и без нее

практически совпадают для всех температур. Поэтому на рис. 43 граница между серицитом и каолинитом в отличие от границы *Ser-Ksp* не испытывает отклонения вправо.

Строение экспериментальных колонок, полученных в опытах без серы, подобно описанному выше и отличается только отсутствием пирита, вместо которого в тыловых зонах присутствует хлорит. На рис. 43 выделены шесть полей, различных по типу образующихся колонок. Штрих-пунктирная линия ограничивает область развития карбонатов в средних и передовых зонах колонок. Слева от нее карбонаты на всем протяжении колонки отсутствуют. Поля в левой части диаграммы могут быть сопоставлены с различными фациями вторичных кварцитов — монокварцевой (*QS-1*), кварц-каолинитовой (*QS-2*) и кварц-пирофиллитовой (*QS-3*). По рентгеновским и оптическим данным, в тыловой зоне кол. 1165 (поле *QS-1*), имеющей мощность 0,8 мм, нет никаких других минералов, кроме кварца, а глубже идет мощная (до 14 мм) кварц-каолинитовая зона. В колонке кварц-пирофиллитовых метасоматитов (оп. 1168) пирофиллит последовательно сменяется парагенезисами с *Ser* и *Ksp*:

	1	2	3	4
→	$Q + Pri + (Chl)$	$Q + Ser + Chl$	$Q + Ser + Ksp + Chl$	$Q + Pl + Ksp + Bi + Chl$
	0	21	30	40
				50 мм

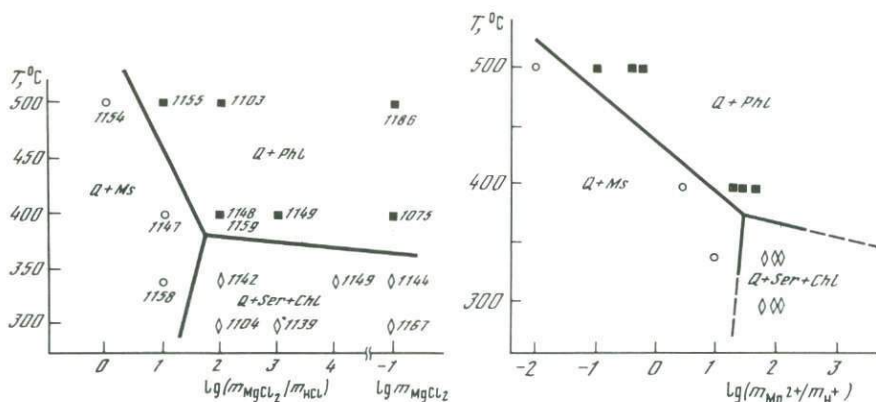
Экспериментальные колонки поля *SQ-A* ближе всего отвечают аргиллизитам и глинистым фациям вторичных кварцитов. По рентгенограммам в парагенезисах тыловых зон колонок, находящихся в левой части поля, устанавливается каолинит, а в правой — монтмориллонит. В средних зонах в небольшом количестве может присутствовать карбонат брейнеритового или анкеритового типа. Следует отметить, что в опытах при 250° С сохраняется много реликтовых минералов (*Ksp*, *Pl*, *Bi*) даже в тыловых зонах, что затрудняет интерпретацию результатов.

Центральная часть диаграммы (см. рис. 43) занята наиболее обширным полем *B*, выделяющимся по появлению в тыловой зоне серицита. Парагенезис  $Q + Ser + Chl$  отвечает широкой группе кварц-серицитовых метасоматитов, но в средних зонах этих колонок присутствует анкерит, сменяющийся ниже температуры 300° С брейнеритом, что позволяет сопоставлять их с березитами. В качестве примера приведем строение кол. 1108:

	1	2	3	4
→	$Q + Ser + Chl$	$Q + Ser + Ank + Chl$	$Q + Ksp + Ser + Ank + Chl$	$Q + Pl + Ksp + Bi + Am + Chl$
	0	1	3	30
				50 мм

Наконец, в поле *Gu* образуются кварц-калишпатовые метасоматиты с маложелезистым анкеритом в средних и передовых зонах (оп. 1186):

	1	2	3
→	$Q + Ksp + Chl$	$Q + Ksp + Bi + Chl + Ank$	$Q + Ksp + Bi + Am + Chl + Ank$
	0	2	26
			50 мм



Р и с. 45. Условия образования флогопитовых метасоматитов по гранодиориту в зависимости от температуры и величины отношения  $m_{MgCl_2}/m_{HCl}$  в растворе при  $P = 1,0$  кбар,  $X_{CO_2} = 0,1$  и избытке кварца. Указаны парагенезисы тыловых зон колонок

Р и с. 46. Диаграмма условий образования флогопитовых метасоматитов в координатах  $T - \lg(m_{Mg^{2+}}/m_{H^+})$ , построенная по данным расчета состава воздействующего раствора при  $P - T$  условиях экспериментов (см. рис. 45)

Примечательны полное отсутствие плагиоклаза в колонке и парагенезис калиевого полевого шпата с анкеритом.

**Флогопитовые гумбеиты.** Приведенная выше колонка подобна гумбеитовой, но положение флогопита, обычного для гумбеитов, в ней занимает биотит. Для воспроизведения флогопитовой фации гумбеитов проведена серия опытов с добавлением к раствору  $0,1m$   $MgCl_2$ . Все остальные условия оставались прежними. Повышение активности магния привело к интенсивному образованию флогопита в тыловых зонах кварц-калишпатовых колонок, сменяющегося глубже биотитом. При  $400^\circ C$  и концентрации  $HCl = 10^{-3}m$  образуется колонка (оп. 1159):

	1	2	3	4
→	$Q + Phl + Ank$	$Q + Ksp + Phl + Ank$	$Q + Ksp + Bi + Chl + Ank$	$Ksp + Pl + Bi + Chl + Ank$
	0	2	12	40
				50 мм

Тыловая зона имеет существенно кварц-флогопитовый состав, а следующая представлена типичным парагенезисом гумбеитов флогопитовой фации ( $Q + Ksp + Phl + Ank$ ). Флогопит образует обильные мелкие бесцветные чешуйки, оптически трудно отличимые от мусковита ( $n_g = 1,580$ ), но он легко диагностируется на рентгенограммах по характерному пику в области  $d \approx 4,53 - 4,57 \text{ \AA}$ .

На рис. 45 показаны границы устойчивости парагенезисов тыловых зон колонок этой серии экспериментов. Кварц-флогопитовая ассоциация имеет вполне определенное положение: она ограничивается по кислотности, сменяясь с ее повышением парагенезисом  $Q + Ms$ , и по температуре, с понижением которой до  $340^\circ C$  замещается ассоциацией  $Q + Ser + Chl$ .

Пересчет состава воздействующего раствора по программе PGC-1 для

$P$ - $T$  условий эксперимента обнаруживает заметное смещение в более кислую область значений  $\lg(m_{\text{Mg}^{2+}}/m_{\text{H}^+})$  по сравнению с заданными значениями  $\lg(m_{\text{MgCl}_2}/m_{\text{HCl}})$ , особенно сильно выраженное для опытов с низкой концентрацией  $\text{HCl}$  ( $m_{\text{HCl}} = 10^{-3} - 10^{-5}$ ) или без  $\text{HCl}$ , точки которых при этом сближаются (рис. 46). Рассчитанные величины  $\text{pH}_{P, T}$  показывают, что поле флогопитовых метасоматитов захватывает область умереннокислых растворов, ограничиваясь по кислотности значениями  $\text{pH}_{P, T} = 3,5 - 4,0$  при температурах  $400 - 500^\circ\text{C}$ , и частично перекрывает поля стабильности калиевого полевого шпата и мусковита в координатах  $T - \lg(m_{\text{K}^+}/m_{\text{H}^+})$  в этих условиях.

## ГЛАВА 6

### МОДЕЛИРОВАНИЕ ЩЕЛОЧНОГО МЕТАСОМАТОЗА

Согласно общей схеме развития послемагматического процесса, по Д.С. Коржинскому [77, 78, 80], первоначально щелочные гидротермальные растворы в ходе эволюции сменяются кислыми, а затем снова щелочными и, наконец, нейтральными: ранняя щелочная стадия  $\rightarrow$  стадия кислотного выщелачивания (дебазификации)  $\rightarrow$  поздняя щелочная стадия (базификации)  $\rightarrow$  заключительная нейтральная стадия. Выделенные две стадии щелочного состояния гидротермальных растворов в отношении метасоматического преобразования пород резко неравнозначны. Основной объем продуктов щелочного метасоматоза и все широкое разнообразие типов связаны с ранней щелочной стадией, тогда как к поздней щелочной стадии с известной долей определенности относят только формацию эйситов и карбонат-ортоклазовых метасоматитов [32, 33, 100, 101].

Заметим, что в целом проблема щелочного метасоматоза геологически изучена недостаточно. В многочисленных публикациях по щелочным метасоматитам подробно характеризуются отдельные их типы, в особенности связанные с урановым, тантал-ниобиевым, циркониевым и редкоземельным оруденением. Однако почти нет крупных обобщающих работ, затрагивающих всю проблему щелочного метасоматоза как явления, показывающих его место среди других процессов, раскрывающих причину появления неравновесных с породами щелочных растворов, содержащих полную генетическую систематику всех многообразных проявлений щелочного метасоматоза в различной геологической обстановке. Необходимость таких исследований особенно остро ощущается на фоне заметно лучше разработанной теории и классификации процессов кислотного метасоматоза.

Щелочной метасоматоз в природе проявляется как в тесной пространственной и генетической связи с вмещающими магматическими породами, так и в условиях отсутствия видимой связи с конкретными интрузивными массивами. Щелочные метасоматиты первой группы в гранитоидных массивах, как правило, являются наиболее ранними догрейзеновыми, предвещающими наступление кислотной стадии. Это преимущественно процессы микроклизации и альбитизации гранитоидных пород, обычно слабо

контрастные, но в связи с гранитоидными магмами повышенной щелочности иногда приводящие к образованию рибекитизированных и эгиринизированных гранитов [12, 70, 71, 100]. К этой же группе щелочных метасоматитов следует отнести фениты и щелочные фации метасоматических пород карбонатитовых массивов [100, 107].

Наиболее ярким примером щелочных метасоматитов второй группы являются ураноносные натриевые метасоматиты докембрия, контролирующиеся региональными разломами и связанные с активизацией архейских платформ в раннем протерозое [1, 65, 85, 100].

Широкое распространение процессов щелочного метасоматоза в природе, связь с ними концентраций рудных компонентов и сравнительная простота моделирования этих процессов в лабораторных условиях давно привлекали внимание исследователей. Щелочной метасоматоз кварц-биотитовых и амфиболовых сланцев впервые был осуществлен И.П. Ивановым [61, 62]. Им рассмотрено влияние температуры, давления, щелочности, солевого состава раствора и величины навески исходной породы на минеральный состав метасоматических продуктов, получена метасоматическая зональность. Эти эксперименты получили продолжение в работах И.В. Александрова [1], А.И. Тугаринова и др. [132], Г.П. Зарайского [41]. Взаимодействие гранитоидных пород с щелочными растворами с различными целями изучалось В.Л. Барсуковым и А.П. Клинцовой [9], И.Д. Царовским и А.А. Шпигуном [136], В.Н. Анфилозовым и др. [2] и другими исследователями.

Наши исследования по моделированию щелочного метасоматоза были начаты в 1968 г., результаты их последовательно публиковались [41, 52, 57, 27]. В настоящей главе ранее опубликованные и новые данные обобщены с позиций использования результатов экспериментального моделирования для развития общих представлений о физико-химических параметрах, контролирующих проявление щелочного метасоматоза в природе, и для получения количественных оценок условий образования конкретных типов щелочных метасоматических пород. В соответствии с их значением в геологии наиболее полно исследовались процессы щелочного метасоматоза гранитоидных пород и пород железисто-кремнистой формации докембрия. Химический и минеральный состав пород указан в табл. 1. Поскольку кварц-биотитовый сланец содержал примеси хлорита, мусковита, альбита и ортоклаза, для сопоставления была проведена серия опытов с близкой по составу искусственной смесью природного кварца и биотита (обр. Б-1) в соотношении 1:2.

Для взаимодействия с породами использовали растворы хлоридов, фторидов, гидроокисей, карбонатов, гидрокарбонатов и метасиликатов щелочей – натрия и калия. Наряду с растворами одной соли или гидроокиси применяли их смеси в различных комбинациях. В зависимости от состава и концентрации рН растворов изменялся в широком диапазоне от 7 до 13,4, перекрывая всю область возможной щелочности природных растворов и выходя за ее пределы. Однако после опытов растворы, как правило, испытывали нейтрализацию, при этом понижение щелочности происходило на 1–5 ед. рН. Высокую щелочность сохраняли только растворы, имевшие исходный рН  $\geq 12$ .

Условия и результаты опытов приведены в Таблице VI. Минералогия

экспериментальных колонок подробно охарактеризована в работах [52, 57], поэтому в данной главе специальный минералогический раздел опущен, но все необходимые пояснения приводятся в ходе обсуждения результатов. Химический состав минералов, определенный на микрозонде, приведен в Таблице VII.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЙ ЩЕЛОЧНОЙ МЕТАСОМАТОЗ ГРАНИТОВ

Главными минералами экспериментальных щелочных метасоматитов во всех случаях являются щелочные полевые шпаты (альбит и калиевый полевой шпат), щелочные амфиболы и пироксены. При отсутствии насыщения по кремнезему в тыловых зонах появляются фельдшпатоиды — канкринит, содалит или нефелин.

#### Метасоматоз в растворах хлоридов, карбонатов, гидроксидов и силикатов натрия и калия

Щелочной метасоматоз в определенном смысле является антиподом рассмотренного в предыдущих главах кислотного выщелачивания, поэтому интересно сопоставить результаты преобразования одной и той же породы в таких контрастных по кислотности условиях (ср. рис. 14 и 47). В обоих случаях исходной породой служил биотитовый гранит (обр. з-11/69), раствор был насыщен по кремнезему, дополнительно у открытого конца пробирки над гранитом помещали уплотненный слой измельченного кварца толщиной 5 мм, основу раствора составлял 1,0 *m* NaCl. Различие заключалось в добавлении к 1,0 *m* NaCl в первом случае кислоты (0,1 *m* HCl), а во втором — щелочи (0,1 *m* NaOH). Как и следовало ожидать, минеральный состав метасоматических зон и закономерности изменения химического состава породы оказались совершенно различными. При кислотном выщелачивании в растворах с высокой  $a_{\text{Na}}$  происходит интенсивный вынос из породы всех компонентов за исключением глинозема (в том числе и  $\text{Na}_2\text{O}$ ; см. рис. 14, табл. 9). При щелочном натриевом метасоматозе из гранита интенсивно выносятся только  $\text{K}_2\text{O}$  (отчасти  $\text{MgO}$ ) и происходит значительный привнос  $\text{Na}_2\text{O}$  (оп. М-12/1; табл. 22, см. рис. 47). Конечным результатом изменения породы оказывается образование кварц-альбит-эгириновой тыловой зоны. Глинозем гранита сосредоточивается в альбите, а на базе входящих в состав породы Fe, Mg, Ca и Ti формируется эгирин (Таблица VII, № 12). Анализ прекрасно пересчитывается на формулу эгирина с полным балансом зарядов:  $(\text{Na}_{0,88}\text{Ca}_{0,13})_{1,01}(\text{Fe}_{0,58}^{3+} \times \text{Al}_{0,03}\text{Ti}_{0,14}\text{Mg}_{0,23}\text{Mn}_{0,02})_{1,00}\text{Si}_{1,99}\text{O}_{6,00}$ . Кальций не образует собственной фазы, но практически не выносится из гранита, фиксируясь в *Aeg* и частично в *Pl*. Отметим, что при щелочном метасоматозе в условиях насыщения по кварцу не обнаруживаются никаких признаков выноса кремнезема. Это еще раз подтверждает сделанное в главе 2 предположение об образовании высокорастворимого аморфного кремнезема при разложении алюмосиликатов в сильноокислых условиях. И, наоборот, глинозем в кол. М-12/1 обнаруживает слабую тенденцию к выносу в самой тыловой зоне (I). Ряд миграционной активности: K (-0,582), Na (+0,572), Mg (-0,482),

Таблица 22

Минеральный и химический состав (в мас.%) метасоматических зон экспериментальных колонок щелочного метасоматоза гранитов ( $P = 1,0$  кбар)

№ опыта	Условия опыта	№ зоны	Мощность зоны, мм	Минеральный состав зоны
М-12/1	$T = 500^\circ\text{C}$ , $1,0\text{ m NaCl} +$ $+ 0,1\text{ m NaOH} + [Q]$ , $pH = 12,8/9,67, t = 336\text{ ч}$	1	8,2	$Q + Ab + Aeg$
		2	19,5	$Q + Ab + Aeg + (Bi)$
		3	16,8	$Q + Pl + Ksp + Aeg + (Bi)$
		0	—	Гранит (обр. 11/69), $\alpha = 30\%$
Г-10	$T = 400^\circ\text{C}$ , $0,1\text{ m K}_2\text{SiO}_3 + [Q]$ , $pH = 12,7/11,2, t = 336\text{ ч}$	1	9,7	$Q + Ksp + Bi$
		2	5,0	$Q + Ksp + Bi + (Pl)$
		3	10,3	$Q + Ksp + Pl + Bi$
		0	—	Лейкогранит, $\alpha = 18\%$
41/2	$T = 500^\circ\text{C}$ , $0,1\text{ m NaCl} +$ $+ 0,1\text{ m Na}_2\text{CO}_3$ , $pH = 11,00/9,47, t = 94\text{ ч}$	1	0,8	$Can + Aeg$
		2	6,7	$Ab + Aeg + Aam$
		3	8,0	$Ab + Aeg + Aam + (\text{стекло})$
		4	11,5	$Q + Ab + Aeg + Aam + (Ksp)$
		5	9,0	$Q + Ab + Ksp + Aeg + Aam + (Ksp)$
		0	—	Гранит (обр. Е-56), $\alpha = 25\%$
32/2	$T = 600^\circ\text{C}$ , $1,0\text{ m NaF}$ , $pH = 8,95/7,05, t = 95\text{ ч}$	1	3,4	$Ab + Aeg$
		2	4,6	$Ab + Aam + Ksp + (\text{стекло})$
		0	—	Гранит (обр. Е-56), $\alpha = 30\%$

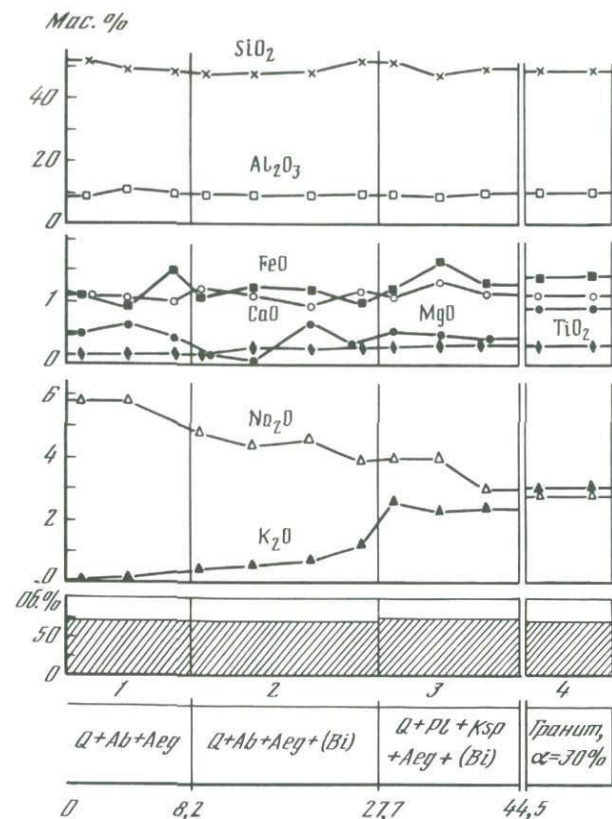
Ti (-0,167), Ca (-0,134), Fe (-0,106), Al (-0,070), Si (+0,016). Натрий во всех зонах вполне подвижный, так как его содержание определяется массой Al и Fe и собственной активностью в поровом растворе, понижающейся от зоны (1) к зоне (3). Если устойчивость Pl в зоне (3) связывать с инертностью Са, ряд подвижности хорошо совпадает с рядом миграционной активности: Na, K, Mg, Ti, Ca | Fe, Al, Si

При воздействии щелочных натриевых растворов, не насыщенных кремнеземом, происходит сильная десиликация гранита, в результате которой в тыловой зоне колонки вместо альбита образуются фельдшпатоиды. Установлена четкая зависимость вида фельдшпатоида от анионного состава раствора. В присутствии  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  это всегда канкринит. В растворах  $\text{NaCl} + \text{NaOH}$  при невысоких концентрациях NaCl (0,1 m) это нефелин, а при высоких (1,0 m) — содалит. Анализ миграции вещества в кол. 41/2 (рис. 48, см. табл. 22) показывает, что за исключением кремнезема все остальные компоненты сохраняют все особенности, которые были установлены в условиях насыщения по кварцу, сильное понижение миграционной способности Fe, Mg и Са при сохранении подвижности щелочей типично для щелочного метасоматоза в целом. В отличие от оп. М-12/1 в зонах кол. 41/2 наряду с эгирином появляется щелочной амфибол, диагностирующийся оптическими и рентгеновскими методами. Локальный максимум концентрации  $\text{Na}_2\text{O}$  в зоне (3) объясняется присутствием здесь

SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	Сумма
49,7	0,2	9,3	1,2	0,5	1,0	6,0	0,2	68,1
49,9	0,2	9,5	1,1	0,3	1,1	4,6	0,7	67,4
51,8	0,3	9,7	1,5	0,5	1,2	3,8	2,4	71,2
49,7	0,3	10,2	1,4	0,9	1,1	2,9	3,0	69,5
60,6	He ан.	9,4	0,8	0,0	0,5	0,6	8,4	80,3
61,4	"	8,3	0,4	0,0	0,4	2,1	4,5	77,0
63,9	"	9,4	0,5	0,0	0,4	3,3	4,1	81,6
63,0	0,3	10,3	0,3	0,1	0,4	3,1	4,1	81,6
30,2	0,2	9,5	3,1	0,2	1,2	10,5	0,1	55,0
35,2	0,2	9,0	1,3	0,2	0,9	5,6	0,3	52,7
38,1	0,2	8,2	1,3	0,2	0,8	8,1	1,7	58,6
48,9	0,2	9,7	1,3	0,3	1,3	4,3	1,4	67,4
55,3	0,1	11,6	0,9	0,3	0,8	4,1	3,8	76,9
54,6	He ан.	11,3	1,6	0,3	0,7	3,2	2,6	74,3
32,9	0,2	9,1	1,1	0,2	1,0	5,2	0,4	50,1
47,3	0,2	9,4	2,0	0,3	0,9	5,2	2,8	68,1
51,0	He ан.	10,5	1,5	0,3	0,7	3,0	2,4	69,4

в интерстициях между минералами Na-силикатного стекла, водорастворимого, едкого на вкус. Отметим, что эта "тяжелая фаза" порового раствора [61–63] образуется в колонке на фронте полного растворения кварца. Химический состав минералов кол. 41/2 иллюстрируют анализы № 4–11 (Таблица VII). Для эгирина устанавливается закономерная смена состава от высокожелезистого акмита в тыловой зоне (№ 6) до менее железистых составов, обогащенных Ti, Mg и Ca, в передовых зонах. Мелкие кристаллы канкринита (0,2×0,03 мм) обнаруживают бедность кальцием, дефицит Al и избыток Si (№ 4, 5).

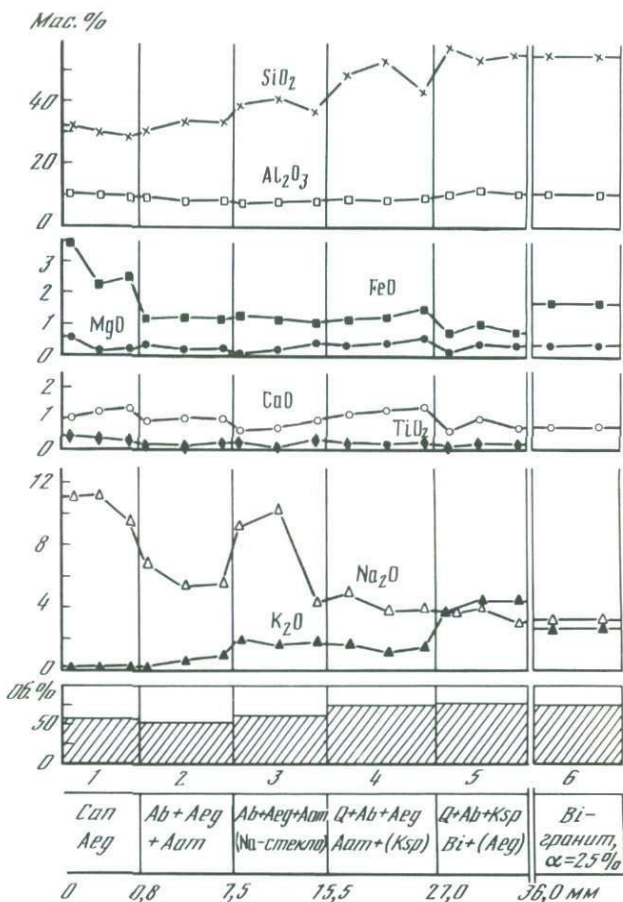
Калиевые щелочные растворы вызывают калиевый метасоматоз гранита, выражающийся в интенсивной калишпатизации, усиливающейся от передовых зон к тыловым. Образование кварц-калишпатовых метасоматитов происходит при воздействии растворов K<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> (см. табл. 22, оп. Г-10). Альбит в тыловых зонах полностью замещается калиевым полевым шпатом, а биотит часто сохраняет устойчивость. В опытах без добавления избытка кварца к раствору K<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> кварц выносятся из тыловой зоны и возникает мономинеральный калиевый полевой шпатит (Таблица VI, № 5, 31). Растворы КОН действуют подобным образом, но еще сильнее растворяют кварц. Увеличение концентрации КОН до 1,0 *m* приводит к формированию в тыловой зоне кальсилита (оп. 73/1), развивающегося в виде агрегата мелких зерен на месте *Ksp*, предшествующего кальсилиту



Р и с. 47. Строение и химический состав экспериментальной колонки натриевого щелочного метасоматога биотитового гранита (оп. М-12/1,  $T = 500^\circ\text{C}$ ,  $P = 1,0$  кбар,  $1,0\text{ m NaCl} + 0,1\text{ m NaOH} + [Q]$ ,  $t = 336$  ч)

в средних и передовых зонах. Характерные линии на рентгенограмме: 4,366 (20); 3,994 (50); 3,130 (100); 2,589 (80); 2,479 (30); 2,440 (20). В передовой зоне биотит замещается буро-зеленым щелочным амфиболом и эгирином. В интерстициях присутствуют пленки стекла. В тыловой зоне в парагенезисе с кальсилитом обильно кристаллизуется тетраферрибиотит в виде гексагональных чешуек (0,01–0,05 мм), обладающих обратной схемой абсорбции:  $Ng = Nm$  – желто-зеленый,  $Np$  – красно-коричневый,  $Np > Ng$ . Большое количество тетраферрибиотита (до 40 об.%) свидетельствует об извлечении железа из стенок автоклава сильнощелочным раствором 1,0 м КОН.

В 0,1 м растворах  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  происходит альбитизация гранита, сопровождающаяся образованием на месте биотита эгирина и щелочного амфибола. При повышении концентрации до 1,0 м  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  в присутствии избытка кварца гранит плавится как при 500, так и при  $400^\circ\text{C}$  и после закалки представлен стеклом с редкими реликтами щелочного амфибола, эгирина и полевых шпатов (оп. 1222, 1199).



Р и с. 48. Строение колонки фельдшпатизации гранита при воздействии щелочных натриевых растворов, недосыщенных кремнеземом (оп. 41/2,  $T = 500^{\circ}\text{C}$ ,  $P = 1,0$  кбар,  $0,1\text{mNaCl} + 0,1\text{mNa}_2\text{CO}_3$ ,  $t = 94$  ч)

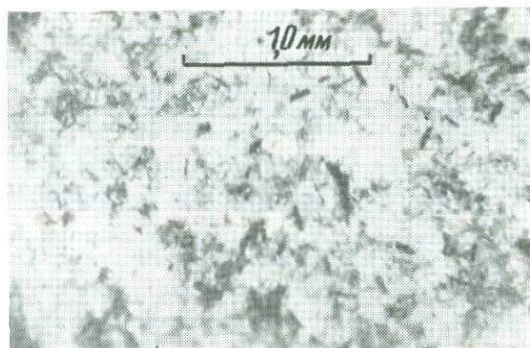
### Щелочной метасоматоз гранитов под действием натриевых и калиевых фторидных растворов

Присутствие флюорита, криолита, F-содержащих амфиболов и слюд, иногда даже виллиомита ( $\text{NaF}$ ) обычно для многих щелочных метасоматитов, развивающихся по нормальным и щелочным гранитам, а также по более основным интрузивным породам повышенной щелочности [12, 70, 71, 83, 100, 107]. В этой области существует много интересных геологических проблем, в решении которых могут быть полезны результаты экспериментального моделирования. Одна из них — возможность формирования рибекитовых и эгириновых гранитов метасоматическим путем — была рассмотрена нами ранее [52].

Во фторидных растворах наиболее интенсивное преобразование гра-

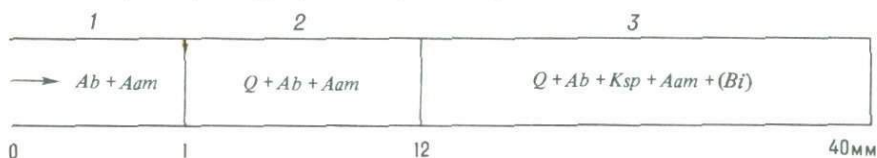


Р и с. 49. Тыловая рибекит-альбитовая зона колонки щелочного метасоматоза биотитового гранита, полученной под действием фторидно-натриевого раствора (оп. 43/1, 1,0*m* NaF); фото в иммерсии при одном никеле

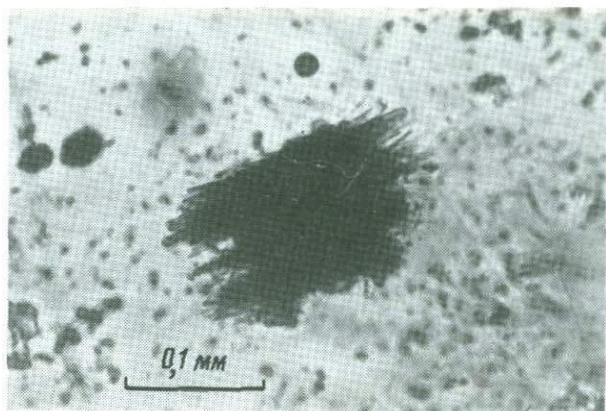


Р и с. 50. Передовая зона кол. 43/1, по составу отвечающая рибекитовому граниту; фото под бинокуляром

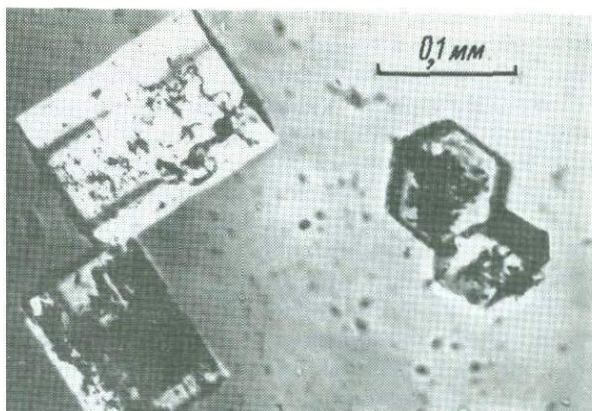
нитов происходит при отсутствии насыщения по кварцу (оп. 43/1,  $T = 500^\circ\text{C}$ ,  $P = 0,1$  кбар, 1,0 *m* NaF,  $t = 95$  ч) :



В тыловой зоне образуется рибекитовый альбитит: кварц выносится, *Ksp* полностью альбитизируется, а биотит замещается щелочным амфиболом типа рибекита-арфведсонита (рис. 49). Передовая зона колонки (3) по составу отвечает типичным рибекитовым гранитам. От исходного биотитового гранита (обр. Е-56) она отличается появлением зелено-черных короткостолбчатых кристаллов щелочного амфибола (до



растворение первичного биотита гранита щелочным амфиболом с прорастающих чешуй ориентированными иглами амфибола; фото в иммерсии коле



хорошо образованные кристаллы нефелина из тыловой зоны кол. 57/1 (0,5M NaOH); фото в иммерсии при одном никеле

(0,03 мм), имеющих хорошую огранку, яркий блеск, уплощенное поперечное сечение (рис. 50). Оптические свойства: сильный дисперсия от густого сине-зеленого по  $N_p$  до светлого желто-зеленого по  $N_o$ .  $\Delta = 0,005 - 0,010$ ,  $\rho = 3 - 8^\circ$  (до  $15^\circ$ ),  $-2V$  большой,  $r > v$ ,  $\Delta = 0,005 - 0,010$ , световое луч сильно колеблется — от 1,670 до 1,695. Специфические линии дифракции —  $\{110\}$  8,489(90);  $\{310\}$  3,160(100);  $\{151\}$  — соответствуют высокожелезистым щелочным амфиболам. При нагревании скопом наблюдается, как богатый Fe первичный биотит, замещаемый амфиболом, превращается в черную непрозрачную массу, которую призматические кристаллы амфибола, выходящие концами контура биотитовых чешуй (рис. 51).

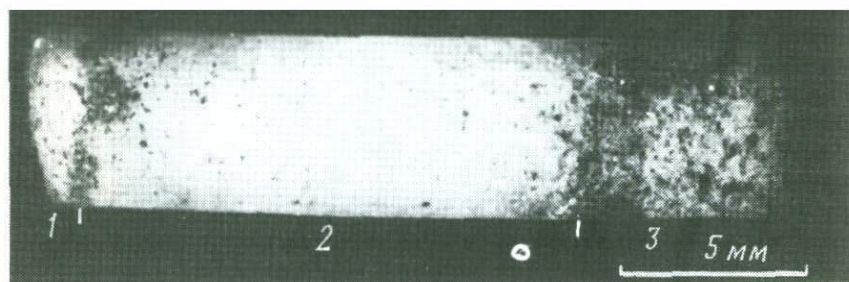


Рис. 53. Начальная часть кол. 70/1, полученной в результате воздействия раствора 1,0 *m* KF на биотитовый гранит; фото под биноклем

Зоны: 1 –  $Ksp + Fe-Bi$ , 2 –  $Ksp + Nar$ , 3 –  $Q + Ksp + Aam$

Повышение температуры способствует появлению вместо щелочного амфибола эгирина (см. табл. 22, оп. М-12/1). Образующаяся колонка по минеральному составу и режиму подвижности компонентов имеет много общего с кол. М-12/1, полученной в результате воздействия 1,0 *m* NaCl + 0,1 *m* NaOH. Обратим внимание, что десиликация, проявляющаяся в не насыщенных SiO<sub>2</sub> фторидных растворах, в отличие от ненасыщенных хлоридно-карбонатных и хлоридно-гидрооксидных растворов (см. табл. 22, оп. 41/2) не приводит к образованию в тыловых зонах фельдшпатоидов (кол. 43/1, 32/2 и др.). Конечным продуктом преобразования гранита оказывается рибекитовый или эгириновый альбитит, что объясняется меньшей  $a_{Na}$  в растворе NaF. Показательно, что повышение  $a_{Na}$  путем добавления NaOH к фторидному раствору при сохранении 1,0 *m* общей концентрации натрия вызывает образование в тыловой зоне нефелина вместо альбита (Таблица VI, № 14; рис. 52).

При насыщении фторидно-натриевых растворов кремнеземом интенсивность преобразования гранита уменьшается, в тыловой зоне сохраняется кварц, большую устойчивость сохраняет *Ksp*. Увеличение  $a_{SiO_2}$  способствует развитию эгирина (Таблица VI, № 12). Передовая зона колонки и в этом случае соответствует рибекитовому граниту.

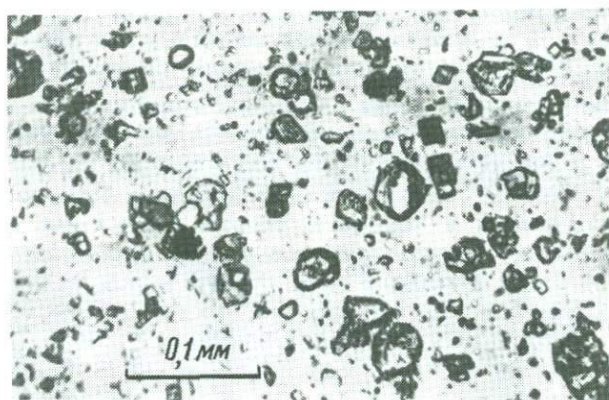
Калиевые фторидные растворы вызывают калишпатизацию гранитов (оп. 70/1,  $T = 500^{\circ}C$ ,  $P = 1,0$  кбар, 1,0 *m* KF,  $t = 96$  ч):

1	2	3	4
$Ksp + Fe-Bi$	$Ksp + Nar$	$Q + Ksp + Aam$	$Q + Ab + Ksp + Aam + (Bi)$
0	1,5	14	35
40 мм			

Фотография этой колонки под биноклем, захватывающая зоны (1), (2) и частично (3), приведена на рис. 53. Примечательно, что, хотя раствор был чисто калиевым, передовая зона (4) (рис. 54) по фазовому составу ничем не отличается от аналогичной зоны рибекитизированного гранита, полученной при воздействии раствора 1,0 *m* NaF в кол. 43/1. Однако в следующей зоне (3) образуется калишпатовый парагенезис  $Q + Ksp + Aam$



Р и с. 54. Образование зоны рибекитизированного гранита в передней части метасоматической колонки при воздействии калиевого фторидного раствора (оп. 70/1); фото в иммерсии при одном никеле

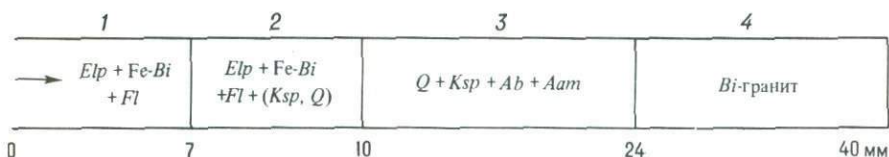


Р и с. 55. Парагенезис эпидасолит + тетраферрибиотит + флюорит в тыловой зоне кол. 58/1, полученной при воздействии на гранит раствора  $1,0 \text{ тКНФ}_2$

вместо альбитового  $Q + Ab + Aam$ . В зонах (2) и (1) калишпатизация усиливается, кварц выносится, щелочной амфибол становится неустойчивым. Вместо него в зоне (2) в парагенезисе с резко преобладающим  $Ksp$  присутствует нарсарсукит  $Na_2(Ti, Fe)Si_4O_{10}(O, OH, F)$  [52], а в зоне (1) – тетраферрибиотит. Нарсарсукит выделяется гнездообразно в виде скоплений желто-оранжевых короткопризматических кристаллов ( $0,1 \times 0,05$  мм). Тетраферрибиотит образует единичные мелкие псевдогексагональные темно-коричневые чешуйки, составляющие в зоне (1) менее 1%. Химический анализ № 14, обнаруживающий содержание 47,8 мас.% FeO (Таблица VI), хорошо пересчитывается на формулу с небольшим из-

бытком калия:  $K_{1,06}(Fe_{2,79}^{2+}Mg_{0,09}Mn_{0,06})_{2,94}(Fe_{0,76}^{3+}Al_{0,13}Si_{3,11})_{4,00} \times XO_{22,02}(OH, F)_{1,98}$ .

В экспериментах с растворами  $KHF_2$  в тыловых зонах колонок вместо полевых шпатов появляется эльпасолит  $K_2NaAlF_6$ , образующий хорошо ограниченные октаэдрические кристаллы, бесцветные, изотропные, с очень низким светопреломлением:  $n = 1,37-1,38$  (рис. 55). В парагенезисе с эльпасолитом присутствуют флюорит и тетраферрибиотит. В то же время в передовой зоне кол. 58/1 образуется обычный парагенезис кварца с альбитом, калиевым полевым шпатом и сине-зеленым щелочным амфиболом типа рибекита-арфведсонита:



### ЩЕЛОЧНОЙ НАТРИЕВЫЙ МЕТАСОМАТОЗ ГРАНОДИОРИТА

Результаты этой большой самостоятельной серии экспериментов подробно изложены в работе [57], поэтому, опуская детали, приведем основные итоги. На рис. 56 представлена экспериментальная диаграмма в координатах  $T - \lg(m_{NaCl}/m_{NaOH})$ , отражающая условия образования шести типов метасоматических колонок (поля 8-13), выделяющихся по парагенезисам тыловых зон, указанным в каждом поле. Цифры у точек отвечают номерам опытов в Таблицах VI и VII. На диаграмме для упрощения перед ними опущена буква "Д", маркирующая эту серию экспериментов. Рис. 56 является продолжением в щелочную область аналогичной диаграммы кислотного натриевого метасоматоза гранодиорита, приведенной в главе 2 (см. рис. 15), поэтому нумерация полей принята единая, поле 8 при этом частично перекрывается. Концентрация NaCl во всех опытах была одинаковой (1,0 м), необходимую величину отношения  $m_{NaCl}/m_{NaOH}$  задавали, изменяя концентрацию NaOH в пределах от 0 до 0,1 м. Значение  $pH_{исх}$  раствора при этом изменялось от 7 до 12,8. Все эксперименты проведены в герметичных титановых вкладышах объемом 150 см<sup>3</sup> и платиновых пробирках.

Граничные линии на рис. 56 соответствуют реакциям, приводящим к смене минеральных парагенезисов тыловых зон. Между полями 8 и 9, например, это реакция замещения актинолитовой роговой обманки Na-Ca щелочным амфиболом типа винчита или эденита. Установлено, что в растворе 1,0 м NaCl при  $T = 300$  и  $350$  °C (оп. Д-36 и Д-45) устойчива исходная роговая обманка, а при  $400$  и  $500$  °C (оп. Д-35 и Д-7) она обнаруживается по краям признаки замещения щелочным амфиболом. Ab, Chl и Zo сохраняют устойчивость в поле 9. Поле 10 соответствует наиболее щелочному парагенезису альбита с щелочным амфиболом и эгирином. При дальнейшем увеличении щелочности альбит замещается содалитом, а при более низких температурах — анальцимом. Граничные линии между полями 10-13 и 10-12 фиксируют положение этих равновесий на диаграмме. Появление фельдшпатоидов становится возможным благодаря низкой  $a_{SiO_2}$ , обу-

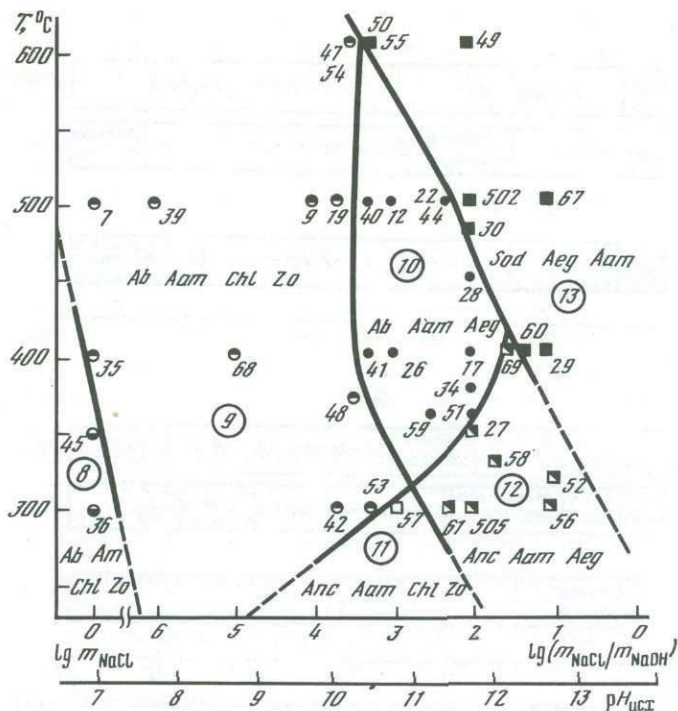


Рис. 56. Условия образования минеральных парагенезисов тыловых зон экспериментальных колонок щелочного натриевого метасоматоза гранодиорита в зависимости от температуры, состава и pH исходного раствора ( $P = 1,0$  кбар). Пояснения в тексте

словенной изначальной ненасыщенностью раствора кремнеземом. Отметим, что уменьшение концентрации NaCl с 1,0 до 0,1  $m$  приводит к образованию в условиях поля 13 нефелина вместо содалита (см. оп. Д-21).

В парагенезисах с фельдшпатоидами, соответствующих условиям максимальной щелочности, устойчивыми остаются щелочной амфибол типа глаукофан-кроссита (Таблица VII, № 62, 63) и эгирин. По сравнению с опытами по щелочному метасоматозу гранитов эгирин, образующийся по гранодиориту, отличается значительно более высоким содержанием геденбергитовой и диопсидовой составляющих (от 10 до 70 мол.%), что объясняется более высокой  $a_{\text{Ca}}$  в гранодиорите. Железистость эгиринов изменяется в широких пределах — от 50 до 93 ат. % Fe/(Fe + Mg), обнаруживая закономерное возрастание с увеличением щелочности растворов. Аналогичным образом изменяется натриевость: при воздействии растворов высокой щелочности в тыловых зонах образуются эгирины с содержанием 75–85% акмитовой молекулы, обладающие также высокой титанистостью. Максимальное содержание  $\text{TiO}_2$  (5,8–6,0 мас.%) установлено в эгиринах оп. 5 (Таблица VII, № 69), проведенного в чистом 0,1  $m$  NaOH ( $\text{pH}_{\text{исх}} = 12,85$ ):  $(\text{Na}_{0,85}\text{Ca}_{0,10})_{0,95}(\text{Fe}^{3+}_{0,46}\text{Fe}^{2+}_{0,26}\text{Mg}_{0,11}\text{Mn}_{0,02}\text{Ti}_{0,17})_{1,02} \times (\text{Si}_{2,02}\text{Al}_{0,01})_{2,03}\text{O}_{6,00}$ . Очевидно, при этих условиях Ti поступал в раст-



Строение колонок щелочного натриевого метасоматоза гранодиорита в пределах каждого из полей показано на рис. 57 для двух температур — 500 (а) и 300 °С (б), интенсивность метасоматического преобразования породы увеличивается с возрастанием щелочности раствора и температуры. Зональность кол. Д-67 и Д-12 (см. рис. 57, а) повторяет основные черты строения колонок, полученных в близких условиях по гранитам (см. рис. 47, 48), которые определяются общностью режима подвижности компонентов в щелочных растворах.

В табл. 23 приведены результаты химического анализа растворов после опытов по натриевому метасоматозу гранодиорита в кислых и щелочных условиях. В обоих случаях основу раствора составлял 1,0 *m* NaCl, к которому в оп. Д-66 добавляли 0,1 *m* HCl, а в оп. Д-67 — 0,1 *m* NaOH. Все остальные условия были идентичными. Результаты анализа растворов подтверждают резкое уменьшение выноса из породы Fe, Mg и Ca в щелочных условиях. Концентрации этих компонентов в щелочном растворе почти в 100 раз ниже, чем в кислом. Это хорошо согласуется с установленными с помощью сканирования на микрозонде закономерностями миграции вещества в колонках кислотного и щелочного метасоматоза. Концентрации Si, Ti, Al и K в обоих растворах отличаются несущественно, обращает на себя внимание крайне низкое содержание титана и алюминия.

#### ЩЕЛОЧНОЙ НАТРИЕВЫЙ МЕТАСОМАТОЗ ПОРОД ЖЕЛЕЗИСТО-КРЕМНИСТОЙ ФОРМАЦИИ

Натриевые (эгириновые, рибекитовые, альбитовые) метасоматиты широко распространены в железисто-кремнистых формациях докембрия во всем мире. При этом отчетливо проявляется их связь с глубинными разломами древней земной коры. Контролируясь этими разломами, протягивающимися на сотни километров, щелочной Na-метасоматоз накладывается на самые различные породы. В пределах Украинского щита нам приходилось наблюдать, как эгирин-рибекитовые метасоматиты, развивающиеся в продуктивных горизонтах гематит-магнетитовых кварцитов Северного Криворожья, переходят в сланцевые горизонты, а затем, выходя за пределы распространения пород железисто-кремнистой формации, накладываются на гранито-гнейсовый субстрат. В соседних районах Украинского щита щелочные метасоматиты образуются по древним порфирибластовым гранитам, гранитам рапакиви, гнейсам, мигматитам, наклады-

	Al	Fe	Mg	Ca	Na	K
He обн.		$1,3 \cdot 10^{-2}$	$4,0 \cdot 10^{-3}$	$8,2 \cdot 10^{-3}$	0,96	$2,0 \cdot 10^{-2}$
„		$1,2 \cdot 10^{-4}$	$1,0 \cdot 10^{-5}$	$1,0 \cdot 10^{-4}$	1,11	$1,5 \cdot 10^{-2}$

ваются на щелочноземельные сиениты, породы основного и другого состава. В зависимости от количественных соотношений Si, Al, Fe, Mg, Ca и K, варьирующих в перечисленных породах в широких пределах, возникают различные типы щелочных метасоматитов, общим для которых является существенный привнос натрия (реже K) с образованием щелочных амфиболов, щелочных пироксенов и альбита.

### Экспериментальный щелочной метасоматоз пород сланцевых горизонтов криворожской серии

Химический состав использовавшихся кварц-биотитовых сланцев (обр. Ж-270) и соответствующей им модельной смеси измельченного мономинерального кварца и биотита приведен в табл. 1. Все опыты проведены при  $T = 500^\circ\text{C}$ ,  $P = 1,0$  кбар, в щелочных растворах систем  $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}-\text{Na}_2\text{CO}_3$  и  $\text{H}_2\text{O}-\text{NaOH}-\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Концентрации солей и щелочи изменялись в небольших пределах (от 0,1 до 0,6 *m*), значения  $\text{pH}_{\text{исх}}$  составляли от 10,7 до 13,6 (Таблица VI, № 75–86). При этих условиях в отсутствие насыщения раствора по кремнезему кварц-биотитовые сланцы и смеси образуют одинаковые колонки щелочных метасоматитов с резко выраженным четырехчленным зональным строением [41]:

1	2	3	4
→ <i>Aeg + Aam</i>	<i>Can + Aeg + Aam</i>	<i>Ab + Ksp + Aeg + Aam</i>	<i>Q + Ksp + Aeg + Aam + (Bi, Chl)</i>

На фотографиях под бинокляром хорошо видно общее зональное строение колонок в целом и в более крупном масштабе — отдельные детали структуры на внешней цилиндрической поверхности столбика колонки, извлеченного из пробирки после опыта (см. фиг. 6 и 7). Хотя морфологически колонки, полученные в экспериментах с растворами  $\text{NaCl} + \text{Na}_2\text{CO}_3$  (см. фиг. 6) и  $\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{CO}_3$  (см. фиг. 7), несколько различаются, число зон и их фазовый состав в обоих случаях одинаковы и отвечают приведенной схеме. Серия фотографий минеральных парагенезисов всех четырех зон колонки под микроскопом в иммерсионных препаратах (см. фиг. 8–11) позволяет проследить последовательность изменения фазового состава породы по мере усиления степени ее метасоматического преобразования.

На фиг. 8 показана исходная смесь, состоящая из зерен кварца и чешуй биотита различной крупности (от 0,001 до 0,1 мм). В передовой зоне (1) процесс начинается с разложения чешуй биотита и замещения их по всей площади крайне тонкозернистым агрегатом  $\text{Ksp} + \text{Aam} + \text{Aeg}$ . В соответствии с итоговой реакцией, записанной в схематическом виде без коэффициентов:  $\text{Bi} + [\text{SiO}_2] + [\text{Na}^+] \rightarrow \text{Ksp} + \text{Aam} + \text{Aeg} + [\text{H}^+] + [\text{H}_2\text{O}]$ , процесс идет с расходом натрия, поступающего из внешнего раствора путем диффузии, и кремнезема, источником которого служит присутствующий на месте и частично растворяющийся кварц. Все компоненты биотита при этом полностью усваиваются новообразованным минеральным парагенезисом. При переходе к зоне (2) реликтовые чешуи биотита исчезают, а наряду с *Ksp* образуются такие же мелкие (0,01–0,02 мм) и хорошо ограниченные

таблитчатые кристаллики альбита (см. фиг. 9). С приближением к зоне (2) количество  $Ab$  постепенно возрастает, а  $Ksp$  — уменьшается.

Канкринитовая зона (2) выглядит в колонке наиболее эффектно (см. фиг. 6 и 7). Сильно вытянутые призматические кристаллы канкринита нередко достигают нескольких миллиметров в длину при ширине до 0,2–0,5 мм (см. фиг. 10). В верхней части зоны они более мелкие, а с глубиной укрупняются и слагают метельчатые, веерообразные пучки и радиально-лучистые сростания. На фиг. 7, б при большом увеличении видна удивительно резкая граница между зонами (2) и (3), левее которой полностью исчезают хорошо различимые в зоне (3) мелкие кристаллики полевых шпатов, а вместо них появляются крупные призмы канкринита, прорастающие тонкоигльчатую массу эгирина и щелочного амфибола, которая является общей для зон (3) и (2). На границе зон имеет место реакция  $Ab + Ksp + [Na^+] + [H_2O] + [CO_2] \rightarrow Can + [K^+] + [SiO_2^0]$ , сопровождающаяся дальнейшим связыванием в твердую фазу натрия и переходом в раствор калия и кремнезема. Инертный глинозем при этом полностью переходит из полевых шпатов в канкринит, а вполне подвижные K и Si выносятся.

На границе с тыловой зоной (1) глинозем становится подвижным, что приводит к исчезновению канкринита, все компоненты которого, по видимому, переходят в раствор — происходит реакция растворения канкринита. В условиях высокой щелочности в тыловой зоне колонки сохраняют инертность только Fe и Mg. Зона (1) сложена эгирином и щелочным амфиболом, количества которых определяются содержанием инертных магния и железа (см. фиг. 11). Таким образом, рассмотренная колонка экспериментальных щелочных метасоматитов может служить хорошим примером зональности, обусловленной дифференциальной подвижностью компонентов. Ряд подвижности отражает принципиальные особенности поведения петрогенных компонентов в условиях воздействия натриевых растворов высокой щелочности, сильно недосыщенных кремнеземом:  $H_2O, CO_2, O_2, Na, Si, K, Al | Mg, Fe$ . Необычна в нем высокая подвижность кремнезема и глинозема, особенно последнего, сохраняющего инертность почти при всех природных метасоматических процессах. Очевидно, такие условия, которые заданы экспериментом, отсутствуют в природе или, по крайней мере, встречаются нечасто. Тем не менее приведенный ряд подвижности можно рассматривать как предельный случай, к которому стремятся процессы щелочного метасоматоза.

На рис. 58 показано изменение содержания компонентов по зонам кол. 47/2. Сравнение со щелочным метасоматозом гранитов (см. рис. 48) обнаруживает принципиально общие черты процесса, несмотря на существенно иные количественные соотношения полученных окислов в гранитах и кварц-биотитовых сланцах. В обоих случаях значительные изменения содержания по зонам устанавливаются только для  $Na_2O, K_2O$  и  $SiO_2$ , а остальные компоненты сохраняются примерно в одинаковом количестве. Особенную устойчивость обнаруживают Fe, Mg, Ca и Ti. Различия в исходном химическом составе проявляются в переходе во вполне подвижное состояние Al в тыловой зоне кол. 47/2, что объясняется более низким содержанием  $Al_2O_3$  в кварц-биотитовых сланцах по сравнению с гранитом. Обратим внимание на распределение  $Na_2O$  в зонах кол. 47/2 (см. рис. 58): максимальное содержание натрия устанавливается не в самой тыловой

Таблица 24

Минеральный и химический состав (в мас.%) метасоматических зон экспериментальных колонок щелочного метасоматоза пород железисто-кремнистой формации ( $P = 1,0$  кбар)

№ опыта	Условия опыта	№ зоны	Мощность зоны, мм	Минеральный состав зоны
Метасоматоз кварц-биотитовых сланцев (смесь $Q + Bi = 1:2$ )				
47/2	$T = 500^\circ\text{C}$ , $0,1\text{ m NaCl} +$ $+ 0,1\text{ m Na}_2\text{CO}_3$ , $pH = 10,5/9,7$ , $t = 96\text{ ч}$	1	1,6	$Aeg + Aam$
		2	8,9	$Can + Aeg + Aam$
		3	13,6	$Ab + Ksp + Aeg + Aam$
		4	12,0	$Q + Ksp + Aeg + Aam + (Bi)$
		0	—	Исходная смесь, $\alpha = 45\%$
63/1	$T = 500^\circ\text{C}$ , $0,2\text{ m NaCl} +$ $+ 0,6\text{ m Na}_2\text{CO}_3$ , $pH = 11,3/10,1$ , $t = 485\text{ ч}$	1	6,0	$Aeg + Aam$
		2	27,0	$Can + Aeg + Aam$
		3	7,0	$Ab + Ksp + Aeg + Aam$
Метасоматоз гематит-магнетитовых кварцитов (обр. E-1)				
E-14	$T = 500^\circ\text{C}$ , $0,5\text{ m NaCl} +$ $+ 0,05\text{ m NaHCO}_3$ , $pH = 8,26$ , $t = 720\text{ ч}$	1	21,0	$Aeg + Mt + (Ab)$
		2	28,5	$Q + Mt + Hm (Aeg, Ab)$
		0	—	$Hm-Mt$ кварцит, $\alpha = 25\%$

зоне (1), наиболее близкой к его источнику, а в следующей зоне (2), где сохраняется больше  $Al_2O_3$ . Это наглядный пример зависимости содержания вполне подвижного компонента от массы инертного компонента.

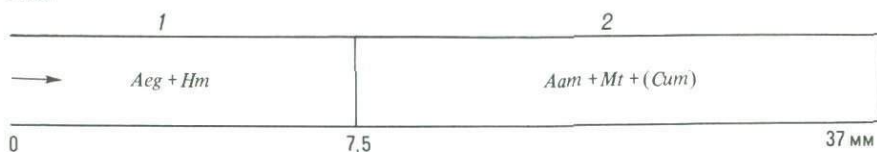
При увеличении продолжительности опыта зоны колонки увеличиваются по мощности, но сохраняют свою последовательность, фазовый и химический состав. Это может быть проиллюстрировано сопоставлением валового состава зон кол. 47/2 ( $t = 96\text{ ч}$ ) и 63/1 ( $t = 485\text{ ч}$ ) (табл. 24).

Химический состав минералов колонок щелочного метасоматоза кварц-биотитовых сланцев (Таблица VII, № 71–87) очень близок к составу минералов, образующихся при щелочном метасоматозе гранитов. К сожалению, из-за малых размеров кристаллов не удалось проанализировать на микрозонде щелочной амфибол. По рентгеновским данным и оптическим свойствам он близок к родуситу (Mg-рибекиту). Амфибол обладает отчетливым плеохроизмом: по  $Np$  — сине-зеленый, по  $Ng$  — светлый коричнево-желтый,  $Np > Ng$ , оптический знак и удлинение отрицательные, двупреломление низкое (0,004–0,006), светопреломление изменяется от  $n_{cp} = 1,665–1,675$  в полевошпатовой зоне до 1,680–1,690 в эгирин-амфиболовой. Судя по довольно высокой железистости эгирина (Таблица VII, № 72,75) по сравнению с валовой железистостью зон (см. табл. 24), амфибол должен содержать довольно много магния. Это подтверждается и результатами локального анализа совместных агрегатов  $Aeg + Aam$  (Таблица VII, № 77, 79).

Несколько экспериментов проведено по щелочному метасоматозу куммингтонитовых сланцев, имеющих высокожелезистый состав (в мас.%):  $SiO_2 - 48,0$ ;  $TiO_2$  — не ан.;  $Al_2O_3 - 3,33$ ;  $FeO - 39,50$ ;  $MgO - 6,45$ ;  $CaO - 1,00$ ;  $Na_2O - 0,07$ ;  $K_2O - 0,55$ ; сумма — 98,90. Исходный сланец сложен чистым, практически мономинеральным куммингтонитом:

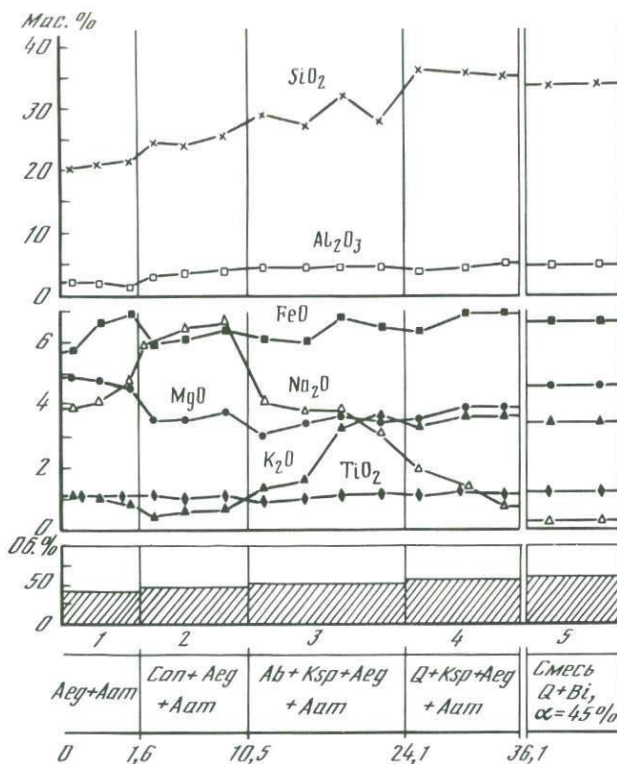
SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	Сумма
Метасоматоз кварц-биотитовых сланцев (смесь Q + Bi = 1:2)								
21,3	1,1	1,6	6,5	4,6	0,1	0,1	0,9	40,2
24,4	1,1	3,2	6,1	3,7	0,1	6,0	0,6	45,2
28,0	1,1	4,2	6,5	3,4	0,1	3,8	2,4	49,5
32,2	1,2	4,6	6,9	3,9	0,1	1,3	3,5	53,7
32,9	1,2	4,7	6,6	4,6	0,1	0,2	3,4	53,7
20,1	0,9	0,7	5,4	3,8	0,1	4,4	0,2	35,6
24,0	1,0	4,8	5,7	3,6	0,1	6,4	0,5	46,1
30,6	1,2	4,4	6,7	3,6	0,1	3,8	2,9	53,3
Метасоматоз гематит-магнетитовых кварцитов (обр. E-1)								
21,0	0,3	2,1	41,6	0,1	0,3	5,5	0,0	70,9
27,8	0,2	0,3	39,2	0,1	0,1	0,6	0,0	68,3
31,4	0,2	0,4	39,6	0,2	0,2	0,3	0,0	72,3

$Fe/(Fe + Mg) = 77,5$  ат.%,  $n_g = 1,697$ ,  $n_p = 1,664$ ;  $\Delta = 0,033$ ;  $-2V = 84^\circ$ ,  $Ng/Lc = 9^\circ$ . В результате щелочного метасоматоза под действием раствора  $0,2 m NaCl + 0,6 m Na_2CO_3 + 0,01 m H_2O_2$  при  $T = 500^\circ C$ ,  $P = 1,0$  кбар,  $t = 136$  ч (оп. 22/1) образовалась колонка из двух резко разграниченных зон:



(см. также фиг. 12). В самой тыловой части наблюдалось полное растворение породы на глубину 2–3 мм. На фиг. 13–15 показаны последовательные стадии преобразования исходного куммингтонитового сланца в эгириновый метасоматит в условиях высокой щелочности и повышенной активности кислорода, создававшейся введением в раствор  $0,01 m$  перекиси водорода. В зоне (2) по куммингтониту псевдоморфно развивается щелочной амфибол типа рибекит-родусита, который в дальней части зоны частично замещает куммингтонит с торцов кристаллов, проникая по спайности (см. фиг. 13). На промежуточной стадии между *Aam* и *Cum* образуется кайма Na-куммингтонита, сохраняющего положительное удлинение, но приобретающего слабый плеохроизм в зеленых тонах и пониженное дву-преломление:  $n_g = 1,695$ ,  $n_p = 1,684$ ,  $\Delta = 0,011$ . С приближением к зоне (1) кристаллы куммингтонита полностью замещаются сине-зеленым щелочным амфиболом и выделяющимся параллельно пылевидным магнетитом, который остается на месте, засоряя кристаллы *Aam* (см. фиг. 14).

Тыловая зона (1) имеет более светлую окраску благодаря отсутствию

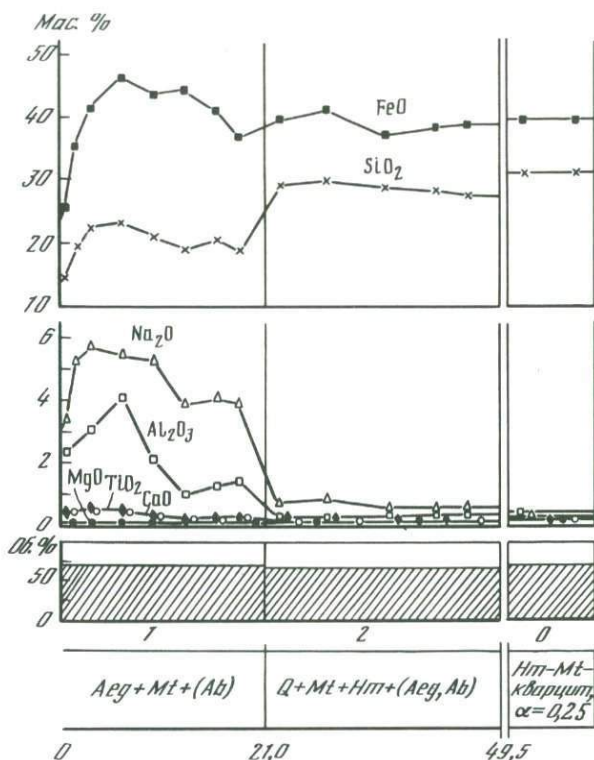


Р и с. 58. Изменение химического состава по зонам колонки щелочного натриевого метасоматоза кварц-биотитовой смеси (оп. 47/2,  $T = 500^{\circ}\text{C}$ ,  $P = 1,0$  кбар,  $0,1\text{ m NaCl} + 0,1\text{ m Na}_2\text{CO}_3$ ,  $t = 96\text{ ч}$ )

магнетита. Зона сложена мелкими светлыми кристалликами эгирина и небольшим количеством гематита. В ней также сохраняются реликты щелочного амфибола, обрастающие по краям каймой эгирина (см. фиг. 15). Очень характерны резкие ступенчатые границы между *Aeg* и *Aam* в пределах одного кристалла и призматический рост эгирина по удлинению щелочного амфибола с хорошей пирамидальной огранкой призм эгирина на концах. Кол. 22/1 являет пример так называемой дополнительной зональности [32], образующейся без изменения режима подвижности компонентов (в обеих зонах инертны Fe и Si). При щелочном метасоматозе куммингтонита избыточное инертное железо не выносятся, а выделяется в самостоятельную фазу, вид которой (*Hm* или *Mt*) зависит от величины химического потенциала вполне подвижного кислорода.

### Щелочной метасоматоз железистых кварцитов

В этих экспериментах, проведенных совместно с сотрудниками КГРИ В.Д. Евтеховым и О.К. Валеевым [27], использовали образцы гематит-магнетитовых, магнетитовых, куммингтонит-магнетитовых и магнетит-кумингтонитовых кварцитов, измельченные и прокипяченные в HCl



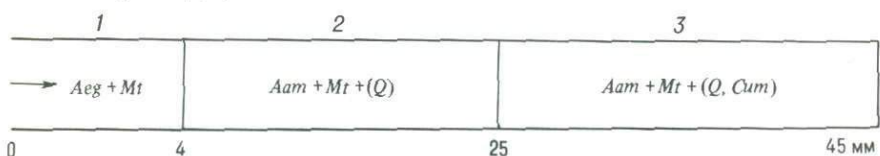
Р и с. 59. Распределение породообразующих компонентов в зонах колонки щелочного натриевого метасоматоза гематит-магнетитового кварцита (оп. Е-14,  $T = 500^{\circ}\text{C}$ ,  $P = 1,0$  кбар,  $0,5\text{ m NaCl} + 0,05\text{ m NaHCO}_3$ ,  $t = 720$  ч)

для удаления примесей карбонатов. Вся серия опытов выполнена в титановых вкладышах при  $T = 500^{\circ}\text{C}$ ,  $P = 1,0$  кбар и в воздействии раствора  $0,5\text{ m NaCl} + 0,05\text{ m NaHCO}_3$  (Таблица VI, № 87–91). На рис. 59 приведено строение колонки, образовавшейся по гематит-магнетитовому кварциту (оп. Е-14, валовой химический состав зон см. в табл. 23). По существу, в колонке образовалась одна мощная зона эгиринизации (1), распространяющаяся до глубины 21 мм и имеющая довольно резкий контакт с почти неизменным гематит-магнетитовым кварцитом (2). Состав эгиринита соответствует почти чистому акмиту (Таблица VII, № 82 и 87). Кроме эгиринита, в зоне присутствуют устойчивый магнетит и примесь альбита. Характер распределения глинозема определенно указывает на внешний источник, происхождение которого осталось невыясненным. Если исключить из рассмотрения альбит, то процесс щелочного метасоматоза химически характеризуется привнесением в зону (1) натрия и выносом из нее кремнезема при сохранении массы железа. Кремнезем, несмотря на частичный вынос из зоны (1), ведет себя в ней как инертный компонент, связывающий по стехиометрии необходимое для его массы количество Na и Fe в эгирин. Избыточное инертное железо остается в виде магнетита. Ряд подвижности имеет вид:  $\text{Na}, \text{O}_2, | \text{Si}, \text{Fe}$ .

При диффузионном метасоматозе магнетитовых и куммингтонитовых кварцитов вместо одной эгириновой метасоматической зоны возникали две: тыловая  $Aeg + Mt$  и передовая  $Q + Mt + Aam$ . Щелочной амфибол представлен рибекитом. В колонке по магнетитовым кварцитам его образует немного (оп. ЕД-2):



В то же время при метасоматозе богатых двухвалентным железом магнетит-куммингтонитовых (грюнеритовых) кварцитов, наоборот, тыловая эгириновая зона сильно редуцирована, имеет малую мощность, а парагенезис  $Aam + Mt + (Q)$  интенсивно развивается почти на всем протяжении колонки (оп. ЕД-4):

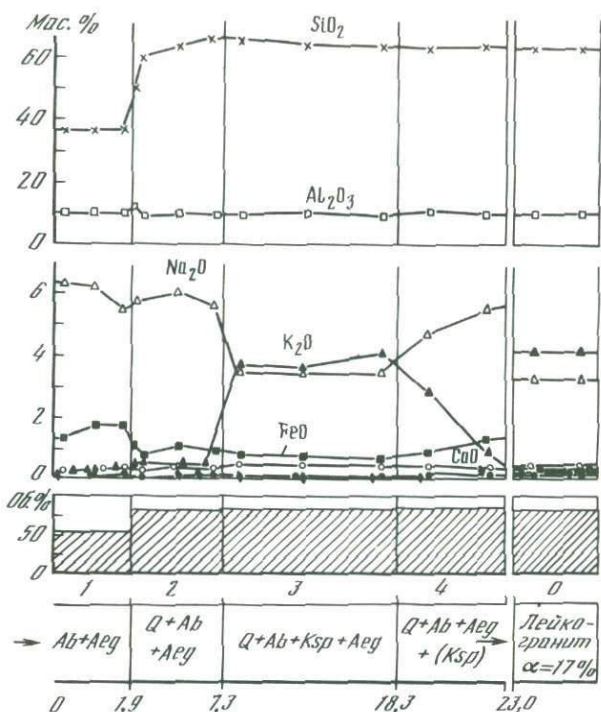


Таким образом, устанавливаются отчетливые различия в характере проявления щелочного метасоматоза в железисто-кремнистых породах Кривого Рога, имеющих близкий компонентный состав, но отличающихся по количественному соотношению окисного и закисного железа. Как показывают результаты экспериментов ЕД-1—ЕД-4, проведенных в совершенно одинаковых условиях, но с разными породами, такая зависимость объясняется существенно различной фугитивностью кислорода, локально буферизирующейся в поровом растворе колонки исходным составом породы.

#### МОДЕЛИРОВАНИЕ ИНФИЛЬТРАЦИОННОГО ЩЕЛОЧНОГО МЕТАСОМАТОЗА

В качестве примера для сопоставления с экспериментальным диффузионным метасоматозом рассмотрим строение двух инфильтрационных колонок щелочного метасоматоза гранитов и гематит-магнетитовых кварцитов. Фазовый и валовой химический состав метасоматических зон этих колонок приведен в табл. 25, где также указаны условия экспериментов.

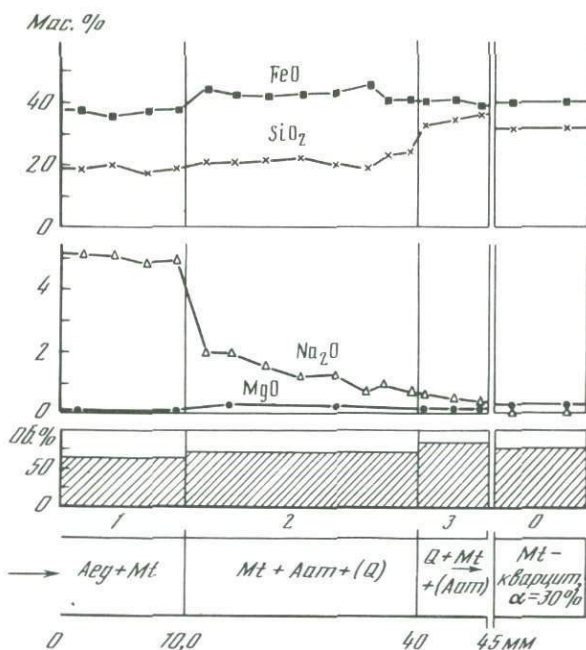
Кол. И-12, полученная в результате фильтрации раствора  $1,0 \text{ m NaCl} + 10^{-3} \text{ m NaOH}$  через уплотненный под прессом тонкозернистый порошок лейкократового акчатауского гранита (рис. 60), обнаруживает много общих особенностей строения с диффузионной кол. М-12/1 (см. рис. 47). В обоих случаях взаимодействие гранитов с щелочным натриевым раствором приводит к альбитизации полевых шпатов и развитию эгирина по исходному биотиту и магнетиту. Вынос кварца из тыловой зоны инфильтрационной колонки объясняется ненасыщенностью исходного раствора кремнеземом. После прохождения зоны (1) фильтрующийся раствор насыщается по кварцу, и минеральные парагенезисы зон (2) и (3) инфильтрацион-



Р и с. 60. Инфильтрационная колонка щелочного натриевого метасоматоза лейкократового гранита (оп. И-12,  $T = 500^\circ\text{C}$ ,  $P = 0,8$  кбар,  $1,0\text{ м NaCl} + 10^{-3}\text{ м NaOH}$ ,  $V = 0,25\text{ см}^3/\text{ч}$ ,  $t = 84\text{ ч}$ )

ной и диффузионной колонок становятся идентичными. Сопоставление мощностей зон оказывается в пользу диффузионной колонки, развивающейся более длительное время (336 ч при воздействии раствора значительно более высокой щелочности ( $0,1\text{ м NaOH}$  по сравнению с  $0,001\text{ м NaOH}$  при фильтрации). Однако это различие почти не сказывается на качественной картине. Распределение петрогенных компонентов в зонах также удивительно близко для обеих колонок и типично для щелочного Na-метасоматоза в целом. Здесь мы наблюдаем ту же высокую инертность Fe, Ca, Al, подвижность Na, K и отчасти Si.

При сравнении кривых распределения обнаруживается заметно более высокая контрастность границ зон в инфильтрационной колонке: растворение на границе зон (1)/(2) и замещение калиевого полевого шпата альбитом на границе зон (2)/(3) происходит в очень узком пространственном интервале, фиксирующемся крутыми ступенчатыми изломами концентрационных кривых  $\text{SiO}_2$  и  $\text{K}_2\text{O}$ . Это, несомненно, свидетельствует о том, что заданная скорость фильтрации  $0,25\text{ см}^3/\text{ч}$  обеспечивает достижение локального химического равновесия между породой и поровым раствором, а также доказывает, что при фильтрации с малой скоростью замещение реликтовых зерен происходит более быстро и полно, чем при диффузионном механизме транспорта компонентов.



Р и с. 61. Инфильтрационный щелочной натриевый метасоматоз магнетитового кварцита (оп. ЕИ-1,  $T = 500^{\circ}\text{C}$ ,  $P = 1,0$  кбар,  $0,5\text{ m NaCl} + 0,05\text{ m NaHCO}_3$ ,  $V = 1,5\text{ см}^3/\text{ч}$ ,  $t = 48\text{ ч}$ )

Любопытный пример сочетания фильтрации и диффузии представляет передовая зона (4) кол. И-12, расположенная на выходе раствора из колонки (см. рис. 60). В пределах этой зоны устанавливается диффузионный вынос  $\text{K}_2\text{O}$  через выходное отверстие трубки, компенсирующийся фиксацией эквивалентного количества  $\text{Na}_2\text{O}$ , привносимого раствором. Это очень выразительный пример вполне подвижного поведения натрия.

Т а б л и ц а 25

Минеральный и химический состав (в мас. %) метасоматических зон экспериментальных колонок инфильтрационного щелочного метасоматоза

№ опыта	Условия опыта	№ зоны	Мощность зоны, мм	Минеральный состав зоны
И-12	$T = 500^{\circ}\text{C}$ , $P = 0,8$ кбар, $1,0\text{ m NaCl} +$ $+ 10^{-3}\text{ m NaOH}$ , $\text{pH} = 10,3$ , $V =$ $0,25\text{ см}^3/\text{ч}$ , $t = 84\text{ ч}$	1	1,9	$Ab + Aeg$
		2	5,4	$Q + Ab + Aeg$
		3	11,0	$Q + Ab + Ksp + Aeg$
		4	4,6	$Q + Ab + Aeg + (Ksp)$
		0	—	Лейкогранит, $\alpha = 17\%$
ЕИ-1	$T = 500^{\circ}\text{C}$ , $P = 1,0$ кбар, $0,5\text{ m NaCl} +$ $+ 0,05\text{ m NaHCO}_3$ , $\text{pH} = 8,26$ , $V = 1,5\text{ см}^3/\text{ч}$ , $t = 48\text{ ч}$	1	10,0	$Mt + Aeg$
		2	30,0	$(Q) + Mt + Aam$
		3	5,0	$Q + Mt + (Aam)$
		0	—	$Mt$ -кварцит, $\alpha = 30\%$

Инфильтрационная колонка щелочного натриевого метасоматоза магнетитового кварцита (рис. 61, см. табл. 25) включает три зоны: тыловую эгирин-магнетитовую (1), среднюю магнетит-рибекитовую (2) и передовую кварц-магнетитовую (3) с небольшой примесью щелочного амфибола (рибекита). По фазовому составу колонка подобна диффузионной кол. ЕД-2, схема которой приведена выше. Однако анализ распределения вещества обнаруживает одно отличие, которое, как предсказывал Д.С. Коржинский [77, 80], должно быть очень характерно для инфильтрационного метасоматоза. Имеется в виду явление "обогащения перемещенным инертным компонентом". В кол. ЕИ-1 вынос компонентов из тыловых зон и переотложение в передовых зонах с некоторым превышением исходного содержания устанавливаются как для кремнезема (накопление в зоне (3)), так и для железа (накопление в зоне (2)). Содержание  $\text{SiO}_2$  в зоне (3) превышает исходное на 4,2 мас.%, а  $\text{FeO}$  в зоне (2) — на 2,7 мас.% (см. табл. 25). Оба компонента (Si и Fe) являются в пределах всей колонки инертными, но Si обнаруживает большую способность к миграции в условиях эксперимента, чем железо, что устанавливается не только по более интенсивному его выносу из колонки (см. табл. 25), но и по смещению области переотложения дальше по ходу фильтрации раствора по сравнению с железом (зоны (3) и (2)).

**РАСЧЕТ СОСТАВА РАСТВОРА  
И МИНЕРАЛЬНЫХ РАВНОВЕСИЙ  
В УСЛОВИЯХ ЭКСПЕРИМЕНТОВ  
ПО НАТРИЕВОМУ МЕТАСОМАТОЗУ ГРАНОДИОРИТА**

При термодинамических расчетах активностей частиц и рН растворов в опытах по натриевому метасоматозу гранодиорита можно ограничиться исходным составом использовавшегося раствора в системе  $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}-\text{HCl}-(\text{NaOH})$ . Указанная система включает условия как для щелочного метасоматоза, рассмотренного в настоящей главе, так и кислотного натриевого метасоматоза гранодиорита, результаты моделирования которого изложены в главе 2 (см. рис. 15 и 56). Термодинамические данные заим-

$\text{SiO}_2$	$\text{TiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{FeO}$	$\text{MgO}$	$\text{CaO}$	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{K}_2\text{O}$	Сумма
36,0	0,15	10,0	1,8	0,05	0,3	5,8	0,3	51,40
63,7	0,06	10,4	1,0	0,0	0,5	5,6	0,6	81,50
64,5	0,03	10,1	0,7	0,05	0,5	3,3	3,8	82,98
63,9	0,05	10,8	1,2	0,1	0,4	5,0	2,0	83,45
63,8	0,25	10,4	0,3	0,08	0,4	3,15	4,12	82,5
18,8	0,0	0,0	37,4	0,1	0,0	4,9	0,0	61,2
22,1	0,0	0,0	42,6	0,2	0,0	1,4	0,0	66,3
35,8	0,0	0,0	40,7	0,1	0,0	0,4	0,0	77,0
31,6	0,0	0,0	39,9	0,3	0,0	0,0	0,0	71,8

ствованы из работ [184, 185, 210, 214]. Более подробные сведения об особенностях методики пересчета экспериментальных диаграмм, построенных в концентрационных координатах  $\lg(m_{\text{NaCl}}/m_{\text{NaOH}})$  или  $\lg(m_{\text{NaCl}}/m_{\text{HCl}})$ , в координаты активности частиц раствора и рН при  $P$ - $T$  параметрах экспериментов изложены в работе [57].

На рис. 62 и 63 представлены пересчитанные диаграммы в координатах  $T$ - $\text{pH}_{T,P}$  и  $T$ - $\lg(a_{\text{Na}^+}/a_{\text{H}^+})$ , которые охватывают условия экспериментов от крайне кислых до крайне щелочных. Из-за неодинакового изменения констант диссоциации NaCl, HCl и NaOH с температурой оси абсцисс диаграмм на рис. 62 и 63 не могут быть совмещены подобно тому, как это было сделано для состава раствора и рН на рис. 15 и 56.

Сопоставление рис. 62 и 63 с рис. 15 и 56 обнаруживает существенную трансформацию топологии диаграммы, выражающуюся прежде всего в сужении расчетного диапазона рН при  $T$ - $P$  параметрах экспериментов по сравнению с диапазоном изменения рН исходного раствора, измеренного при комнатных условиях. Максимальное сокращение испытали поля центральной части диаграммы (поля 8, 9). Область развития альбитовых метасоматитов оказалась ограниченной интервалом  $\text{pH}_{T,P}$  от 4,6 до 8,5, тогда как по данным измерения при нормальных условиях этот интервал составлял от 2,6 до 12,3, что, конечно, маловероятно в природной обстановке. Важная граница между полями 8 и 9, разделяющая кислотные и щелочные метасоматиты, несколько сместилась в щелочную область и приобрела положение, параллельное линии нейтрального значения  $\text{pH}_{T,P}$  ( $a_{\text{H}^+} = a_{\text{OH}^-}$ ).

Граничные линии на рис. 15, 56, 62 и 63 отражают равновесные соотношения между минеральными ассоциациями соседних полей, однако не являются моновариантными линиями, поскольку их положение зависит и от других неучтенных параметров, в первую очередь таких, как активность кремнезема, глинозема, а для темноцветных минералов также железа, магния, кислорода и др. Таким образом, полученные графики характеризуют некое сечение многомерной объемной диаграммы, координаты которого по остальным параметрам хотя и не известны, но тем не менее также заданы условиями эксперимента, поскольку являются функциями температуры, давления, состава породы, раствора, условий их взаимодействия и пр.

Центральное место на рис. 62 и 63 занимает область  $Ab$ -содержащих парагенезисов (поля 7-10). Это важная область характеризует условия альбитизации — процесса, очень широко распространенного в природе. Относительная редкость метасоматитов, расположенных на диаграмме как левее этой области (поля 1-6), так и правее ее (поля 11-13), указывает на редкость создания соответствующих условий в геологической обстановке.

В табл. 26 приведены результаты расчета  $\text{pH}_{T,P}$  и концентрации частиц водного раствора в системе  $\text{H}_2\text{O}$ -NaCl-HCl-(NaOH) при  $T$ - $P$  условиях экспериментов для границ поля  $Ab$ -содержащих метасоматитов со стороны более кислых и более щелочных условий.

Для сопоставления полученных экспериментальных данных по условиям образования минеральных парагенезисов тьловых зон диффузионных ко-

Таблица 26

Результаты расчета концентрации частиц и pH раствора при  $T$ - $P$  условиях экспериментов для границ области развития альбитовых метасоматитов ( $\Sigma \text{NaCl} = 1,0 m$ ,  $P = 1,0$  кбар)

Границы области альбитовых метасоматитов	$T, ^\circ\text{C}$	-lg m							pH
		$\text{Na}^+$	$\text{Cl}^-$	$\text{H}^+$	$\text{OH}^-$	$\text{NaCl}^0$	$\text{HCl}^0$	$\text{NaOH}^0$	
С парагонитовыми метасоматитами (поле б)	300	0,029	0,029	4,353	5,460	1,193	4,269	5,775	4,70
	350	0,064	0,064	4,224	5,538	0,866	3,668	5,638	4,61
	400	0,137	0,137	4,232	5,646	0,567	3,262	5,475	4,68
	450	0,281	0,281	4,345	5,818	0,321	2,955	5,457	4,86
	500	0,523	0,522	3,438	6,186	0,155	2,646	5,670	5,04
С анальцитомовыми и содалитовыми метасоматитами (поля 11-13)	300	0,029	0,029	6,487	3,326	1,193	6,403	3,642	6,83
	350	0,062	0,061	7,387	2,375	0,864	6,870	2,434	7,78
	400	0,133	0,139	7,883	1,994	0,563	7,534	1,820	8,33
	450	0,280	0,282	7,704	2,458	0,320	6,315	2,096	8,22
	500	0,521	0,523	7,764	2,885	0,155	5,947	2,367	8,34
	600	1,420	1,420	7,991	4,470	0,017	5,250	3,326	8,46

лонок натриевого метасоматоза гранодиорита с условиями стабильности минералов на диаграммах минеральных равновесий были выполнены расчеты в упрощенной системе  $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}-\text{HCl}-(\text{NaOH})$ , характеризующей лейкократовую часть более сложной общей системы гранодиорит- $\text{Na}$ -содержащей водный раствор. Обращение к указанной системе, исключаяющей темноцветные минералы, основано на том, что равновесия в лейкократовой подсистеме  $\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Na}_2\text{O}$ -хлоридный водный раствор определяют многие принципиальные закономерности смены минеральных парагенезисов в колонках при экспериментальном метасоматозе.

Рассмотрим равновесия с участием минеральных фаз *And*, *Prl*, *Kf*, *Pg*, *Ab*, *Anc*, *Sod*, *Ne*, *Q*, *Dsp*, *Cor*. Именно этими минералами, за исключением четырех последних, сложено от 70 до 100% объема тьловых зон экспериментальных колонок. При  $P_{\text{H}_2\text{O}} = 1,0$  кбари и  $\Sigma \text{NaCl} = 1,0 m$  фазовые соотношения в системе определяются  $P$ ,  $\mu_{\text{H}^+}$ ,  $\mu_{\text{Na}^+}$ ,  $\mu_{\text{SiO}_2^0}$  и  $\mu_{\text{Al}(\text{OH})_3^0}$  в водном растворе. Нейтральные формы частиц Si и Al выбраны для удовлетворения как щелочным, так и кислым условиям. Число переменных может быть сокращено до 4 за счет введения приведенной координаты  $\mu_{\text{Na}^+} - \mu_{\text{H}^+}$ , удобной для последующего сопоставления с экспериментальными диаграммами благодаря подобию. В расчетах использованы термодинамические данные из работ [184, 185]. Свободная энергия образования содалита была определена по его равновесию с нефелином, экспериментально изученному в работах [63, 257]. Процедура расчета изложена в [57].

На рис. 64 представлена расчетная фазовая диаграмма системы в координатах  $T-\lg(a_{\text{Na}^+}/a_{\text{H}^+})$ , которая внешне имеет малое сходство с экспериментальной диаграммой, построенной в тех же координатах (см. рис. 63). Однако здесь нет противоречия, поскольку кривые на рис. 64 представляют линии моновариантных равновесий, тогда как кривые на рис. 63 отвечают проекции некоторого частного сечения четырехмерной диаграммы на плоскость  $T-\lg(a_{\text{Na}^+}/a_{\text{H}^+})$  при значениях  $a_{\text{SiO}_2^0}$  и  $a_{\text{Al}(\text{OH})_3^0}$ , определяющихся

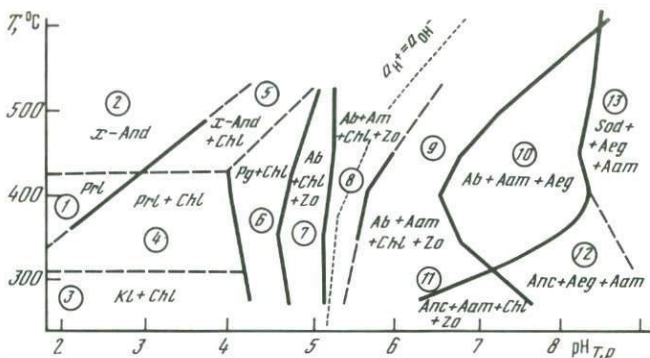


Рис. 62. Диаграмма условий образования минеральных парагенезисов тыловых зон колоннок натриевого метасоматоза в координатах  $T$ – $\text{pH}_{T,p}$ , полученная путем пересчета экспериментальных данных (см. рис. 15 и 56). Точечной линией показано смещение нейтрального значения  $\text{pH}_{T,p}$  с температурой ( $P_{\text{H}_2\text{O}} = 1,0$  кбар,  $m \text{NaCl} = 1,0 m$ )

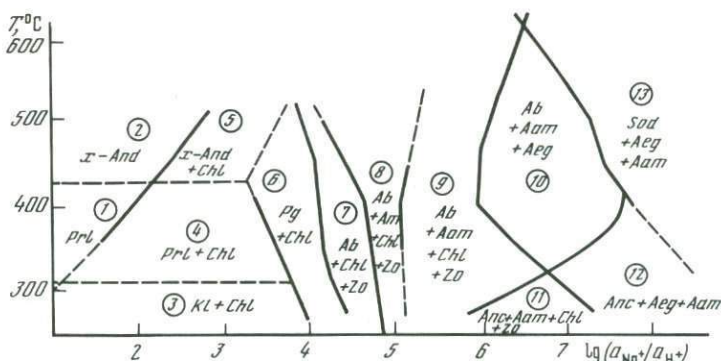


Рис. 63. Диаграмма условий образования минеральных парагенезисов тыловых зон колоннок натриевого метасоматоза в координатах  $T$ – $\lg(a_{\text{Na}^+}/a_{\text{H}^+})$ , полученная путем пересчета экспериментальных диаграмм (см. рис. 15 и 56) ( $P_{\text{H}_2\text{O}} = 1,0$  кбар,  $m \text{NaCl} = 1,0 m$ )

условиями экспериментов. Поскольку моновариантные линии ограничивают максимально широкую (разрешенную) область стабильного существования данной фазы, поля минералов на рис. 63 не должны выходить за ее пределы, но могут ограничиваться более узкой областью в зависимости от  $a_{\text{SiO}_2}$  и  $a_{\text{Al}(\text{OH})_3}$  при рассматриваемых условиях.

Этому требованию с удовлетворительной точностью отвечают *x-And*, *Kl*, *Pg*, *Ab*, *Anc*, *Sod*. Возможные причины образования *PrL* при  $T$  выше равновесной обсуждены в главе 2. Равновесия аналцита подробно рассмотрены ранее [57]. Заметим только, что встречающиеся в литературе данные о температурной устойчивости аналцита до 525–550 °C при  $P = 1,0$  кбар [63, 155, 187, 201, 205] объясняются отклонением в этих случаях аналцита от стехиометрии в сторону обогащения нефелиновым минералом. Наши аналциты, как и большинство природных, соответствуют

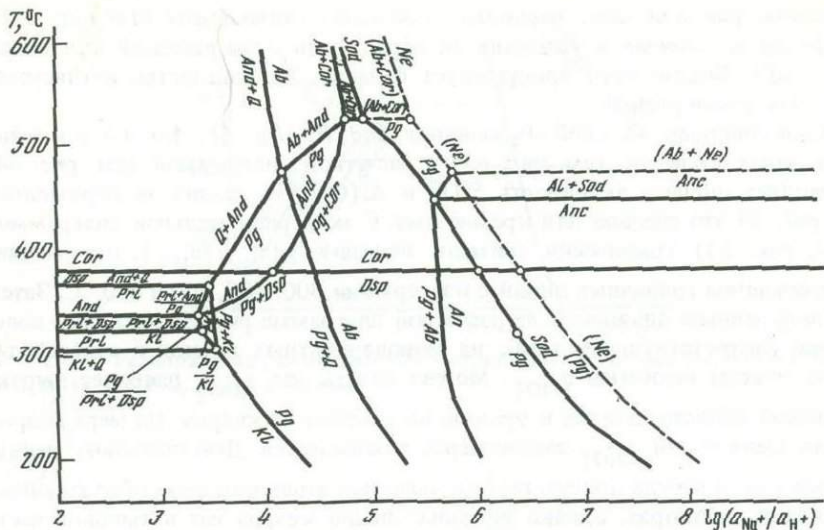


Рис. 64. Расчетная диаграмма минеральных равновесий в системе  $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}-\text{HCl}-(\text{NaOH})$  при  $P_{\text{H}_2\text{O}} = 1$  кбар и  $\Sigma \text{NaCl} = 1,0 m$ . Пунктирные линии – равновесия с участием нефелина, реализующиеся при более низкой концентрации  $\text{NaCl}$

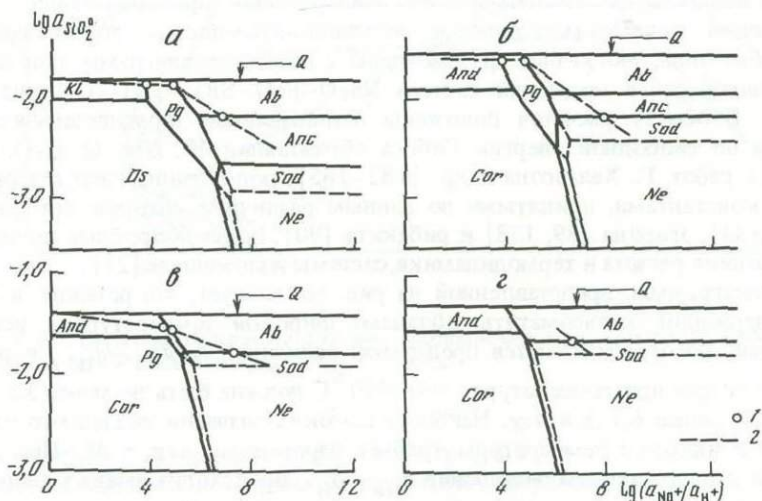


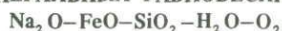
Рис. 65. Расчетная диаграмма фазовых соотношений в системе  $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}-\text{HCl}-(\text{NaOH})$  в координатах  $\lg a_{\text{SiO}_2}^0 - \lg(a_{\text{Na}^+}/a_{\text{H}^+})$  при  $P_{\text{H}_2\text{O}} = 1,0$  кбар для  $T = 300$  (а), 400 (б), 500 (в) и 600 °C (г)

1 – положение граничных линий экспериментальной диаграммы (см. рис. 63);  
 2 – путь изменения равновесного значения  $\lg a_{\text{SiO}_2}^0$  в тыловых зонах экспериментальных колонок в соответствии с положением границ полей на изотермических сечениях диаграммы рис. 63

стехиометрии или даже несколько обеднены глиноземом (Таблица VII). Нефелин неустойчив в условиях экспериментов из-за высокой концентрации NaCl. Вместо него присутствует содалит. Это полностью согласуется с результатами расчета.

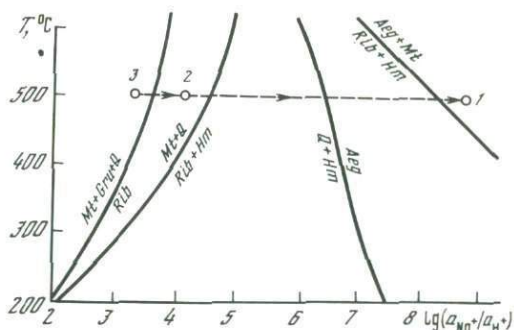
Сопоставление условий образования *And*, *Kf*, *Pg*, *Ab*, *Anc* и *Sod* в тыловых зонах колонок (см. рис. 63) с расчетной диаграммой (см. рис. 64) позволяет оценить активность  $\text{SiO}_2^0$  и  $\text{Al}(\text{OH})_3^0$  в наших экспериментах. На рис. 65 это сделано для кремнезема. С экспериментальной диаграммой (см. рис. 63) графически снимали значения  $\lg(a_{\text{Na}^+}/a_{\text{H}^+})$ , отвечающие пересечениям граничных линий с изотермами 300, 400, 500 и 600 °С. Затем по полученным значениям на расчетной диаграмме рис. 65 находили положение соответствующих точек на моновариантных линиях и отвечающие этим точкам величины  $a_{\text{SiO}_2^0}$ . Можно видеть, что  $a_{\text{SiO}_2^0}$  наиболее высока в кислой области, близка к уровню насыщения по кварцу. По мере возрастания щелочности  $a_{\text{SiO}_2^0}$  закономерно уменьшается. Действительно, реликтовый кварц всегда присутствует в тыловых зонах колонок, образованных в кислых растворах, однако никаких следов кварца нет в тыловой части колонок, полученных при воздействии нейтральных и тем более щелочных растворов.

#### РАСЧЕТ МИНЕРАЛЬНЫХ РАВНОВЕСИЙ В СИСТЕМЕ

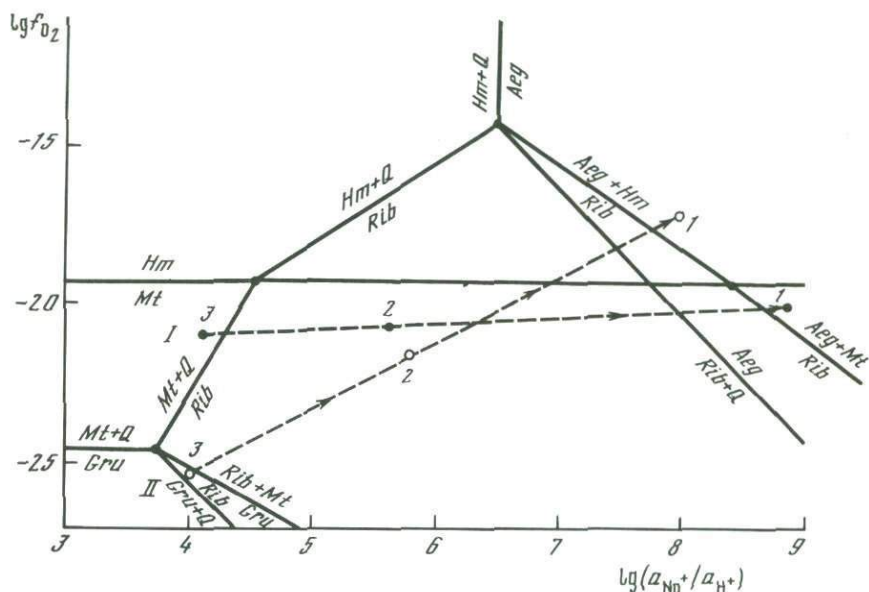


Принципиальные закономерности минеральных преобразований, происходящих при Na-метасоматозе железисто-кремнистых пород кривоужского типа, могут быть рассмотрены с помощью диаграмм минеральных равновесий в модельной системе  $\text{Na}_2\text{O}-\text{FeO}-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}-\text{O}_2$  (рис. 66 и 67). В основу расчетов положены согласованные термодинамические данные по свободной энергии Гиббса образования *Mt*, *Hm*, *Q*,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{Na}^+$  из работ Г. Хелгсона и др. [182–185], дополненные несогласованными константами, принятыми по данным различных авторов для грюнерита [134], эгирина [89, 158] и рибекита [90]. Более подробные сведения по методике расчета и термодинамике системы изложены в [27].

Из диаграммы, представленной на рис. 66, следует, что рибекит- и эгиринсодержащие метасоматиты обладают широкой температурной устойчивостью, но ограничиваются предельной величиной  $\lg(a_{\text{Na}^+}/a_{\text{H}^+})$  в растворе, которая при температурах 400–500 °С должна быть не менее 3,5 для *Rib* и не менее 6,5 для *Aeg*. Наиболее высоких значений указанного отношения и высокой температуры требует парагенезис *Aeg* + *Mt*. При  $T = \text{const}$  с возрастанием отношения  $a_{\text{Na}^+}/a_{\text{H}^+}$  происходит смена минеральных ассоциаций в последовательности:  $\text{Mt} + \text{Gru} + \text{Q} \rightarrow \text{Mt} + \text{Rib} + \text{Q} \rightarrow \text{Hm} + \text{Rib} + \text{Q} \rightarrow \text{Hm} + \text{Rib} + \text{Aeg} \rightarrow \text{Mt} + \text{Rib} + \text{Aeg}$ . Это хорошо согласуется с природной и экспериментальной зональностью Na-метасоматитов. На рис. 66 пунктирной линией показана последовательность зон экспериментальной кол. ЕД-4, схема строения которой приведена выше. Большая мощность рибекитовой зоны в этой колонке соответствует устанавливаемому по расчету широкому диапазону значений  $\lg(a_{\text{Na}^+}/a_{\text{H}^+})$ , в котором ста-



Р и с. 66. Расчетная диаграмма фазовых соотношений в системе  $\text{Na}_2\text{O}-\text{FeO}-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}-\text{O}_2$  при  $P_{\text{общ}} = P_{\text{H}_2\text{O}} = 1$  кбар



Р и с. 67. Расчетная диаграмма фазовых соотношений в системе  $\text{Na}_2\text{O}-\text{FeO}-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}-\text{O}_2$  при  $T = 500^\circ\text{C}$  и  $P_{\text{общ}} = P_{\text{H}_2\text{O}} = 1$  кбар

билиен рибекит, но неустойчивы *Gru* и *Aeg* (от 3,7 до 6,5 при  $T = 500^\circ\text{C}$ ). Область стабильности эгирина на расчетной диаграмме рис. 66 удовлетворительно согласуется с диаграммой рис. 63, полученной на основании пересчета наших экспериментальных данных по Na-метасоматозу гранодиорита.

Влияние фугитивности кислорода на процесс щелочного натриевого метасоматоза железистых кварцитов отражает диаграмма на рис. 67, построенная для условий  $T = 500^\circ\text{C}$ ,  $P = 1,0$  кбар. С возрастанием  $f_{\text{O}_2}$  выше уровня *Hm-Mt* буфера широкое поле устойчивости рибекита быстро су-

жается и при значениях  $\lg f_{O_2} > -15$  выклинивается. Однако постоянное наличие в железистых кварцитах в ассоциации с гематитом магнетита доказывает отсутствие таких высоких значений  $f_{O_2}$ . Поэтому в природных Na-метасоматитах не отмечается развития безрибекитовых эгириновых ассоциаций непосредственно по исходным породам. Обычную последовательность зон колонки Na-метасоматола магнетитовых кварцитов отражает тренд I, отвечающий экспериментальной кол. ЕД-2 (см. выше). Его близгоризонтальное положение указывает, что фугитивность кислорода по зонам Na-метасоматитов меняется незначительно, определяясь в основном составом исходных пород. В то же время величина отношения  $\lg(a_{Na^+}/a_{H^+})$  в растворе изменяется на протяжении колонки на несколько порядков. Очевидно, высокие значения отношения  $a_{Na^+}/a_{H^+}$ , приводящие к образованию *Aeg* и *Rib* в формациях докембрийских железистых кварцитов, не могут быть объяснены, подобно фугитивности кислорода, локальными причинами, а должны задаваться каким-то внешним источником по отношению к вмещающим породам. Искусственное задание высокого уровня  $f_{O_2}$  путем добавления к раствору перекиси водорода (оп. 22/1, см. выше) приводит к образованию по куммингтонитовому сланцу эгирин-гематитовой тыловой зоны. Наклонное положение пунктирной линии II, характеризующей последовательность зон. кол. 22/1, показывает, что в этом случае на протяжении колонки заметно изменяется не только величина отношения  $a_{Na^+}/a_{H^+}$ , но и уровень фугитивности кислорода.

## ГЛАВА 7

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ БИМЕТАСОМАТИЧЕСКОГО СКАРНООБРАЗОВАНИЯ

Принципиальной особенностью генезиса скарновых месторождений, отличающей их от месторождений всех других типов, является определяющее участие в образовании скарнов химического взаимодействия карбонатных и алюмосиликатных пород. Эту генетическую специфику скарнов впервые наиболее глубоко понял и сформулировал Д.С. Коржинский, предложивший "контактово-реакционную" гипотезу образования скарнов [73, 74].

Согласно теоретической концепции Д.С. Коржинского, главное значение при образовании минеральных парагенезисов скарнов имеет встречная диффузия кальция (или магния) из известняков или доломитов в алюмосиликатную породу, а кремния, алюминия и железа — из алюмосиликатной породы в карбонатную. Таким "биметасоматическим" путем, по мнению Д.С. Коржинского, формируется преобладающая масса скарнов. Как и для других метасоматических пород, для скарнов характерно зональное строение, выражающееся в возникновении определенной последовательности зон различного минерального состава — биметасоматической колонки. Реакционные скарновые зоны

развиваются непосредственно от контакта в обе стороны, замещая как карбонатную, так и алюмосиликатную породу. В тех случаях, когда скарны локализируются вдали от контакта, среди только силикатных или только карбонатных пород, основное значение приобретает инфильтрационный транспорт компонентов, заимствующихся из пород противоположного состава, находящихся на пути движения растворов. Такие скарны Д.С. Коржинский предлагает называть "контактово-инфильтрационными", подчеркивая, что и в этом случае определяющая роль принадлежит химическому взаимодействию компонентов пород.

Контактово-реакционная теория скарнообразования Д.С. Коржинского получила широкое признание. В Советском Союзе она была наиболее последовательно и полно развита в трудах В.А. Жарикова [29]. Успешное изучение скарновых месторождений в нашей стране во многом связано с использованием генетической концепции Д.С. Коржинского [23, 84, 103, 106, 138 и др.]. Как убедительно показано В.А. Жариковым, образование скарновых месторождений — длительный и многоэтапный процесс. Возникновение собственно скарновой зональности представляет его раннюю стадию. Большая же часть руд скарновых месторождений накладывается на скарны в результате более поздних процессов и сопровождается собственным околорудным метасоматизмом. На этих последующих этапах система приобретает более открытый характер, происходит интенсивный инфильтрационный привнос и вынос компонентов, изменение состава скарновых минералов, искажение строения первичной скарновой колонки.

Мы предприняли прямое экспериментальное моделирование контактового взаимодействия алюмосиликатных и карбонатных пород, имея в виду воспроизведение собственно биметасоматической скарновой зональности. С целью более детального изучения механизма биметасоматического взаимодействия предварительно были рассмотрены упрощенные контактовые системы, такие как  $\text{SiO}_2/\text{CaO}$ ,  $\text{SiO}_2/\text{MgO}$ ,  $\text{SiO}_2/(\text{CaO} + \text{MgO})$ , кварц/кальцит, кварц/доломит и др. [55]. В последние годы контактовое взаимодействие природных алюмосиликатных и карбонатных пород всесторонне исследовалось в широком диапазоне  $T$ ,  $P$  и состава раствора:  $T = 400\text{--}900^\circ\text{C}$ ,  $P = 1,0\text{--}5,0$  кбар,  $X_{\text{CO}_2} = 0\text{--}0,5$ , состав флюидов:  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{NaF}$ ,  $\text{KF}$ ,  $\text{KHF}_2$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{KOH}$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{FeCl}_2$ ,  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{NaAlO}_2$ ,  $\text{HCl}$ , концентрация  $0,05\text{--}5,0 m$ , диапазон pH от 1 до 13 [53, 59, 263, 265]. Фугитивность кислорода задавалась буфером  $NVO$ , в отдельных опытах использовали буферные смеси  $IM$  и  $MH$ .

В соответствии со схемами эксперимента раствор, прежде чем достичь контакта, претерпевал некоторые изменения, реагируя с верхним слоем породы толщиной 25 мм. Отметим, что похожая ситуация имеет место и в природных условиях. Для уменьшения эффекта изменения состава верхней породы в опытах с щелочными растворами у открытого конца пробирки обычно помещали мрамор, а с кислотными — гранодиорит.

В отличие от других глав книги глава 7 не сопровождается Таблицами Приложения, содержащими фактический материал, а лишь иллюстрируется по ходу изложения выборочными схемами строения основ-

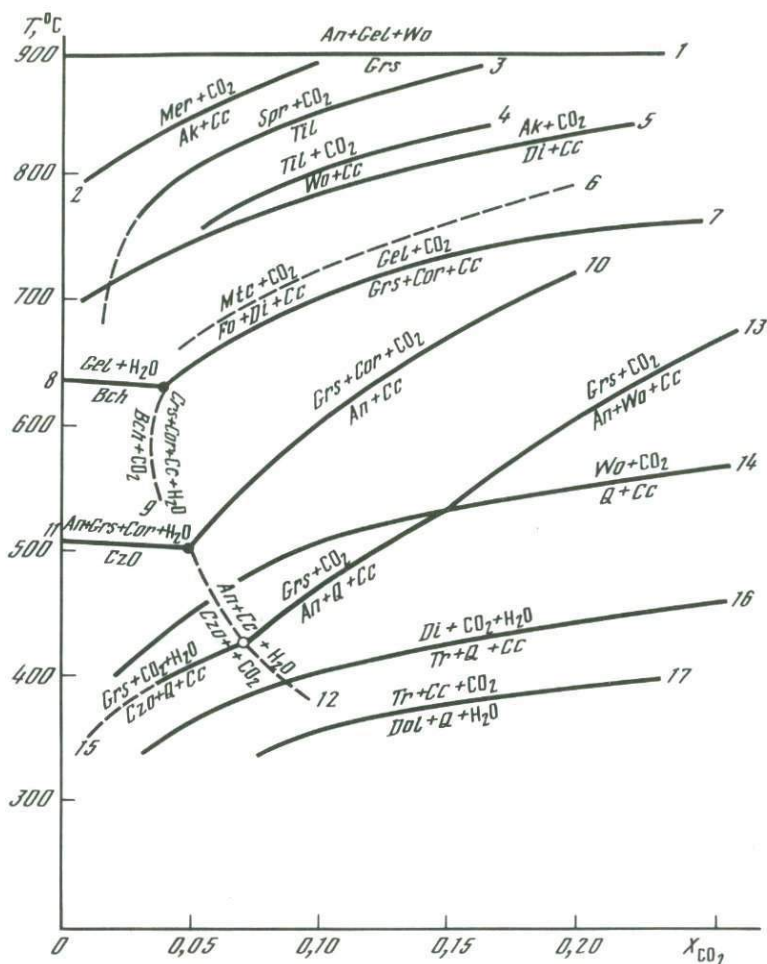


Рис. 68. Положение равновесий скарновых минералов на  $T-X_{CO_2}$  диаграмме при  $P_{общ} = 1$  кбар в системе  $CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2-H_2O-CO_2$

По данным работ: 1 - [160]; 2, 5 - [266]; 3, 4 - [143]; 6 - [253]; 7, 10 - [196]; 8 - [197]; 9, 12, 15 - [143]; 11 - [160]; 13 - [143, 196]; 14 - [143]; 16, 17 - [240]

ных типов экспериментальных колонок. Читатель, заинтересованный в большем объеме информации, может ее получить в специальных монографиях [59, 263], посвященных экспериментальному моделированию биметасоматического скарнообразования, где, в частности, помещены таблицы с условиями экспериментов и схемами строения 230 биметасоматических колонок, дана всесторонняя характеристика новообразованных минералов (в том числе 150 анализов состава на микрозонде), приведены графики распределения вещества в зонах колонок, полученных в различных условиях, и др.

Большое значение для количественной характеристики условий скарнообразования имеют результаты экспериментальных исследований

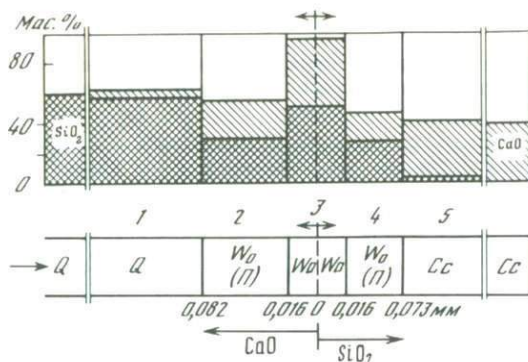


Рис. 69. Схема зональности и валовой химический состав зон биметасоматической колонки, полученной в результате контактового взаимодействия кварца с кальцитом в опыте длительностью 1 ч (оп. 1134/41,  $T = 600^\circ\text{C}$ ,  $P = 1,0$  кбар,  $1,0\text{ m NaCl}$ ,  $\text{pH} = 5,8/4,8$ )

и термодинамических расчетов равновесий скарновых минералов, выполнявшихся во многих лабораториях мира. Многочисленные данные в этой области посвящены в основном изучению безжелезистой системы  $\text{CaO}-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$ . Они получили наиболее полное обобщение в работах Д. Скиппена [240], Д. Керрика [200], Н.Н. Перцева [103], К.И. Шмуловича [143]. Экспериментальных работ, рассматривающих условия стабильности скарновых минералов в зависимости от солевого состава и кислотности раствора, немного [81, 171, 208]. Изучались также отдельные равновесия Fe-содержащих скарновых минералов – пироксенов, гранатов, эпидотов [3, 84, 178, 195, 244, 248].

В связи с проблемами экспериментального моделирования скарнообразования следует отметить исследования Л.Н. Овчинникова и В.Г. Максенкова [98], Н.И. Хитарова и др. [135], Х. Винклера и В. Йоханнеса [259], Ф.В. Сыромятникова и И.М. Воробьева [130], Р. Видаль [251], В.С. Балицкого и др. [8], Д.В. Калинина [68], В.Н. Шарпова и др. [142], Ф.А. Летникова и др. [88]. Проблеме состава скарнообразующих растворов посвящена экспериментальная работа В.К. Пуртова и Г.М. Ятлук [109].

### МОДЕЛИРОВАНИЕ ИЗВЕСТКОВЫХ СКАРНОВ

На рис. 68 приведена диаграмма главных равновесий скарновых минералов в базовой системе  $\text{CaO}-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$ , построенная в соответствии с современным состоянием изученности ее крайних частей. Минеральные парагенезисы известковых скарнов занимают на диаграмме широкую температурную область от  $\sim 400$  (нижний предел устойчивости диопсида) до  $900^\circ\text{C}$  (верхний предел устойчивости гроссуляра). Увеличение парциального давления  $\text{CO}_2$  способствует реакциям карбонатизации и повышает нижние температурные пределы стабильности Ca-содержащих силикатов и алюмосиликатов.

Основной объем наших экспериментов проведен при  $T = 600^\circ\text{C}$ , оптимальной для большинства минеральных парагенезисов как известково-

Т а б л и ц а 27

Химический состав (в мас.%) минералов экспериментальных биметасоматических колонок известковых скарнов по данным локального рентгеноспектрального анализа

№ п/п	№ опыта	№ зоны	Минерал	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
1	158/4	5	Wo	50,7	0,1	0,2
2	158/4	4	Aeg <sub>60</sub>	53,0	2,2	4,7
3	БМ-4	3	Sod (Cl-6,4)	38,7	0,1	29,6
4	БМ-4	3	Am	51,6	0,9	3,5
5	1034/2	2	Cpx <sub>78</sub>	50,3	0,3	7,1
6	1034/2	3	Cpx + Gr	46,6	0,2	6,2
7	1034/2	4	Gr <sub>83</sub>	37,2	0,0	3,3
8	БМ-1	3	Ksp	64,4	0,0	19,8
9	БМ-1	3	Cpx <sub>48</sub>	50,0	0,4	4,4
10	БМ-1	4	Pl <sub>30</sub>	58,8	0,0	26,0
11	БМ-1	4	Cpx <sub>69</sub>	47,8	0,1	4,5
12	БМ-1	5	Cpx + Gr	44,4	0,1	5,3
13	БМ-1	6	Gr <sub>68</sub>	37,2	0,0	6,7
14	БМ-1	6	Gr <sub>93</sub>	37,4	0,1	1,5
15	1090	1	Ksp	62,3	0,5	20,0
16	1090	2	Pl <sub>35</sub>	58,3	0,1	26,6
17	1090	2	Bi <sub>45</sub>	37,1	2,5	16,3
18	1090	3	Pl <sub>64</sub>	49,4	0,0	31,2
19	1090	3	Am <sub>37</sub>	50,0	0,6	5,4
20	1090	5	Pl <sub>83</sub>	44,5	0,1	35,0
21	1090	5	Cpx <sub>59</sub>	47,3	0,3	3,9
22	1090	6	Cpx + Gr	44,0	0,4	2,2
23	1090	7	Gr + Cpx	39,1	0,2	2,5
24	1090	8	Gr <sub>91</sub>	37,0	0,1	1,7
25	1089	2	Pl <sub>98</sub>	43,2	0,1	36,2
26	1089	2	Cpx <sub>21</sub>	53,2	0,2	4,6
27	1089	4	Wo	53,0	0,1	0,0
28	1089	5	Gr <sub>99</sub>	36,1	0,2	0,3
29	143/4	1	Pl <sub>90</sub>	43,8	0,2	35,0
30	143/4	2	Cpx <sub>19</sub>	51,9	0,5	2,2
31	143/4	2	Pl <sub>91</sub>	43,9	0,1	35,3
32	143/4	3	Cpx <sub>42</sub>	52,1	0,2	1,1
33	143/4	4	Cpx <sub>12</sub>	54,1	0,0	0,6
34	168/2	3	Gr <sub>98</sub>	38,3	0,1	0,3
35	170/2	3	Pl <sub>83</sub>	43,9	0,0	34,7
36	170/2	5	Gr <sub>94</sub>	37,5	0,2	1,0
37	170/2	6	Cpx <sub>4</sub>	51,8	0,1	1,1

вых, так и магнезиальных скарнов. Наиболее простой моделью образования Са-силикатной биметасоматической колонки является контактное взаимодействие кальцита и кварца. На контакте между ними в условиях экспериментов образуется мономинеральная волластонитовая зона в виде узкой полосы высокой плотности (см. фиг. 16). В примыкающих к ней участках кварца и кальцита возникают параллельные зоны выноса соизмеримой ширины, содержащие рыхлый агрегат

FeO	MnO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	Сумма
0,2	0,3	47,1	0,5	0,5	0,1	100,0
15,3	0,2	5,6	10,0	8,8	0,1	100,0
0,3	0,0	0,6	0,3	23,9	0,1	100,0
16,3	0,4	11,0	12,1	2,1	0,1	98,0
17,7	0,3	2,6	18,5	3,0	0,2	100,0
18,5	0,3	2,1	24,9	1,1	0,1	100,0
23,1	0,1	1,3	34,2	0,7	0,1	100,0
0,1	0,0	0,1	0,1	4,4	11,1	100,0
13,2	0,2	8,0	21,7	1,8	0,3	100,0
0,2	0,1	0,0	6,3	8,0	0,6	100,0
21,5	0,5	3,4	20,2	1,8	0,2	100,0
22,7	0,1	1,4	24,4	1,2	0,4	100,0
20,0	0,0	1,4	33,7	0,9	0,1	100,0
26,6	0,1	1,4	31,9	0,9	0,1	100,0
0,1	0,0	0,1	0,0	2,3	14,7	100,0
0,1	0,0	0,0	7,3	7,4	0,2	100,0
17,4	0,3	11,7	0,1	1,1	9,5	96,0
0,2	0,1	0,2	13,6	4,2	9,1	100,0
14,1	0,4	13,3	11,6	1,7	0,4	97,5
0,5	0,0	0,1	17,8	2,0	0,0	100,0
18,1	0,2	6,9	22,0	1,2	0,1	100,0
21,9	0,4	4,3	26,4	0,3	0,1	100,0
23,4	0,0	1,1	38,7	0,0	0,0	100,0
25,6	0,0	1,5	33,6	0,5	0,1	100,0
0,1	0,0	0,0	20,1	0,3	0,0	100,0
5,8	0,2	11,9	24,1	0,0	0,1	100,0
0,2	0,0	0,0	46,2	0,5	0,0	100,0
29,0	0,0	0,5	33,8	0,0	0,1	100,0
0,1	0,1	0,4	19,2	1,2	0,0	100,0
5,6	0,1	13,5	24,9	1,2	0,1	100,0
0,2	0,2	0,8	18,7	0,9	0,1	100,0
12,5	0,0	9,8	24,0	0,3	0,0	100,0
3,8	0,0	15,6	25,2	0,6	0,1	100,0
26,3	0,2	0,3	34,4	0,0	0,1	100,0
0,6	0,1	0,1	18,5	2,1	0,0	100,0
25,8	0,0	1,2	33,5	0,7	0,1	100,0
1,4	0,2	17,7	26,6	1,0	0,1	100,0

игольчатых кристалликов волластонита. На рис. 69 показана схема строения колонки и изменение по зонам содержания SiO<sub>2</sub> и CaO в аналогичном опыте продолжительностью всего 1 ч. Ширина зоны плотного Wo (3) здесь составляет лишь 0,032 мм, однако вся структура колонки такая же, как на фиг. 16 при длительности опыта 523 ч (где мощность зоны (3) равна 0,17 мм).

Контактовое взаимодействие кальцита с гранодиоритом также

сопровождается встречной диффузией CaO и SiO<sub>2</sub>, однако благодаря более сложному химическому составу гранодиорита образующиеся колонки имеют полиминеральный состав и более сложное строение. В табл. 27 приведен состав основных минералов экспериментальных биметасоматических колонок известковых скарнов, строение которых рассматривается в настоящем разделе. Скарновые минералы экспериментальных колонок по химическому составу ничем не отличаются от обычных минералов, распространенных на скарновых месторождениях. При этом, как и в природе, состав пироксенов, гранатов, амфиболов, плагиоклазов изменяется в широких пределах в зависимости от условий опытов и местоположения в колонке.

### Влияние состава раствора на биметасоматическую зональность

В табл. 28 приведены схемы строения некоторых экспериментальных биметасоматических колонок, полученных в опытах с разными растворами. Положение исходного контакта отмечено стрелками. Пробирки с кол. 158/4 и БМ-1 были открыты со стороны мрамора, во всех остальных случаях — со стороны гранодиорита. Цифры над схемами означают номера зон, цифры под схемами — расстояние границ зон от исходного контакта (в мм). На схемах колонок 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. 70 показано распределение породообразующих компонентов в зонах кол. 158/4, полученной в опыте с щелочным раствором 1,0 *m* NaOH, поступающим со стороны мрамора. Контактное взаимодействие выражено слабо. Оно проявлено в образовании по мрамору экзоконтактной волластонитовой зоны (5) мощностью 0,5 мм и довольно плотного сложения (ее пористость  $\alpha = 8\%$ ). При этом из гранодиорита в мрамор приносился только кремнезем. Встречный поток кальция был незначительным и выразился в образовании пироксена (эгирин-диопсида) в эндоконтактной зоне (4). Остальные метасоматические изменения гранодиорита не связаны с контактовым взаимодействием, а обусловлены его преобразованием под действием раствора 1,0 *m* NaOH (альбитизация, амфиболитизация).

В присутствии других щелочных растворов, а также чистой воды характер контактового взаимодействия остается подобным: из гранодиорита в сторону мрамора ощущимо мигрирует только кремнезем, а во встречном направлении крайне незначительно переносится кальций. Ситуация не меняется и при воздействии щелочных хлоридных растворов. В качестве наглядного примера приведем оп. БМ-4, в котором использовался раствор 1,0 *m* NaCl с добавлением 0,1 *m* NaOH, поступающий со стороны гранодиорита ( $T = 500^\circ\text{C}$ ,  $P = 1,0$  кбар,  $\text{pH} = 12,66/11,12$ ,  $t = 336$  ч). Полученная

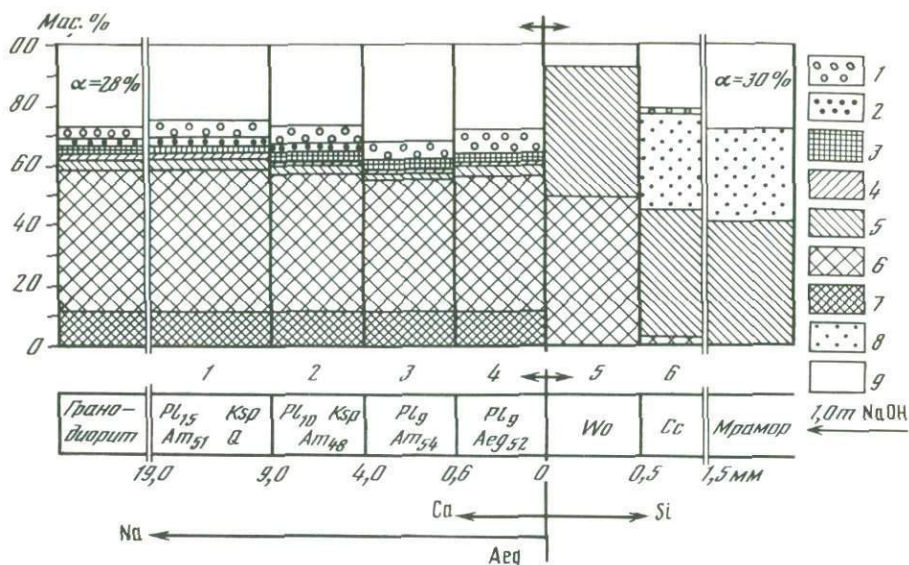
Таблица 28

Условия и результаты опытов по биметасоматическому взаимодействию гранодиорита с кальцитовым мрамором в растворах разного состава ( $T = 600^{\circ}\text{C}$ ,  $P = 1,0$  кбар)

№ опыта	Состав раствора	Время, ч	Схема строения колонки									
1	2	3	4									
158/4	1,0 м NaOH	334	1	2	3	4	↔	5	6			
			$Pl_{15} Ksp$ $Am_{5,1} Q$	$Pl_{10} Ksp$ $Am_{4,8}$	$Pl_9$ $Aam_{3,4}$	$Pl_9$ $Aeg_{5,2}$		Wo	Cc	←		
			19,0	9,0	4,0	0,6	0	0,05	1,5			
1034/2	1,0 м NaCl	168	1	2	3	↔	4	5				
			$Pl_{13} Am_{3,0} Q$	$Pl_{1,7} Cpx_{5,7}$	$Cpx_{7,0}$ $Gr_{8,0}$ $Pl_{2,5}$		Wo $Gr_{8,6}$	Cc				
			15,0	2,0	0,05	0	0,3	2,0				
БМ-1	0,8 м NaCl + + 0,2 м KCl + + $5 \cdot 10^{-3}$ м NaOH	240	1	2	3	4	5	↔	6	7		
			$Pl_{2,9} Ksp Q$ $Bi_{4,8} Am_{3,6}$	$Pl_{2,8} Ksp$ $Q Am_{3,0}$	$Pl_{2,0} Ksp$ $Cpx_{4,8}$	$Pl_{3,8}$ $Cpx_{8,3}$	$Cpx_{9,2}$ $Gr_{6,6}$	Wo $Gr_{8,6}$	Cc	←		
			25,0	3,4	0,95	0,25	0,10	0	0,35	2,05		
1090	0,1 м HCl	332	1	2	3	4	5	6	↔	7	8	9
			$Pl_{3,0} Ksp Q$ $Bi_{3,0} Am_{3,0}$	$Pl_{3,6} Q$ $Bi_{3,5}$ $Am_{3,0}$	$Pl_{6,8} Q$ $Am_{3,4}$ $Cpx_{4,0}$	$Pl_{7,5}$ $Q$ $Cpx_{4,5}$	$Pl_{8,0}$ $Cpx_{6,0}$	$Cpx_{7,0}$ $Cpx_{5,5}$	$Gr_{8,5}$ $Gr_{3,5}$	$Gr_{9,5}$ Wo	Cc	
			15,0	9,5	5,1	2,0	0,45	0,03	0	0,02	0,3	

Таблица 28 (окончание)

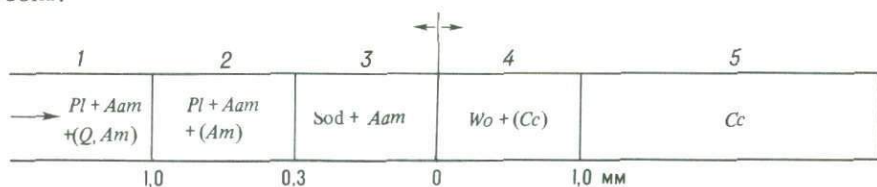
1	2	3	4								
1089	1,0 m CaCl <sub>2</sub>	332	→	1	2	3	←→	4	5	6	7
			<i>Pl</i> <sub>9,5</sub> <i>Q Cpx</i> <sub>1,8</sub>	<i>Pl</i> <sub>1,00</sub> <i>Cpx</i> <sub>2,6</sub>	<i>Pl</i> <sub>1,00</sub> <i>Cpx</i> <sub>3,3</sub> <i>Wo</i>	<i>Wo</i> <i>Cpx</i> <sub>4,8</sub>	<i>Gr</i> <sub>9,8</sub> <i>Wo</i>	<i>Wo</i> <i>Cpx</i> <sub>2,0</sub>	<i>Cc</i>		
				13,0	5,0	0,2	0	0,2	0,6	4,5	6,5
143/4	1,0 m MgCl <sub>2</sub>	338	→	1	2	←→	3	4	5		
			<i>Q Pl</i> <sub>9,3</sub> <i>Am</i> <sub>2</sub>	<i>Pl</i> <sub>9,5</sub> <i>Cpx</i> <sub>2,5</sub>	<i>Cpx</i> <sub>3,3</sub>	<i>Wo Cpx</i> <sub>1,6</sub>	<i>Cc</i>				
				15,0	6,2	0	0,3	5,3	7,4		
168/2	0,1 m AlCl <sub>3</sub>	333	→	1	2	←→	3	4	5		
			<i>Q Pl</i> <sub>7,5</sub> <i>Am</i>	<i>Pl</i> <sub>9,0</sub> <i>Cpx</i> <sub>4,0</sub>	<i>Gr</i> <sub>9,5</sub>	<i>Wo Cpx</i> <sub>5</sub>	<i>Cc</i>				
				9,0	2,0	0	1,0	3,0			
170/2	0,1 m FeCl <sub>2</sub>	332	→	1	2	3	4	←→	5	6	7
			<i>Q Pl Am</i>	<i>Q Pl Cpx</i>	<i>Pl</i> <sub>8,5</sub> <i>Cpx</i> <sub>5,5</sub>	<i>Cpx</i> <sub>8,0</sub>	<i>Gr</i> <sub>9,6</sub>	<i>Cpx</i> <sub>4</sub> <i>Mt</i>	<i>Cc</i>		
				6,6	3,1	1,0	0,1	0	0,9	1,2	



Р и с. 70. Изменение по зонам колонки содержаний породообразующих компонентов при взаимодействии гранита и мрамора в опыте с раствором 1,0*м* NaOH (см. табл. 28, оп. 158/4)

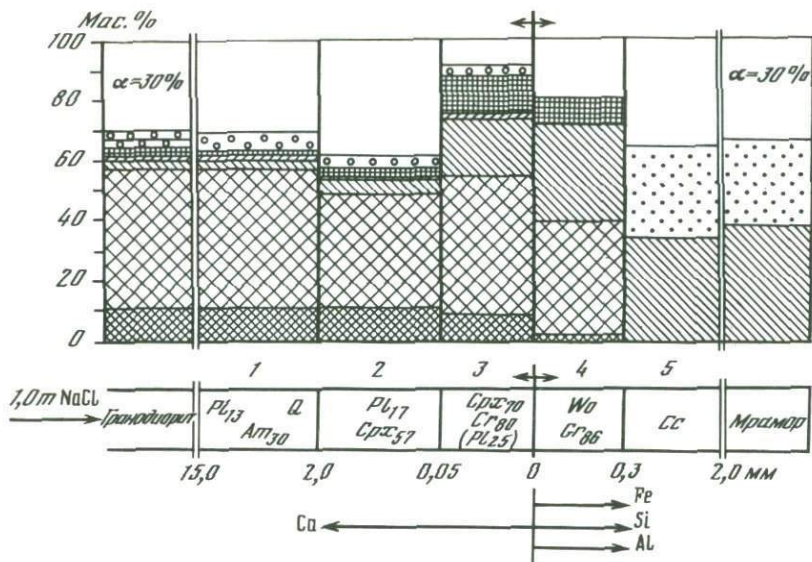
1 — Na<sub>2</sub>O; 2 — K<sub>2</sub>O; 3 — FeO; 4 — MgO; 5 — CaO; 6 — SiO<sub>2</sub>; 7 — Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 8 — CO<sub>2</sub>; 9 — поровое пространство; α — пористость исходных уплотненных порошков гранодиорита и мрамора (в об.%)

колонка очень похожа на кол. 158/4, с той разницей, что непосредственно у контакта со стороны гранодиорита образовалась амфибол-содалитовая зона:



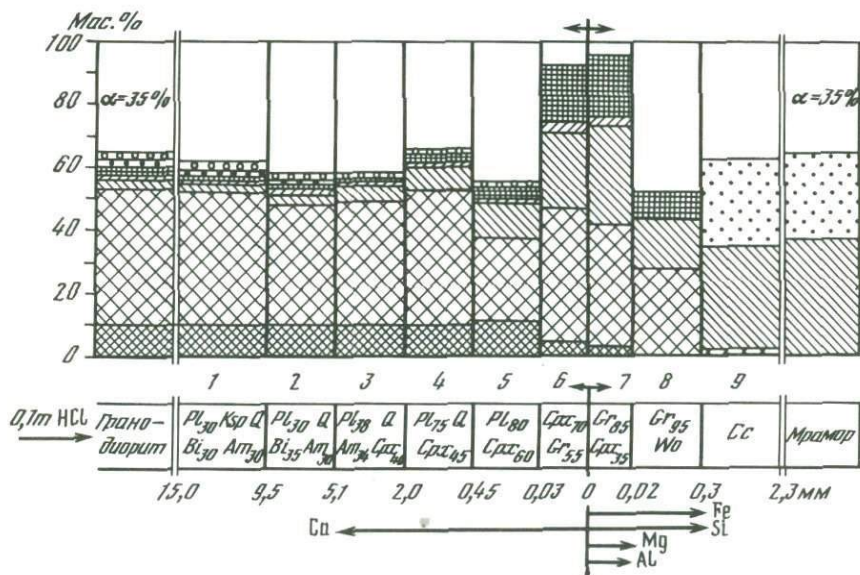
На фиг. 17 помещена фотография этой колонки, сделанная в отраженных электронах на РЭМ "Cam Scan 4D" (МГУ). Определение валового химического состава методом сканирования по профилям практически не обнаруживает признаков миграции FeO, MgO и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> из гранодиорита в известняк. Содержание этих окислов в волластонитовой зоне (4) находится на уровне 0,1–0,2 мас. %, в том числе и в непосредственной близости от контакта с гранодиоритом. Поток Са из известняка в гранодиорит был незначительным. Повышенное (до 3,5–5,8 мас.%) содержание обнаруживается только на первых 0,5 мм от контакта, а дальше оно равно исходному (2,8 мас. %). Из всех апогранодиоритовых зон во внешний раствор почти полностью вынесен калий.

Воздействие нейтральных или кислых хлоридных растворов приводит к значительно более интенсивной миграции компонентов и вовлекает в



Р и с. 71. Изменение по зонам колонки содержаний породообразующих компонентов при взаимодействии гранита и мрамора в опыте с раствором 1,0 м NaCl (см. табл. 28, оп. 1034/2)

Условные обозначения те же, что и на рис. 70



Р и с. 72. Изменение по зонам колонки содержаний породообразующих компонентов при взаимодействии гранита и мрамора в опыте с раствором 0,1 м HCl (см. табл. 28, оп. 1090)

Условные обозначения те же, что и на рис. 70

транспорт наряду с Si и Ca также Fe, Mg и отчасти Al. В этих условиях на контакте гранодиорита и мрамора появляются минеральные ассоциации, типичные для известковых скарнов, — пироксен, гранат, волластонит. Строение биметасоматической колонки, образующейся в присутствии раствора 1,0*m* NaCl, изображено на рис. 71. Собственно скарновые зоны развиваются непосредственно по обе стороны от исходного контакта. Экзоконтактовая зона (4) сложена удлинёнными белыми призмами волластонита, между которыми расположены гнездообразные скопления мелких, прекрасно огранённых зерен андрадитового граната ярко-желтого цвета. Железистость граната возрастает по направлению к границе с кальцитом. Эндоконтактовая 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 ( $Cpx_{70} + Gr_{80} + Pl_{25}$ ) получен на основании пересчета валового рентгеноспектрального анализа химического состава зоны. Следующая пироксен-плаггиоклазовая зона (2) выражена очень отчетливо, сложена хорошо индивидуализированными кристалликами плаггиоклаза и салитового пироксена, железистость которого возрастает по направлению к контакту с зоной (3).

На фиг. 18 приведены фотографии кол. 136/4, полученной в аналогичных условиях, но при большей продолжительности опыта (671 ч). Последовательность и фазовый состав зон в обоих случаях близки, но ширина зон с течением времени увеличилась. В кол. 136/4 вместо одной экзоконтактовой зоны  $Wo + Adr$  образовались две зоны: мономинеральная андрадитовая (непосредственно у контакта) и волластонитовая с примесью редких кристаллов диопсида. Интересной особенностью этой колонки является образование "рудной" вкрапленности повеллита  $CaMoO_4$  в зоне  $Cpx + Pl$  (3), его светлые зерна хорошо видны на темном фоне. Источником молибдена оказался использовавшийся в этом опыте нестандартный вкладыш, титановый сплав которого содержал молибден. Отсутствие повеллита в зонах, расположенных ближе к отверстию пробирки, доказывает, что молибден беспрепятственно диффундировал через гранодиорит и осаждался с приближением к скарновым зонам в виде четкого фронта, остановленного встречным потоком диффузии кальция из известняка.

Близким строением обладает и кол. 1090, полученная при воздействии кислого раствора 0,1*m* HCl (рис. 72). Как и в природных скарнах, гранат-пироксеновые зоны (6) и (7) и в этом случае локализуются в области контакта и сменяются в сторону мрамора гранат-волластонитовой экзоскарновой ассоциацией (8), а в сторону гранодиорита — пироксен-плаггиоклазовой околоскарновой зоной (5). По сравнению с нейтральным раствором NaCl с повышением кислотности возрастает миграционная активность кальция, что выражается в увеличении основности плаггиоклаза во всех эндоконтактовых зонах, закономерно возрастающей с приближением к собственно скарновым зонам вплоть до битовнита ( $Pl_{80}$ ).

Вообще состав полевых шпатов в околоскарновых и более удаленных эндоконтактовых зонах оказывается чувствительным индикатором состава раствора. При воздействии натриевых растворов исходные олигоклаз-андезин и микроклин гранодиорита замещаются богатым натрием плаггиокла-

Т а б л и ц а 29

Расчетные равновесные концентрации ионов металлов,  $\text{HCl}^0$ ,  $\text{H}^+$  и значения pH в исходных щелочных, нейтральных и кислых растворах при параметрах экспериментов ( $T = 600^\circ\text{C}$ ,  $P = 1,0$  кбар, исходная концентрация растворов 0,1 и 1,0 *m*)

Тип раствора	Раствор	0,1 <i>m</i>				1,0 <i>m</i>			
		$\text{Me}^{n+}$	$\text{HCl}^0$	$\text{H}^+$	pH	$\text{Me}^{n+}$	$\text{HCl}^0$	$\text{H}^+$	pH
Щелочной	NaOH	$6,49 \cdot 10^{-5}$	—	$6,92 \cdot 10^{-10}$	9,19	$2,17 \cdot 10^{-4}$	—	$2,35 \cdot 10^{-10}$	9,68
	$\text{Na}_2\text{CO}_3$	$9,46 \cdot 10^{-5}$	—	$5,06 \cdot 10^{-10}$	9,33	$3,64 \cdot 10^{-4}$	—	$2,04 \cdot 10^{-10}$	9,77
	$\text{Na}_2\text{SiO}_3$	$1,20 \cdot 10^{-3}$	—	$6,55 \cdot 10^{-9}$	8,29	$4,85 \cdot 10^{-3}$	—	$2,72 \cdot 10^{-9}$	8,79
	NaCl	$7,42 \cdot 10^{-3}$	$1,24 \cdot 10^{-2}$	$6,37 \cdot 10^{-7}$	6,44	$4,68 \cdot 10^{-2}$	$4,22 \cdot 10^{-2}$	$1,20 \cdot 10^{-6}$	6,44
	KCl	$8,61 \cdot 10^{-3}$	$1,97 \cdot 10^{-4}$	$9,41 \cdot 10^{-9}$	8,29	$5,24 \cdot 10^{-2}$	$6,32 \cdot 10^{-4}$	$1,77 \cdot 10^{-8}$	8,30
Нейтральный	$\text{CaCl}_2$	$2,45 \cdot 10^{-8}$	$6,91 \cdot 10^{-3}$	$6,30 \cdot 10^{-7}$	6,36	$1,05 \cdot 10^{-7}$	$1,53 \cdot 10^{-2}$	$6,51 \cdot 10^{-7}$	6,49
	$\text{MgCl}_2$	$7,80 \cdot 10^{-9}$	$4,14 \cdot 10^{-2}$	$4,69 \cdot 10^{-6}$	5,47	$2,88 \cdot 10^{-8}$	$1,44 \cdot 10^{-1}$	$6,59 \cdot 10^{-6}$	5,47
	$\text{FeCl}_2^*$	$1,60 \cdot 10^{-11}$ $2,15 \cdot 10^{-25}$	$1,97 \cdot 10^{-1}$	$1,63 \cdot 10^{-4}$	3,83	$3,30 \cdot 10^{-10}$ $6,26 \cdot 10^{-24}$	1,66	$4,90 \cdot 10^{-4}$	3,40
Кислый	$\text{FeCl}_3^*$	$1,23 \cdot 10^{-14}$ $1,05 \cdot 10^{-24}$	$3,00 \cdot 10^{-1}$	$2,13 \cdot 10^{-4}$	3,72	$7,25 \cdot 10^{-4}$ $7,44 \cdot 10^{-23}$	3,00	$7,56 \cdot 10^{-4}$	3,23
	$\text{AlCl}_3$	$1,17 \cdot 10^{-19}$	$2,99 \cdot 10^{-1}$	$2,13 \cdot 10^{-4}$	3,72	$7,12 \cdot 10^{-18}$	2,79	$7,23 \cdot 10^{-4}$	3,25

\* Для ионов железа верхнее значение — концентрация  $\text{Fe}^{2+}$ , нижнее —  $\text{Fe}^{3+}$ .

зом, 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 соотношении 1:4 (в мол.%) стабилизирует сохранение калиевого полевого шпата (см. табл. 28, оп. БМ-1). При более высоком соотношении K/Na калиевый полевой шпат начинает замещать плагиоклаз.

С целью изучения влияния на строение биметасоматической колонки повышения активности в растворе других породообразующих компонентов были проведены эксперименты в растворах  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{AlCl}_3$  и  $\text{FeCl}_2$  (см. табл. 28, оп. 1089, 143/4, 168/2, 170/2). Главные закономерности строения колонок, выраженные в последовательности и минеральном составе зон, остаются теми же, что и в растворах  $\text{NaCl}$  и  $\text{HCl}$ , 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  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{AlCl}_3$  и  $\text{FeCl}_2$  сильно гидролизуются в условиях опытов и действуют как соляная кислота. Раствор 0,9 *m*  $\text{NaCl}$ , подкисленный 0,1 *m*  $\text{HCl}$ , производит очень похожие колонки (см. фиг. 19). В оп. БМ-6 образовалась мощная (3,7 мм) экзоскарновая андрадит-волластонитовая зона (5). Эндоскарновой зоны практически нет, лишь непосредственно на контакте присутствует узкая (0,15 мм) гранат-пироксеновая зона (4), расположенная точно на уровне маркирующей контакт Pt-метки, хорошо различимой на снимке. Гранодиорит у контакта превращен в тонкозернистую пироксен-плагиоклазовую породу (3) с очень основным плагиоклазом, близким к анортиту, несмотря на то что исходный раствор содержал 0,9 *m*  $\text{NaCl}$  и совсем не содержал кальция. Только на удалении 5 мм от контакта основность *Pf* снижается до лабрадора. Калий вынесен из всех зон, образовавшихся по гранодиориту. В экзоскарновой части колонки обращают на себя внимание призматическая структура андрадит-волластонитовой зоны (5) и ее резкий контакт с кальцитом (6). Изометричные кристаллы *Adr* заключены между субпараллельно ориентированными призмами волластонита. При внимательном рассмотрении снимка (см. фиг. 19) заметно, что андрадит концентрируется в тыловой части зоны (5), а с приближением к кальциту (6) постепенно исчезает.

Катионная специфика 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  $\text{CaCl}_2$  (оп. 1089), исчезновение граната и более интенсивное развитие пироксена при повышении активности магния (оп. 143/4), осаждение магнетита на фронте растворения кальцита при воздействии железосодержащего раствора (оп. 170/2). Представление о состоянии растворов в условиях экспериментов можно получить на основании термодинамических расчетов, проводившихся по программе В.Н. Балашова (РГС-1) [59].

Расчеты показывают, что использовавшиеся растворы  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{FeCl}_2$ ,  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{AlCl}_3$  концентрации 0,1 и 1,0 *m* при  $T = 600^\circ\text{C}$  и  $P = 100$  МПа проявляют сильный гидролиз с выпадением твердых фаз — брусита, магнетита, гематита и корунда. При этом концентрация магния остается высокой, а

Расчет компонентного состава и pH растворов, равновесных с типичными минеральными парагенезисами эндо- и экзоскарновых зон в условиях экспериментов ( $T = 600^\circ\text{C}$ ,  $P = 1,0$  кбар, исходный раствор 1,0 м NaCl или 0,1 м  $\text{MgCl}_2$ )

Компоненты раствора и pH	Эндоскарны: $Cr_{50} + Cpx_{50} + Pl_{35}$		Экзоскарны: $Adr + Wo + Di$	
	1,0 м NaCl	0,1 м $\text{MgCl}_2$	1,0 м NaCl	0,1 м $\text{MgCl}_2$
$\Sigma\text{Na}$	$9,74 \cdot 10^{-1}$	$9,24 \cdot 10^{-2}$	1,0	—
$\Sigma\text{Ca}$	$8,29 \cdot 10^{-2}$	$5,50 \cdot 10^{-2}$	$6,21 \cdot 10^{-2}$	$1,05 \cdot 10^{-1}$
$\Sigma\text{Mg}$	$2,37 \cdot 10^{-6}$	$8,27 \cdot 10^{-7}$	$4,13 \cdot 10^{-6}$	$6,54 \cdot 10^{-6}$
$\Sigma\text{Fe}$	$9,61 \cdot 10^{-7}$	$3,19 \cdot 10^{-7}$	$2,41 \cdot 10^{-10}$	$1,17 \cdot 10^{-10}$
$\Sigma\text{Al}$	$2,36 \cdot 10^{-10}$	$1,91 \cdot 10^{-10}$	—	—
$\Sigma\text{Si}$	$3,94 \cdot 10^{-2}$	$9,63 \cdot 10^{-2}$	$6,21 \cdot 10^{-2}$	$5,40 \cdot 10^{-3}$
$\Sigma\text{Cl}$	1,00	$2,00 \cdot 10^{-1}$	1,0	$2,00 \cdot 10^{-1}$
$\text{H}^+$	$3,79 \cdot 10^{-2}$	$7,25 \cdot 10^{-3}$	$5,28 \cdot 10^{-10}$	$1,14 \cdot 10^{-8}$
$\text{HCl}^0$	$1,05 \cdot 10^{-2}$	$1,15 \cdot 10^{-2}$	$1,22 \cdot 10^{-2}$	$4,56 \cdot 10^{-3}$
$\text{NaOH}^0$	$1,46 \cdot 10^{-1}$	$1,22 \cdot 10^{-2}$	$1,33 \cdot 10^{-1}$	—
pH	7,02	6,48	6,97	6,57

концентрация  $\Sigma\text{Fe}$  и  $\Sigma\text{Al}$  после гидролиза 1,0 м растворов  $\text{FeCl}_2$ ,  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{AlCl}_3$  понижается на порядок. Кислотность трех последних растворов при этом существенно возрастает. В табл. 29 представлены данные по концентрации в использовавшихся растворах ионов металлов,  $\text{HCl}^0$ ,  $\text{H}^+$  и pH. Следует иметь в виду, что преобладающими формами нахождения металлов в нейтральных и кислых хлоридных растворах при  $P$ – $T$  параметрах опытов являются нейтральные хлоридные комплексы типа  $\text{MeCl}_n^0$ , а в щелочных растворах — гидроксокомплексы типа  $\text{Me}(\text{OH})_n^0$ . Помещение в табл. 29 данных для ионов сделано в связи с их базисным значением и обычным использованием в качестве координат на диаграммах.

По расчетным данным, 0,1 и 1,0 м щелочные растворы  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  претерпевают практически полный гидролиз соответственно на  $\text{NaOH} + \text{CO}_2$  и на  $\text{NaOH} + \text{SiO}_2$ . При этом во втором случае из раствора выпадает кварц. Таким образом, их экспериментальное воздействие должно быть идентично растворам  $\text{NaOH}$ , что подтверждается экспериментом.

С помощью расчетов можно оценить концентрацию породообразующих компонентов и величину pH в поровых растворах биметасоматических зон в экспериментах с различными растворами. В табл. 30 это сделано для типичных минеральных парагенезисов эндо- и экзоскарновых зон: 1)  $Gr_{50} + Cpx_{50} + Pl_{35}$ , 2)  $Adr + Wo + Di$ , приводившихся в равновесие с 1,0 м NaCl и 0,1 м  $\text{MgCl}_2$  (был взят 1 кг водного раствора и по 1 моль каждого минерала). Общей закономерностью является небольшое обогащение граната Fe-составляющей, а пироксена — магниальной. Показательно, что основность плагиоклаза возрастает при воздействии раствора 0,1 м  $\text{MgCl}_2$  (до  $Pl_{43}$ ), но остается близкой к исходному значению ( $Pl_{32}$ ) в растворе NaCl. Обе тенденции хорошо подтверждаются экспериментально. Воздействие 1,0 м  $\text{MgCl}_2$  приводит к переходу  $Gr_{50}$  в исходной ассоциации в пра-

ктически чистый андрадит. Можно полагать, что расчетные результаты табл. 30 достаточно близко соответствуют скарнообразующим растворам, т.е. растворам, равновесным с собственно скарновыми зонами биметасоматических колонок.

Вызывает сомнения низкая концентрация  $\Sigma\text{Fe}$ , по-видимому, объясняющаяся неудовлетворительными термодинамическими данными по железу. В целом уровни концентрации компонентов в двух растворах различаются не резко, что подтверждает тезис о сильном буферирующем влиянии состава пород при биметасоматическом скарнообразовании. Обратим внимание, что в обоих случаях в равновесных растворах устанавливается сильное преобладание концентрации Са над Mg (на 4—5 порядков!). Эти результаты хорошо согласуются с экспериментально обнаруженной высокой миграционной активностью Са, устойчиво проявляющейся в широком диапазоне изменения условий экспериментов.

### Привнос и вынос вещества при биметасоматическом взаимодействии

В качестве примера рассмотрим миграцию вещества при контактовом взаимодействии гранодиорита и мрамора в опыте с раствором 1,0 *m* NaCl (оп. 1034/2). Средний химический состав зон полученной колонки приведен в табл. 31. Он определялся усреднением данных сканирования по нескольким профилям в пределах каждой зоны. Состав неизмененного гранодиорита и мрамора пересчитан с учетом исходной пористости. Привнос (+) или вынос (–) вещества в каждой зоне рассчитывался по разности между содержанием компонента в каждой зоне и в исходной породе (табл. 32).

Из двух вариантов расчета баланса вещества более предпочтительным оказывается второй, исключаящий внешнюю амфибол-кварц-плагиоклазовую 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  $\text{Na}_2\text{O}$ .

Сопоставление миграции вещества в эндо- (2)+(3) и экзоконтактных (4)+(5) зонах обнаруживает хорошую взаимную компенсацию. Все те компоненты, для которых устанавливается вынос из эндоконтактных зон ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ), привносятся в экзоконтактные зоны в соответствующих количествах с соблюдением суммарного баланса. Из мрамора в гранодиорит переносится эквивалентное количество СаО. За пределы области контактового взаимодействия существенно выносятся  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$  и незначительно  $\text{SiO}_2$ . Из внешнего источника (раствора NaCl) заметно привносится  $\text{Na}_2\text{O}$ .

Особо следует остановиться на поведении железа, для которого устанавливается привнос не только в экзоконтактные, но и в эндоконтактные зоны. Источником железа в данном случае служили более удаленные от контакта области гранодиорита, в частности зона  $P1 + Q + Am$ , где содержание FeO падает более чем в 2 раза (см. табл. 31). Именно хорошая экстракция железа из фемических минералов гранодиорита хлоридными растворами обеспечивает его транспорт в зону контактового взаимодейст-

вия и способствует образованию здесь собственно скарновых 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. 71 и 72. 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 предполагать концентрационную усадку породы в этих зонах (зона (2) в кол. 1034/2, зоны (5) и (8) в кол. 1090).

Аналогичные расчеты были сделаны и для остальных колонок. Итоговые результаты приведены в табл. 33. Они хорошо иллюстрируют влияние специфики состава раствора на закономерности миграции вещества.

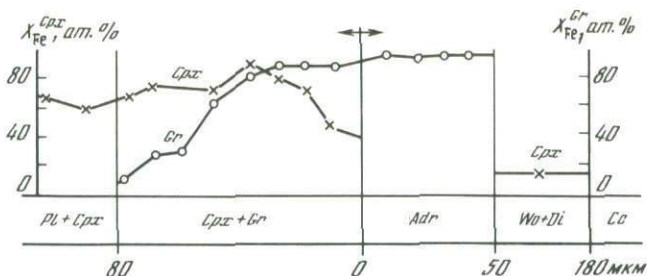
### Сопоставление экспериментальных колонок с природными скарнами

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: *Cpx* + *Gr*, *Gr* + *Wo*, *Wo* + *Cpx*, *Pl* + *Cpx*, *Cpx*, *Gr*, *Wo*. Характерной особенностью экспериментальных биметасоматических колонок является переменность состава клинопироксенов, гранатов, плагиоклазов в пределах зон. На приведенных в табл. 28 и на рис. 70–72 схемах колонок указан средний состав минералов по зонам. В действительности он переменный, причем изменяется закономерно на протяжении каждой зоны, как это устанавливается по данным локального анализа на микрозонде (рис. 73). На фоне общей тенденции увеличения

Таблица 31

Средний химический состав (в мас. %) зон экспериментальной кол. 1034/2 биметасоматических известковых скарнов (раствор 1,0 *m* NaCl), по данным сканирования на микрозонде

№ зоны	Минеральный состав	Мощность, мм	Число профилей	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
0	Исходный гранодиорит, $\alpha = 30\%$			46,1	0,5	10,9
Эндоконтактные зоны						
1	<i>Pl</i> + <i>Q</i> + <i>Am</i>	13,0	10	46,0	0,3	10,5
2	<i>Pl</i> + <i>Cpx</i>	1,95	9	37,2	0,3	10,4
3	<i>Cpx</i> + <i>Gr</i> + <i>Pl</i>	0,05	3	45,6	0,2	7,9
Экзоконтактные зоны						
4	<i>Wo</i> + <i>Gr</i>	0,3	7	38,0	0,0	1,0
5	<i>Cc</i>	1,7	6	1,5	0,0	0,3
00	Исходный мрамор, $\alpha = 35\%$			0,0	0,0	0,0



Р и с. 73. Закономерности изменения железистости клинопироксена и граната в эндо- и экзоконтактных зонах экспериментальной колонки известковых скарнов по данным локального анализа на микрозонде (оп. 136/3,  $T = 600^{\circ}\text{C}$ ,  $P = 1,0$  кбар,  $1,0\text{ м NaCl}$ ,  $\text{pH} = 5,9/5,4$ ,  $t = 671$  ч)

содержания железа в приконтактной области железистость клинопироксена, находящегося в парагенезисе с эндоскарновым гранатом, уменьшается по направлению к исходному контакту. В противоположность этому железистость граната максимальна в экзоконтактных зонах и всегда увеличивается с приближением к мрамору.

Как впервые показал Д.С. Коржинский, переменность составов минералов должна максимально широко проявляться при диффузионном метасоматозе, что может служить одним из критериев отличия диффузионных колонок от инфильтрационных. Экспериментальное моделирование убедительно подтвердило этот вывод. Обычно изменение состава минералов находится в хорошем соответствии с направлением диффузионных потоков. Наиболее однозначно это выражено для плагиоклаза, основность которого всегда возрастает к источнику кальция — известняку. Однако регулярное повышение в этом же направлении железистости граната, сопровождаю-

	FeO	MnO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	CO <sub>2</sub>	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 32

Привнос (+) и вынос (-) вещества в зонах экспериментальной биметасоматической кол. 1034/2 (раствор 1,0 т NaCl)

№ зоны	Минеральный состав	Мощность, мм	Единица измерения	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	CO <sub>2</sub>
1	<i>Pl + Q + Am</i>	13,0	мас. %	-0,1	-0,4	-1,5	-0,1	-0,1	+2,6	-2,1	-
			мг	-0,6	-2,3	-8,8	-0,6	-0,6	+15,3	-12,3	-
2	<i>Pl + Cpx</i>	1,95	мас. %	-8,9	-0,5	-0,1	-0,3	+2,7	+1,9	-2,3	-
			мг	-7,9	-0,4	-0,1	-0,3	+2,4	+1,7	-2,0	-
3	<i>Cpx + Gr + Pl</i>	0,05	мас. %	-0,5	-3,0	+10,2	+0,2	+16,8	-0,1	-2,4	-
			мг	0	-0,1	+0,2	0	0,4	0	-0,1	-
4	<i>Wo + Gr</i>	0,3	мас. %	+38,0	+1,0	+9,4	+0,6	-4,1	+0,5	+0,1	-31,2
			мг	+5,2	+0,4	+1,3	+0,1	-0,6	+0,1	0	-4,2
5	<i>Cc</i>	1,7	мас. %	+1,5	+0,3	0	+0,2	-2,7	+0,4	+0,1	-2,3
			мг	+1,2	+0,2	0	+0,2	-2,1	+0,3	+0,1	-1,8
Первый вариант расчета баланса вещества											
Эндозоны (1) + (2) + (3)		15,0	мг	-8,5	-2,8	-8,7	-0,9	+2,2	+17,0	-14,4	-
Экзозоны (4) + (5)		2,0	мг	+6,4	+0,6	+1,3	+0,3	-2,7	+0,4	+0,1	-6,0
Общий баланс		17,0	мг	-2,1	-2,2	-7,4	-0,6	-0,5	+17,4	-14,3	-6,0
Второй вариант расчета баланса вещества											
Эндозоны (2) + (3)		2,0	мг	-7,9	-0,5	+0,1	-0,3	+2,8	+1,7	-2,1	-
Экзозоны (4) + (5)		2,0	мг	+6,4	+0,6	+1,3	+0,3	-2,7	+0,4	+0,1	-6,0
Общий баланс		4,0	мг	-1,5	+0,1	+1,4	0	+0,1	+2,1	-2,0	-6,0

Т а б л и ц а 33

Сопоставление привноса (+) и выноса (-) вещества (в мг) в эндо- и экзоконтактных зонах экспериментальных колонок

№ опыта	Раствор	Зоны колонки	Мощность, мм	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	CO <sub>2</sub>
158/4	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
1034/2	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	+0,1	+2,1	-2,0	-6,0
БМ-1	0,8 м NaCl+ +0,2 м KCl+ +5 · 10 <sup>-3</sup> 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	-1,5	+0,4	-0,4	-5,2
1090	0,1 м HCl	Эндозоны (4) + (5) + (6)	2,0	-4,7	-0,2	+0,2	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	10,4	0	+1,6	+0,2	-0,4	-1,2	-1,9	-4,0
1089	1,0 м CaCl <sub>2</sub>	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	-33,2
		Суммарный баланс	11,5	-4,4	+0,2	-1,0	+0,5	-21,5	-5,5	-5,4	-33,2
143/4	1,0 м MgCl <sub>2</sub>	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	-30,3
		Суммарный баланс	13,6	+10,3	+6,3	+1,5	+15,3	-11,9	-4,7	-6,7	-30,3

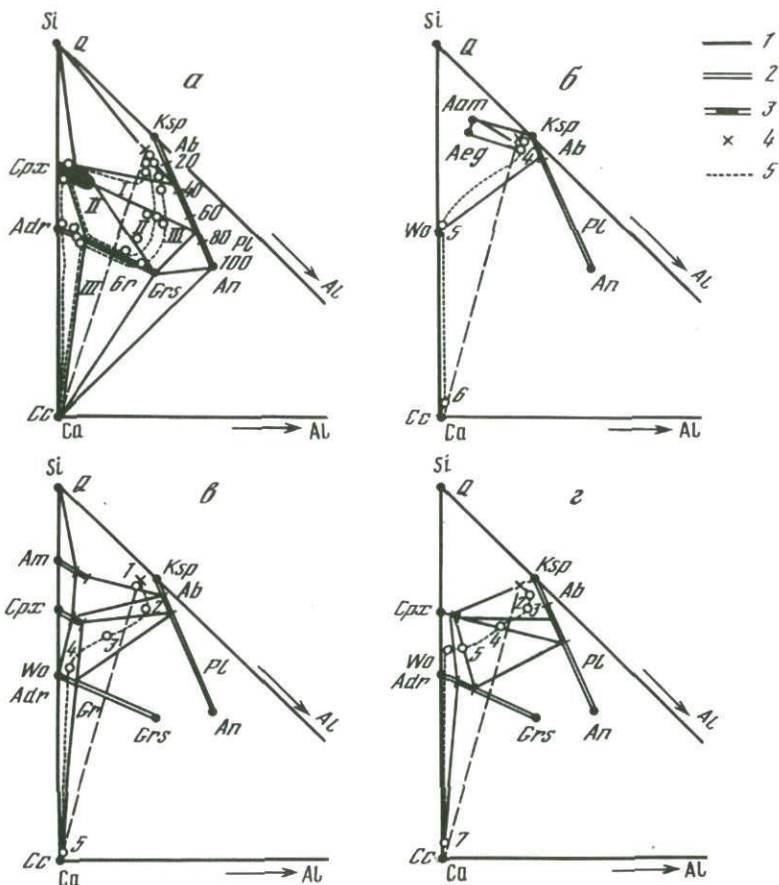


Рис. 74. Диаграммы состав – парагенезис для природных скарнов Турьинских месторождений (а) и экспериментальных колонок (б–г)

б – оп. 158/4; в – оп. 1034/2; г – оп. БМ-1; д – оп. 1090; е – оп. 1089; ж – оп. 143/4; з – оп. 168/2; условия опытов и схемы строения колонок см. в табл. 28; 1 – сосуществующие фазы; 2 – теоретические пределы составов минералов – твердых растворов; 3 – области составов, реализующихся в зонах данной колонки; 4 – состав исходного гранодиорита; 5 – путь эволюции минеральных парагенезисов зон вдоль колонки от гранодиорита до мрамора

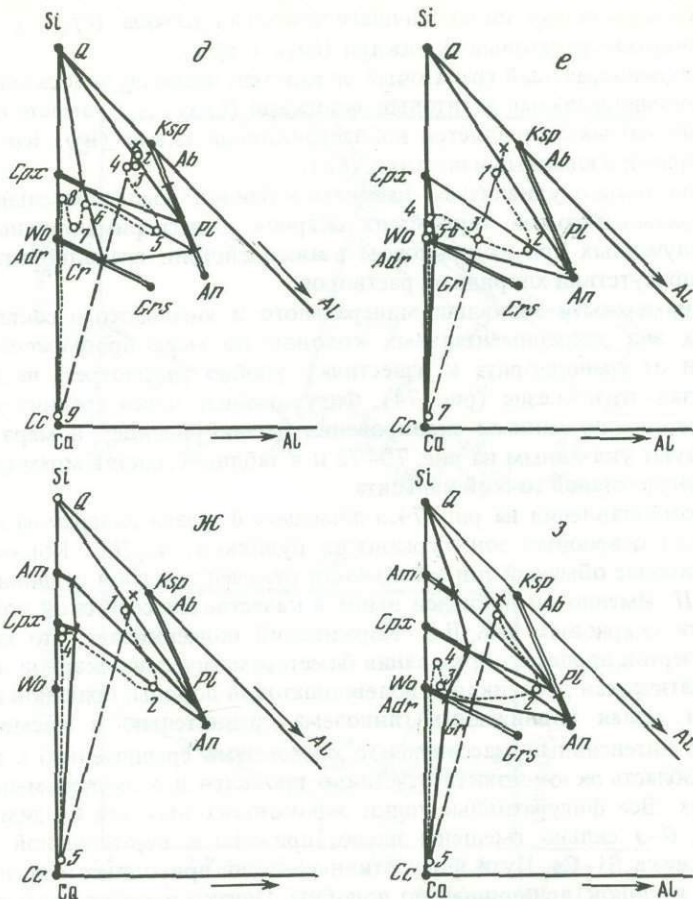
щееся уменьшением железистости пироксена, нуждается в объяснении.

Как было показано нами ранее [59], образование существенно андрадитового граната в экзоконтактовых зонах, по-видимому, связано с локальным производством кислорода при замещении кальцита волластонитом и другими силикатными минералами:



Освобождение при этой реакции  $\text{CO}_2$  вызывает сдвиг вправо установившегося во флюиде окислительно-восстановительного равновесия:





В результате в области протекания реакции разложения кальцита локально возрастает концентрация кислорода и возникает его диффузионный поток в сторону гранодиорита, навстречу потоку железа. В экспериментальных кол. 1089, 168/2, 170/2 и др. (см. табл. 28) окислением Fe и связыванием его в андрадитовый гранат может быть объяснено резкое понижение железистости клинопироксена в экзокскарновых зонах вплоть до диопсида. Можно полагать, что подобный механизм действует и в природе, поскольку экзоконтактный гранат всегда имеет более высокую железистость, чем гранат эндоскарнов [28, 74].

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 [74]:

0. Кварцевый диорит.

1. Осветленный кварцевый диорит ( $Pl_{20-35} + Q + Crx$ ).

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.

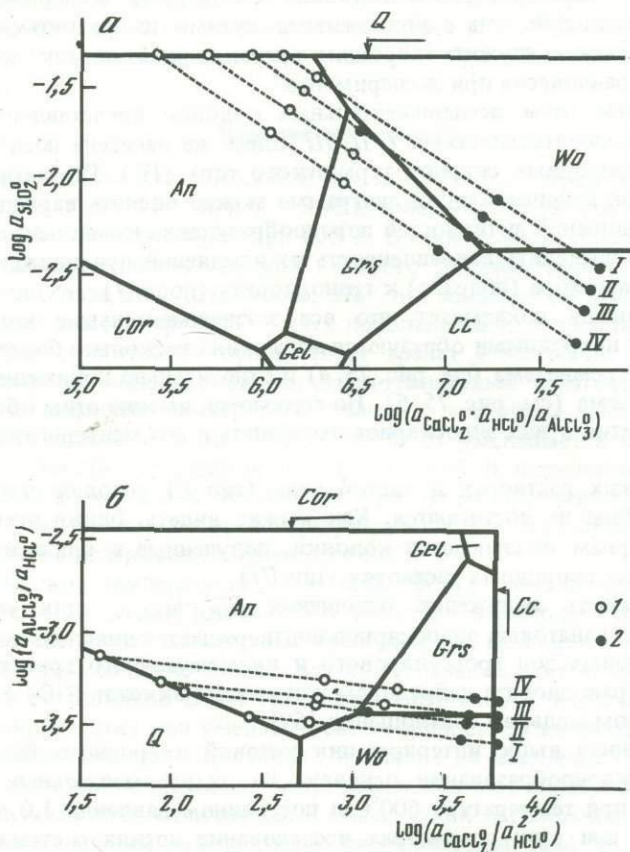
Закономерности эволюции минерального и химического состава реакционных зон экспериментальных колонок по мере продвижения вдоль колонки от гранодиорита к известняку удобно рассмотреть на диаграммах состав—парагенезис (рис. 74). Фигуративные точки средних составов зон нанесены по данным сканирования на микрозонде; номера зон соответствуют указанным на рис. 70–72 и в таблицах, состав мрамора совпадает с фигуративной точкой кальцита.

Для сопоставления на рис. 74, а помещена фазовая диаграмма составов для пород скарновых зон Турьинских рудников, по Д.С. Коржинскому [74]. Наиболее обычный тип зональности отмечен точечной 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.

Более интенсивный массоперенос кремнезема сравнительно с глиноземом в область экзоконтакта отчетливо проявлен и в экспериментальных колонках. Все фигуративные точки экзоконтактовых зон на диаграммах рис. 74, 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. 71, 72) происходит частичный вынос  $Al_2O_3$ , в результате чего фигуративная точка зоны располагается не правее, а левее соединительной линии гранодиорит–кальцит (см. рис. 74, б–д), а максимальная десиликация проявлена в предыдущей пироксен-плаггиоклазовой зоне.

На рис. 75 приведена расчетная диаграмма фазовых соотношений в упрощенной скарновой системе  $CaO-Al_2O_3-SiO_2-H_2O-HCl-CO_2$  в координатах активностей нейтральных хлоридных комплексов  $HCl^0$ ,  $CaCl_2^0$ ,  $AlCl_3^0$  и растворенного в воде кремнезема  $SiO_2^0$ . Расчеты равновесий выполнены для условий экспериментов:  $T = 600^\circ C$ ,  $P = 1,0$  кбар,  $X_{CO_2} = 10^{-2}$ . Углекислота специально в систему не вводилась, но она содержалась в водном растворе и воздухе, заполнявшем часть вкладыша, а также выделялась при разложении кальцита. Величина ее мольной доли ( $X_{CO_2} = 10^{-2}$ ) оценена по чувствительным к давлению  $CO_2$  минеральным равновесиям [59].



Р и с. 75. Расположение линий последовательностей зон экспериментальных и природных скарновых колонок на диаграммах активностей в модельной скарновой системе  $CaO-Al_2O_3-SiO_2-H_2O-HCl-CO_2$  при  $T = 600^\circ C, P = 1,0$  кбар,  $X_{CO_2} = 10^{-2}$

I - оп. 158/4; II - оп. 1034/2, БМ-1, 1090; III - оп. 1089, 143/4<sup>2</sup>, 168/2; IV - зональность турьинских скарнов; 1 - эндоконтактные зоны; 2 - экзоконтактные зоны

По минеральным парагенезисам зон могут быть выделены три типа экспериментальных колонок: I - без граната (в растворах NaOH, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, NaF, Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>, KOH и в чистой H<sub>2</sub>O); II - колонки с существенно андрадитовым гранатом в экзоскарновых зонах при отсутствии граната в эндоконтакте (в растворах AlCl<sub>3</sub>, FeCl<sub>3</sub>, FeCl<sub>2</sub>, иногда в CaCl<sub>2</sub> и MgCl<sub>2</sub>); III - колонки с андрадитовым гранатом в экзоконтактных зонах и гранатом промежуточного состава со стороны эндоконтакта (в растворах NaCl, KCl, относительно слабо концентрированном растворе HCl, иногда в CaCl<sub>2</sub> и MgCl<sub>2</sub>).

На диаграмму ориентировочно нанесены фигуративные точки зон экспериментальных колонок в соответствии с их фазовым составом и про-

ведены пунктирные 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*). По расположению точек на этой количественной диаграмме можно 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. 75, *a*) и относительно пониженной активности глинозема (см. рис. 75, *б*). По-видимому, именно этим объясняется 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 [59].

Предложенная выше интерпретация условий природного биметасоматического скарнообразования основана на экспериментальных данных, полученных при температуре 600°C и постоянном давлении 1,0 кбар, так как только при этих параметрах исследования носили систематический характер. Осталось недостаточно изученным влияние на особенности скарновой зональности изменения  $T$ ,  $P$ ,  $f_{\text{CO}_2}$ ,  $f_{\text{O}_2}$  и других факторов метасоматизма. Полученные здесь результаты нуждаются в последующей детализации и уточнении.

Изменение фугитивности кислорода в широком диапазоне значений от уровня буфера *MH* до буфера *IM* принципиально не сказывается на минеральных парагенезисах реакционных зон, отмечается лишь закономерное уменьшение ширины  $Wo + Adr$  зоны по мере перехода к более восстановительным условиям.

Введение  $\text{CO}_2$  во флюид также не сопровождается возникновением какой-либо существенно иной зональности. Отличия от опытов без  $\text{CO}_2$  проявляются в заметном увеличении мощности как экзоконтактной части колонки ( $Wo$ ), так и эндоконтактной  $Pl + Cpx$  зоны, выраженном наиболее сильно при  $X_{\text{CO}_2} = 0,1-0,2$ . В передовой  $Wo$  зоне почти всегда присутствует кальцит. В опыте с  $X_{\text{CO}_2} = 0,5$  непосредственно со стороны экзоконтакта образовалась зона темно-зеленого геденбергита, сменяющегося дальше зоной  $Wo + Adr$ , которая, как и во всех опытах с  $\text{CO}_2$ , имеет от-

четливую тенденцию к разделению на две зоны:  $Adr + Wo$  (ближе к исходному контакту) и чисто  $Wo$  зону, наступающую на известняк.

В двух опытах при более высоком давлении (2,0 и 5,0 кбар) не получен андрадит, но в последнем случае среди  $Pl + Crx$  зоны присутствует эпидот ( $Ep_{15}$ ).

### Влияние температуры

Зависимость строения колонок от температуры отражена на схемах, приведенных в табл. 34. При  $T = 500^\circ\text{C}$  зональная структура почти ничем не отличается от полученной при  $600^\circ\text{C}$ . В обоих случаях вблизи контакта по гранодиориту образуется зона богатого железом пироксена с реликтами плагиоклаза. Как отмечалось, этот тип зональности наиболее обычен и для серии опытов при  $600^\circ\text{C}$ , хотя довольно часто совместно с пироксеном вместо реликтов  $Pl$  присутствует гранат и возникает характерный для природных эндоскарнов пироксен-гранатовый парагенезис. С дальнейшим понижением температуры условия для образования скарновых колонок ухудшаются. В оп. БМ-11/1 ( $400^\circ\text{C}$ ) уменьшается мощность  $Wo$  зоны и количество андрадитового граната в ней. В эндоконтактной части колонки исчезает очень устойчивая при более высоких температурах  $Pl + Crx$  зона, вместо которой образуется зона  $Pl + Am$  с примесью редких кристаллов Fe-содержащего пренита ( $Pm_{12}$ ).

При высоких температурах ( $800, 850, 900^\circ\text{C}$ ) гранодиорит в присутствии раствора 1,0 *m* NaCl плавится и известняк взаимодействует с расплавом. Тем не менее со стороны гранодиорита возникают маломощные контактово-реакционные зоны в результате выноса кремнезема, привноса кальция и образования более тугоплавких составов. С возрастанием температуры ширина этих зон уменьшается, а мощность экзоконтактной части колонки увеличивается. При  $800^\circ\text{C}$ , несмотря на плавление гранодиорита, в приконтактной области по нему, как и обычно, образуется пироксен-плагиоклазовая зона, отличающаяся более основным составом плагиоклаза и несколько меньшей железистостью пироксена (см. табл. 34, оп. 1057/2). От алюмосиликатного расплава эта зона отделена "сиенитовой" ассоциацией  $Pl_{35} + Ksp + Am$ . Экзоконтактная волластонитовая зона окаймлена со стороны кальция узкой полоской мервинита  $Ca_3Mg(SiO_4)_2$ . Гранат присутствует только у самого контакта (0,05 мм), причем это не андрадит, обычный для более низких температур, а промежуточный гранат переменного состава с содержанием гроссулярового минала от 15 до 50 мол.%. Таким образом, при  $800^\circ\text{C}$  становится заметным диффузионный перенос глинозема, хотя Si и Mg мигрируют на значительно большее расстояние, чем Al и Fe.

Дальнейшее повышение температуры до  $850^\circ\text{C}$  (оп. 1044/2) приводит к резкому возрастанию миграционной активности глинозема, что фиксируется развитием мелилита  $Ca_2(Mg, Al)(SiAl)_2O_7$  по кальциту на расстоянии до 6,1 мм от исходного контакта. Общим для всех высокотемпературных колонок ( $T \geq 800^\circ\text{C}$ ) является закономерное увеличение основности плагиоклаза, магнезиальности клинопироксена и глиноземистости граната с возрастанием температуры. Особенно показательно повышение основности плагиоклаза вплоть до битовнита (80–90 мол.%  $An$ ) вблизи контакта.

Таблица 34

Влияние температуры на строение экспериментальных биметасоматических колонок известковых скарнов ( $P = 0,1$  кбар, раствор  $1,0 \text{ м NaCl}$ , буфер  $NNO$ )

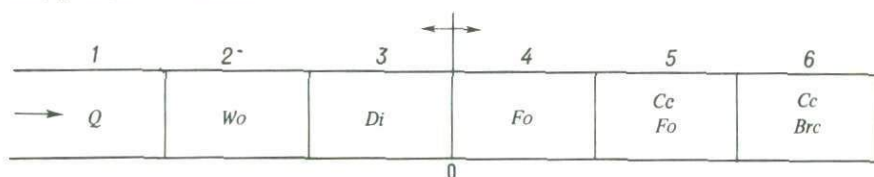
№ опыта	$T^{\circ}C$	$t, \text{ч}$	pH до/после опыта	Строение колонки							
БМ-11/1	400	336	5,90/4,89	$\rightarrow Q \text{ Pl } Am_{4,5} (Ksp)$	$Pl_{30} Am_{40} (Prn_{1,2})$	$Cpx_{70} (Pl)$	$\longleftrightarrow$	$Wo (Adr)$	$Cc$		
				1,20	0,03	0		0,24 мм			
БМ-13/1	500	336	6,20/3,72	$\rightarrow Q \text{ Pl}_{30} Am_{40}$	$Pl_{35} Cpx_{55}$	$Cpx_{75} (Pl)$	$\longleftrightarrow$	$Wo \text{ Adr}$	$Cc$		
				2,10	0,04	0		0,40 мм			
135/1	600	336	5,90/3,90	$\rightarrow Q \text{ Pl}_{25} Am_{27}$	$Pl_{30} Cpx_{60}$	$Cpx_{80} (Pl)$	$\longleftrightarrow$	$Wo \text{ Adr}$	$Cc$		
				1,60	0,05	0		0,50 мм			
1057/2	800	66	6,00/He ан.	Стекло	$Pl_{35} Ksp Am$	$Pl_{80} Cpx_{45}$	$\longleftrightarrow$	$Wo \text{ Gr}_{65}$	$Wo$	$Mer$	$Cc \leftarrow$
				1,40	0,3	0	0,05	1,5	1,7 мм		
1044/2	850	161	6,00/He ан.	Стекло	$Pl \text{ Cpx } Ksp$	$\longleftrightarrow$	$Wo \text{ Mel}_{65} \text{ Gr}_{10-70}$	$Wo \text{ Mel}_{55}$	$Mel_{55}$	$Cc \leftarrow$	
				0,3	0	3,2	5,0	6,1 мм			

## МОДЕЛИРОВАНИЕ МАГНЕЗИАЛЬНЫХ СКАРНОВ

Контакт кварца с доломитом представляет удобную модель для исследования биметасоматического взаимодействия карбонатных и силикатных пород. В экспериментах использовали природный доломит, кальцит-бруситовый мрамор и искусственную смесь кальцита с бруситом с соответствующим стехиометрии доломита соотношением Ca и Mg. Не было установлено каких-либо заметных различий в строении образующихся колонок при замене одного из этих исходных веществ другим. При  $T = 600^\circ\text{C}$  доломит, как правило, разлагался на смесь *Cc + Brc*.

Появление в карбонатной породе магния существенно изменяет строение экзоконтактной части колонки, в составе которой главную роль играет форстерит. Условия стабильности форстерита в системе  $\text{MgO}-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$  экспериментально изучены В. Йоханнесом [199] (рис. 76). Как видно на диаграмме, форстерит — высокотемпературный минерал, имеющий нижний предел стабильности  $365^\circ\text{C}$  в чисто водной системе и около  $470-480^\circ\text{C}$  в реальных условиях скарнообразования при  $X_{\text{CO}_2} > 0,05$ .

Для всей серии опытов по контактовому взаимодействию кварца с доломитом при  $T = 600^\circ\text{C}$ ,  $P = 1,0$  кбар в присутствии  $1,0 m$  NaCl характерен следующий тип колонки:



На фиг. 20 помещена фотография колонки, полученной в опыте, длившемся 3,5 мес. За время опыта суммарная мощность реакционных зон достигла 5,3 мм, из них большая часть (4,1 мм) приходится на долю экзоконтактных форстеритовых парагенезисов, более рыхлых по структуре, чем плотные полосы диопсидовой и волластонитовой эндоконтактных зон. В химическом отношении процесс характеризуется интенсивной миграцией кремнезема в доломит и опережающей миграцией Ca по сравнению с Mg из доломита в сторону кварца. В результате более интенсивного выноса Ca в приконтактной части доломита образуется мономинеральная форстеритовая зона, совершенно не содержащая кальция, которая сменяется дальше кальцифицированным парагенезисом *Cc + Fo*.

Контактовое взаимодействие доломита с гранодиоритом систематически изучено только при  $T = 600^\circ\text{C}$  и  $P = 1,0$  кбар. Биметасоматические колонки, возникающие в этих условиях, объединяют основные черты строения колонок, образующихся на контакте кварца с доломитом и гранодиорита с известняком, как бы наследуя от первых строение экзоконтактной части, а от вторых — эндоконтактной. Однако, в отличие от контакта с известняком, в опытах с доломитом никогда не возникает гранат.

На рис. 77 показано строение типичной колонки, образующейся в присутствии раствора  $1,0 m$  NaCl. В отличие от других аналогичных графиков здесь сумма окислов приведена к 100 мас.%. В экзоконтактной части примечательно формирование своеобразной "рудной" форстерит-магнетитовой

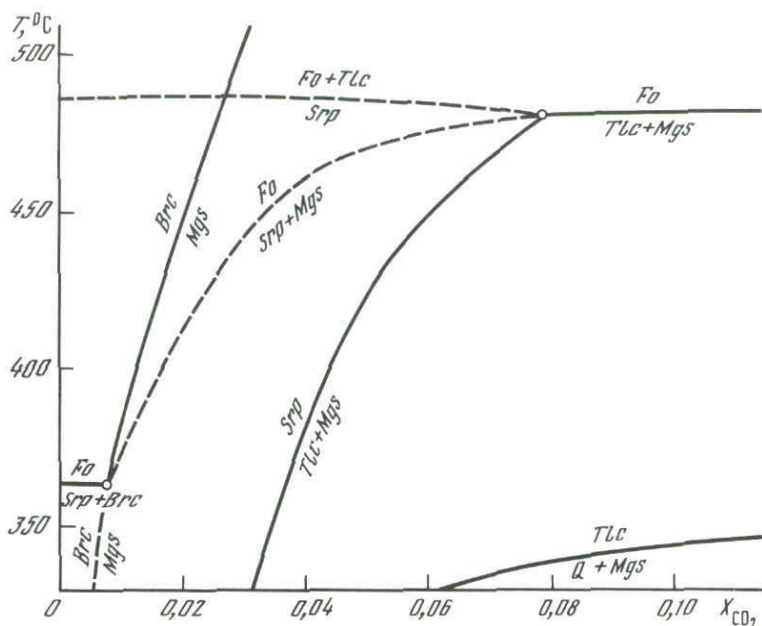


Рис. 76.  $T-X_{CO_2}$  диаграмма фазовых равновесий в системе  $MgO-SiO_2-H_2O-CO_2$  при  $P_{общ} = 1,0$  кбар, по экспериментальным данным В. Йоханнеса [199]

зоны:  $Fo \rightarrow |Fo + Mt \rightarrow |Fo + Cc$ . Очевидно, что железо извлекается из гранодиорита, переносится на сторону доломита и концентрированно отлагается в виде четкой магнетитовой полосы (зоны) в строго определенном месте — на фронте растворения кальцита. Некоторое количество железа фиксируется в форстерите, железистость которого в целом невысока и закономерно снижается с приближением к контакту. Неоднородное распределение железа в приконтактной части кол. 132/12, подчеркивающее ее зональное строение, хорошо видно на фотографии, сделанной на микрозонде в характеристических лучах железа (см. фиг. 21). Выпадение магнетита может быть связано с понижением кислотности раствора при растворении кальцита или с локальным возрастанием фугитивности кислорода по предложенному выше механизму в связи с выделением  $CO_2$ .

На рис. 78, по данным локального анализа на микрозонде, показано изменение железистости силикатных минералов, клинопироксена и форстерита в этих же зонах. В отличие от колонок известковых скарнов железистость  $Srp$  в мономинеральной пироксеновой зоне не возрастает, а уменьшается по направлению к доломиту. Аналогичным образом уменьшается железистость форстерита, что находится в полном соответствии с встречным направлением диффузионных потоков Fe и Mg. И лишь отложение магнетита, обусловленное локальным окислением двухвалентного железа в зоне (б), нарушает эту картину.

**Изменение температуры** существенно влияет на фазовый состав и другие особенности модельных колонок магниезных скарнов. От 500 до 700°C выделяется область образования колонок, аналогичных описанным выше

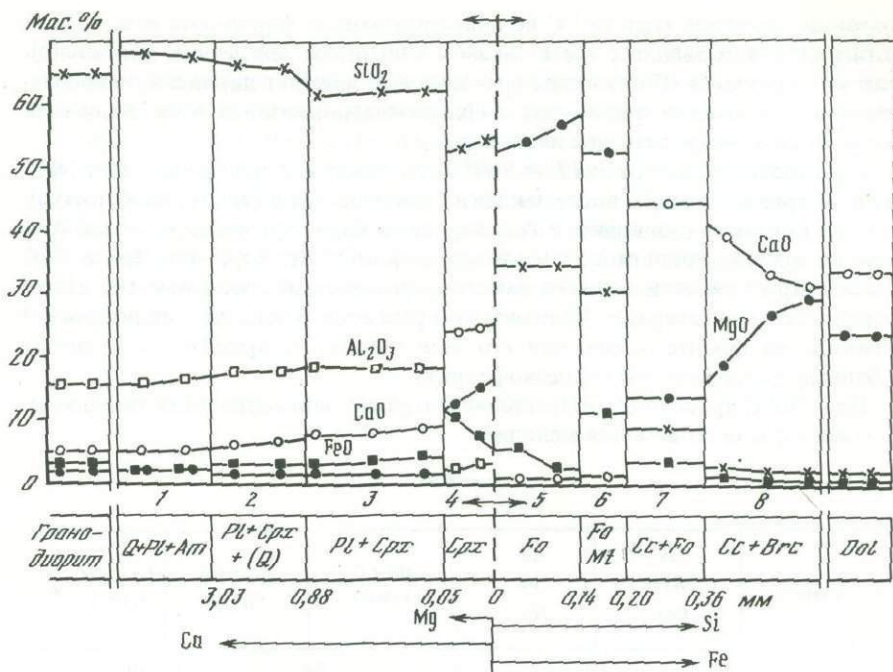


Рис. 77. Экспериментальная колонка магниальных скарнов, полученная при контактах взаимодействия гранодиорита с доломитом в присутствии раствора 1,0*m* NaCl (оп. 132/12,  $T = 600^{\circ}\text{C}$ ,  $P = 1,0$  кбар, 1,0 *m* NaCl,  $\text{pH} = 6,20/2,80$ ,  $t = 335$  ч)

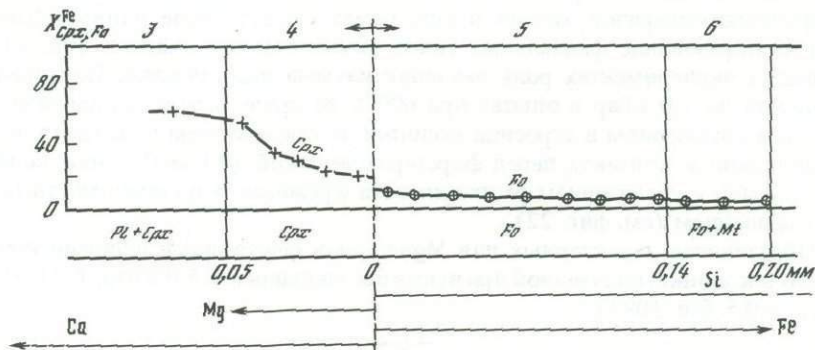


Рис. 78. Закономерное понижение железистости Sprz и Fo при движении от гранодиорита к доломиту в кол. 132/12 магниальных скарнов

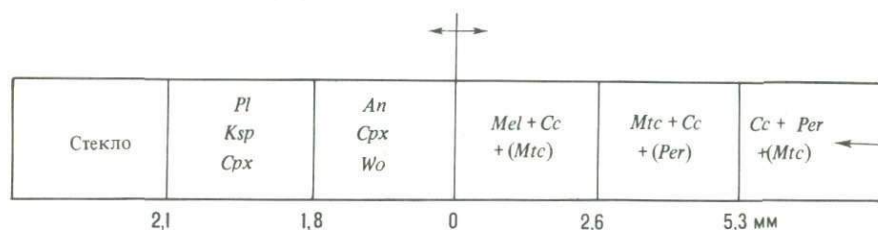
3-6 — номера зон, соответствующие рис. 77

при  $600^{\circ}\text{C}$ . В эндоконтактных зонах по мере снижения температуры заметно уменьшение количества клинопироксена за счет более интенсивного развития амфибола. Со стороны доломита колонка сохраняет стандартное строение за исключением появления при  $550^{\circ}\text{C}$  узкой приконтактной зоны Mg-хлорита, близкого к антигориту, и отсутствия при  $500^{\circ}\text{C}$  отложения магнетита. За пределами температурного диапазона  $500-700^{\circ}\text{C}$  тип

колонки меняется. При 400°С по доломиту вместо форстерита развивается антигорит в ассоциации с тремолитом и кальцитом. Магнетит в этих колонках не образуется. Со стороны гранодиорита исчезает пироксен, непосредственно к контакту примыкает амфибол-плагноклазовая зона. Калиевый полевой шпат везде замещен плагноклазом.

В высокотемпературных ( $T \geq 800^\circ\text{C}$ ) условиях в присутствии 1,0 *m* NaCl гранодиорит плавится и после закалки превращается в стекло, по которому вблизи контакта развиваются бескварцевые более тугоплавкие зоны, сложенные основным плагноклазом в ассоциации с *Cpx*, *Ksp*, *Am*. При 800°С в экзоскарновой части колонки вместо форстерита, иногда совместно с ним, появляется монтчеллит. Доломит превращается в кальцит-периклазовый мрамор, на фронте замещения его монтчеллитом выделяется магнетит с большим содержанием магнезиоферрита.

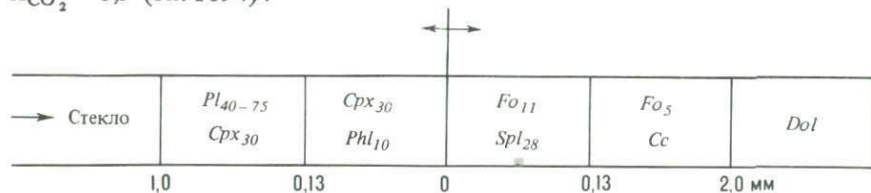
При 850°С происходит возрастание миграционной активности глинозема, в экзоконтакте появляется мелилит:



Общей особенностью всех контактово-реакционных зон колонки является отсутствие кальцита в качестве самостоятельной фазы.

На основании экспериментальных и расчетных данных по равновесиям скарновых минералов можно предполагать существенное влияние давления на образование фациальных типов магнезиальных скарнов [36, 103]. В наших экспериментах роль давления изучена недостаточно. Повышение давления до 2,0 кбар в опытах при 600°С не приводило к каким-либо заметным изменениям в строении колонки за исключением появления непосредственно у контакта перед форстеритом узкой (0,1 мм) зонки талька, что связано с увеличением растворимости кремнезема и стабильности талька с давлением (см. фиг. 22).

Образование характерных для Mg-скарнов флогопита и шпинели имело место в колонке, полученной при высоком давлении  $P = 5,0$  кбар,  $T = 800^\circ\text{C}$ ,  $X_{\text{CO}_2} = 0,5$  (оп. 1094):



Шпинель содержит 28 мол.% герцинита, форстерит также обладает повышенной железистостью, а пироксен эндоконтактовых зон более магнезиальный, чем обычно. Характерна высокая основность плагноклаза, типичная для высокотемпературных биметасоматических колонок.

**Влияние состава раствора.** Характер контактово-реакционного взаимодействия гранодиорита с доломитом также во многом определяется кислотностью—щелочностью среды. Независимо от катионного или анионного состава раствора в щелочных условиях из гранодиорита интенсивно выносятся кремнезем. В приконтактных зонах исчезают кварц и калиевый полевой шпат, а иногда и плагиоклаз, биотит становится более магнезиальным, приближаясь по составу к флогопиту. По доломиту образуется хорошо развитая диоксидовая зона, сменяющаяся с удалением от контакта кальцит-форстеритовой. В присутствии фторидных растворов появляются флюорит, норбергит, куспидин. Колонки, полученные в этих условиях, имеют много общего с природными магнезиальными скарнами.

## Часть II

# ПРОБЛЕМЫ ОБРАЗОВАНИЯ МЕТАСОМАТИЧЕСКИХ ПОРОД

Во II части книги на основании результатов экспериментального моделирования, изложенных в I части, рассмотрены принципиальные общие проблемы метасоматизма: метасоматическая зональность, гидротермальный транспорт химических компонентов, граничные условия образования главных типов метасоматических пород по  $T$ ,  $P$ ,  $a_{\text{ВПК}}$  и другим физико-химическим параметрам. Необходимо отметить, что только последний круг вопросов, касающийся параметров метасоматического минералообразования, имеет более или менее удовлетворительную экспериментальную базу благодаря традиционно хорошо развитому направлению экспериментальной минералогии — исследованию минеральных равновесий. В то же время не менее важные для учения о метасоматизме аспекты развития процесса в пространстве и во времени экспериментально изучены недостаточно. Для этого необходимы другие экспериментальные методы, позволяющие исследовать процессы геохимического транспорта.

Развиваемый нами метод моделирования метасоматической зональности в этом отношении является одним из наиболее универсальных, так как позволяет наряду с равновесными характеристиками условий минералообразования получать необходимую количественную и качественную информацию о механизмах, кинетике и динамике метасоматических процессов. Вместе с тем задачи исследования диффузионного и инфильтрационного транспорта в поровом пространстве горных пород, тесно связанные с проблемами метасоматизма, потребовали разработки специальных методик и проведения дополнительных экспериментальных исследований по диффузии, фильтрации и тепловому разуплотнению горных пород.

## ГЛАВА 8

### МЕТАСОМАТИЧЕСКАЯ ЗОНАЛЬНОСТЬ

Метасоматические породы в отличие от метаморфических редко бывают однородными на большом протяжении. Для них типично развитие специфической метасоматической зональности, выражающейся в последовательной смене зон различного минерального состава. Метасоматическая зональность проявляется на небольших расстояниях и часто сопровождается значительными изменениями содержаний породообразующих компонентов по зонам. Выявление и детальное изучение метасоматической зональности должно лежать в основе любых исследований метасоматических процессов.

## ОБЩИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОГО МЕТАСОМАТОЗА

### Зональное строение экспериментальных метасоматических колонок

Результаты моделирования однозначно подтверждают, что правильная зональная структура является наиболее общей чертой всех экспериментальных метасоматических колонок независимо от типа процесса. На фотографиях и схемах строения колонок, приведенных в предыдущих главах, зональная структура всегда отчетливо выражена. Визуально смена зон подчеркивается различной окраской или габитусом минералов. Так, например, в колонках щелочного метасоматоза наиболее эффектно выглядит канкринитовая зона (см. фиг. 6, 7). Благодаря исчезновению темного магнетита на фотоснимке (см. фиг. 12) видна четкая граница между зонами (1) и (2) в колонке эгириновых метасоматитов по куммингтонитовым сланцам. Тыловые зоны колонок кислотного метасоматоза всегда имеют белый цвет и резко отделяются от остальной части (см. фиг. 3, 4). Интенсивная полевошпатизация породы также сопровождается осветлением (см. рис. 53). В биметасоматических колонках всегда отчетливо выражена волластонитовая зона, образованная длиннопризматическими и волокнистыми кристаллами, ориентированными вдоль оси колонки (см. фиг. 17–19). Пироксен-плагиоклазовая зона, развивающаяся по гранодиориту, выделяется более темным цветом.

Мощности метасоматических зон в разных колонках очень различны. В опытах с агрессивными растворами 0,1–1,0 *m* HCl, CaCl<sub>2</sub>, MgCl<sub>2</sub>, KCl, KF, NaF, NaOH, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> и др. порода изменяется на большую глубину (иногда вплоть до дна пробирки) и мощности отдельных зон достигают нескольких миллиметров и даже сантиметров за время опыта 100–300 ч. Нейтральные и слабо концентрированные растворы производят более слабые изменения, ограничивающиеся за это же время первыми миллиметрами от открытого конца пробирки, тогда как глубже сохраняется почти неизменная порода.

Самыми маломощными оказываются серии приконтактных биметасоматических зон, обладающие при этом наиболее четким зональным строением и наиболее контрастными изменениями химического состава. С удалением от контакта в обе стороны мощности зон, как правило, возрастают, а перепады содержания компонентов на их границах уменьшаются.

Определенная последовательность зон характеризует каждый тип метасоматического процесса. При постепенном изменении условий опытов данный тип зональной колонки до известных пределов сохраняется, а дальше сменяется другим. Используя этот метод, можно находить граничные значения интенсивных параметров, контролирующих образование различных типов метасоматитов, так называемых факторов метасоматоза ( $\Phi M$ ) [30]. Как было показано в главе 2, для широкого класса кислотных метасоматитов одним из таких определяющих параметров является отношение  $m_{\text{KCl}}/m_{\text{HCl}}$  в растворе. Зависимость структуры метасоматической колонки от изменения интенсивных параметров может быть изображена на предложенных нами диаграммах типа  $X-\Phi M$ , где по оси абсцисс откладывается значение соответствующего фактора метасоматоза, а по оси ординат — рас-

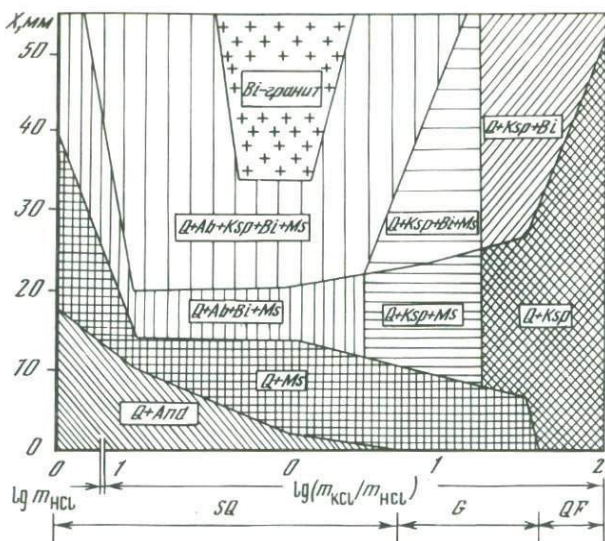


Рис. 79. Зависимость зонального строения экспериментальных колонок кислотного метасоматоза гранита от величины отношения  $m_{\text{KCl}}/m_{\text{HCl}}$  при  $T = 500^\circ\text{C}$ ,  $P = 1,0$  кбар,  $t = 336$  ч, кварц в избытке (в растворах  $\text{KCl} + \text{HCl}$  концентрация  $\text{HCl} = 0,1m = \text{const}$ ). Пояснения в тексте

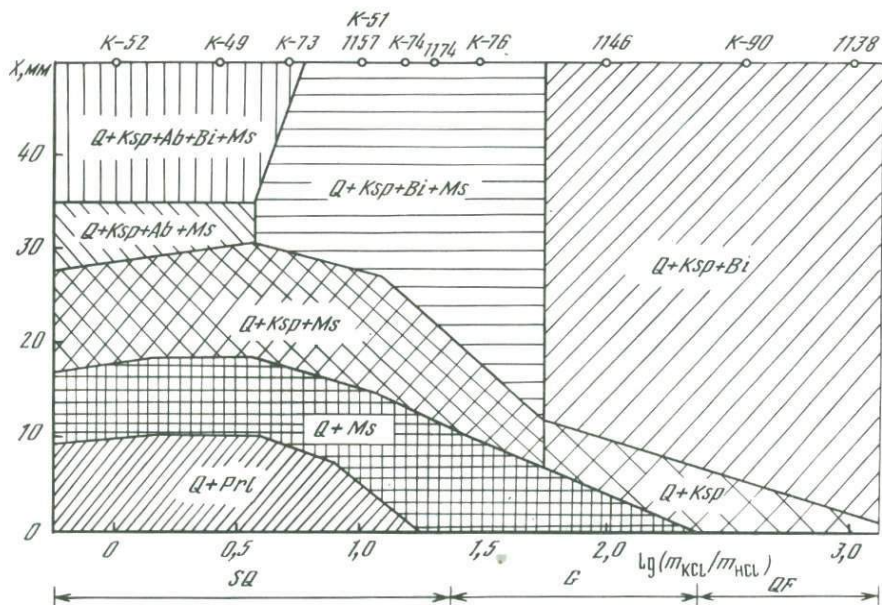


Рис. 80. Зависимость зонального строения экспериментальных колонок кислотного метасоматоза гранита от величины отношения  $m_{\text{KCl}}/m_{\text{HCl}}$  при  $T = 400^\circ\text{C}$ ,  $P = 1,0$  кбар,  $t = 336$  ч, кварц в избытке (в диапазоне значений  $\lg(m_{\text{KCl}}/m_{\text{HCl}})$  от 0 до 1,0  $m_{\text{HCl}} = 1,0m = \text{const}$ ; в диапазоне от 1,0 до 3,0  $m_{\text{KCl}} = 1,0m = \text{const}$ ). Цифры сверху – номера опытов

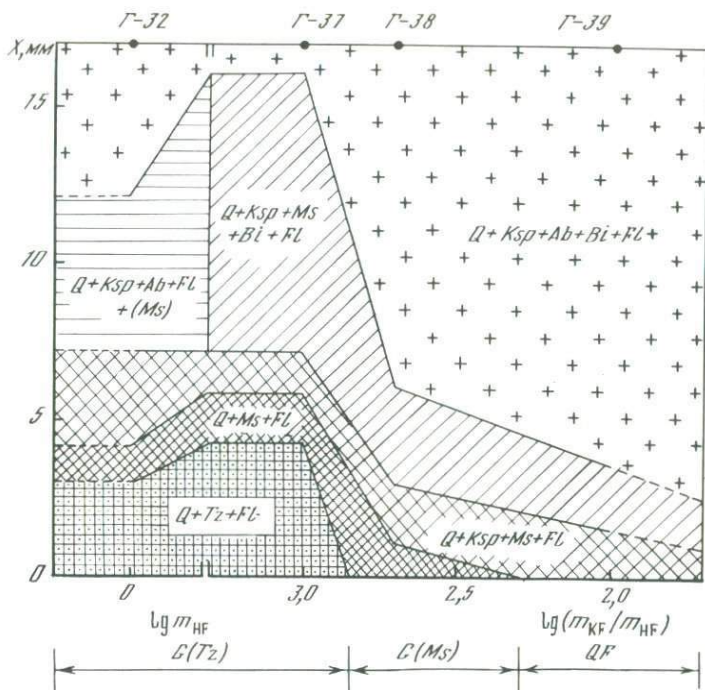


Рис. 81. Зависимость зонального строения экспериментальных колонок кислотного метасоматоза гранита от величины отношения  $m_{KF}/m_{HF}$  при  $T = 500^\circ\text{C}$ ,  $P = 1,0$  кбар, кварц в избытке,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в избытке,  $t = 336$  ч (в растворах KF + HF концентрация  $\text{KF} = 10^{-3} m = \text{const}$ ). Цифры вверху – номера опытов

стояние границ метасоматических зон колонки от нулевого сечения – места вступления исходного раствора в породу.

На рис. 79–81 такие диаграммы представлены для экспериментального кислотного метасоматоза гранитов под действием хлоридных и фторидных K-содержащих растворов. Каждому составу раствора (величине отношения  $m_{KCl}/m_{HCl}$  или  $m_{KF}/m_{HF}$ ) соответствует своя метасоматическая колонка, характеризующаяся определенным фазовым составом, последовательностью и мощностью зон. Диаграммы отражают все изменения, происходящие в зональной структуре колонок в зависимости от изменения состава раствора. Буквенными индексами внизу обозначены метасоматические формации, с которыми могут быть сопоставлены экспериментальные колонки: вторичные кварциты ( $SQ$ ), грейзены ( $G$ ) и кварц-полевошпатовые метасоматиты ( $QF$ ). Стрелками отмечены пределы составов раствора для каждой из этих формаций. Они соответствуют условиям образования  $And$ ,  $Tz$ ,  $Ms$  и  $Ksp$  в тыловых зонах и согласуются с диаграммами на рис. 13, 18, 35.

В то же время анализ диаграмм на рис. 79, 80 показывает, что если равновесные соотношения между указанными минералами тыловых зон действительно определяются только величиной отношения  $m_{KCl}/m_{HCl}$  в воздействующем растворе, то минеральные парагенезисы средних и тыловых зон колонок обнаруживают зависимость от абсолютных значений кон-

центрации  $KCl$  и  $HCl$ , поскольку константы равновесий реакций, происходящих в этих зонах, в отличие от тыловой зоны, более сложные и не могут быть определены простым отношением  $a_K / a_{H^+}$ . От абсолютных концентраций зависит также мощность метасоматических зон. В частности, диаграмма на рис. 79 имеет U-образную форму, потому что в ее левой части концентрация  $HCl$  увеличивалась до  $1,0 m$ , что вызывало разложение и полное исчезновение биотита до глубины 40 мм, а в правой — повышалась концентрация  $KCl$  до 5–10 моль/кг  $H_2O$ , что приводило к интенсивной калишпатизации породы на большую глубину. На рис. 80, где концентрация  $HCl$  не поднималась выше  $0,1 m$ , а концентрация  $KCl$  — выше  $1,0 m$ , мощности  $Q + Ms$  и  $Q + Ksp$  зон в краевых частях диаграммы значительно меньше.

Сопоставление диаграмм на рис. 79 и 81 обнаруживает, что во фторидных растворах по сравнению с хлоридными все пределы сильно (на 3–4 порядка) сдвинуты влево — в область низкокальциевых растворов. Это объясняется более слабой диссоциацией  $HF$  по сравнению с  $HCl$  и сильным комплексобразованием  $HF$  с  $Si$  и  $Al$  (см. главу 3).

### Дифференциальная подвижность компонентов

Независимо от типа процесса общим свойством экспериментальных колонок является уменьшение числа минералов в направлении от неизменной породы к воздействующему раствору. Эта закономерность выражена наиболее отчетливо при кислотном выщелачивании полиминеральных пород типа гранита, когда исходные минералы последовательно разлагаются и исчезают по мере усиления степени изменения породы (см. рис. 4, 16, 19 и др.). Однако и при щелочном метасоматозе, протекающем с привнесением в породу натрия или калия, имеет место такая же тенденция (см. рис. 57–61 и др.). Обычно в передовых зонах колонок не происходит заметного привноса или выноса вещества и преобразования породы носят метаморфический характер. Число минералов при этом иногда даже увеличивается по сравнению с исходной породой. Однако затем оно начинает последовательно сокращаться к тыловым зонам, обнаруживая стремление к мономинеральности. Самые тыловые зоны, граничащие с раствором, как правило, сложены одним-двумя минералами.

В биметасоматических колонках мономинеральные зоны приурочены к исходному контакту, от которого в обе стороны число минералов в зонах возрастает. Для биметасоматоза характерно появление нескольких одно- или двуминеральных зон подряд. И только в самых внешних зонах, образованных по изначальности полиминеральному гранодиориту, присутствуют три или четыре минерала. По кварцу, известняку или доломиту развиваются одно- или двуминеральные зоны, а три минерала встречаются редко.

В соответствии с правилом фаз Коржинского [78] для изотермо-изобарической системы с вполне подвижными компонентами (ВПК)

$$r_{P,T,\mu_m} \leq k - k_m \leq k_{in},$$

где  $r_{P,T,\mu_m}$  — число фаз в системе;  $k$  — число всех компонентов системы;  $k_m$  — число ВПК;  $k_{in}$  — число инертных компонентов. Максималь-

Таблица 35

Режим подвижности компонентов при инфильтрационном экспериментальном метасоматозе биотитового гранита под действием кислого хлоридного К-содержащего раствора, не насыщенного  $\text{SiO}_2$  (оп. И-27,  $T = 500^\circ\text{C}$ ,  $P = 0,8$  кбар,  $1,0\text{ м}$   $\text{KCl} + 5 \cdot 10^{-2}\text{ м}$   $\text{HCl}$ ,  $t = 144$  ч)

№ зоны	1	2	3	4	5	0
Колонка	$Pl$ (раствор)	$Ms$	$Ms + Bi$	$Ksp + Bi$	$Q + Ksp + Bi$	$Q + Pl + Ksp + Bi$ (Bi-гранит)
Инертные компоненты	Нет	Al	Al, (Fe, Mg)	Al, (Fe, Mg)	Si, Al, (Fe, Mg)	Si, (Na, Ca), Al, (Fe, Mg)
Компоненты, переходящие во ВП состояние	Al $\uparrow\downarrow$	(Fe, Mg) $\uparrow\downarrow$	Нет	Si $\uparrow\downarrow$	(Na, Ca) $\uparrow\downarrow$	
Реакции на фронтах замещения	$Ms \rightarrow$ $\rightarrow$ раствор	$Bi \rightarrow$ $\rightarrow Ms$	$Ksp \rightarrow$ $\rightarrow Ms$	$Q \rightarrow$ $\rightarrow$ раствор	$Pl + Q \rightarrow$ $\rightarrow Ksp$	

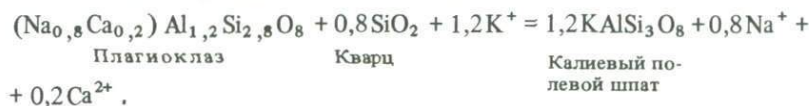
но возможное число фаз в этих условиях равно числу инертных компонентов. Иначе говоря, в общем случае с каждым инертным компонентом должно быть связано присутствие самостоятельной фазы (минерала). При многокомпонентном и многофазовом составе исходной породы сокращение числа минералов в тыловых зонах колонок до 1–2 указывает на подвижность здесь большинства компонентов системы. Руководствуясь правилом фаз и последовательностью сокращения числа минералов по мере усиления степени метасоматоза с приближением к тыловой части колонки, можно установить ряды дифференциальной подвижности компонентов, как мы это делали при рассмотрении различных типов экспериментального метасоматоза.

Анализ распределения содержаний компонентов по колонке убеждает, что основные метасоматические реакции, приводящие к изменению химического состава, приурочены к границам зон и протекают с поглощением твердыми фазами одних компонентов из межзернового раствора и выделением других в раствор, в результате чего на границах происходит смена минеральных парагенезисов. Ступенчатые перепады концентраций и резкие изломы кривых, приуроченные к межзонным границам (см. рис. 12, 19, 20 и др.), несомненно, отражают самую общую закономерность строения экспериментальных колонок.

Обобщенный вид реакций на границах зон может быть установлен по изменению химического состава породы и данным непосредственного наблюдения процессов замещения в прозрачных шлифах, иммерсионных препаратах, а также в полированных шлифах на микрозонде. Некоторые из таких реакций мы приводили выше для диффузионных колонок. Рассмотрим с позиций дифференциальной подвижности породообразующих компонентов колонку экспериментального инфильтрационного кислотного метасоматоза биотитового гранита (табл. 35, см. рис. 19).

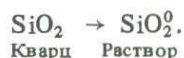
Изменение исходного гранита начинается с замещения плагиоклаза калиевым полевым шпатом. По балансу вещества между гранитом и передовой зоной колонки можно заключить, что реакция происходит при

инертном поведении  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , вполне подвижном —  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$  и по типу является реакцией ионного обмена:



На концентрационном графике в полном соответствии с записью реакции устанавливается значительный привнос  $\text{K}_2\text{O}$ , почти полный вынос  $\text{Na}_2\text{O}$  и  $\text{CaO}$  при сохранении массы всех остальных компонентов.

При переходе от зоны (5) к зоне (4) из колонки исчезает кварц, при этом содержание  $\text{SiO}_2$  ступенчато понижается на 15 мас.%, происходит реакция растворения:

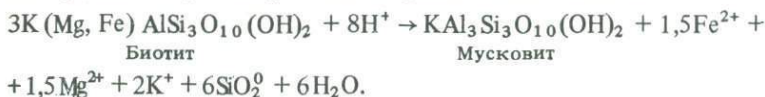


В терминах режима подвижности Si переходит из инертного во вполне подвижное состояние.

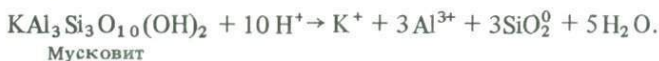
На следующей границе зон (3)/(4) происходит замещение калиевого полевого шпата мусковитом — типичная реакция гидролиза:



Ступенчатое понижение содержания  $\text{SiO}_2$  на этой границе показывает, что при мусковитизации  $Ksp$  освобождающийся кремнезем не выделяется, как обычно, в виде кварца, а растворяется, что объясняется изначальной ненасыщенностью им исходного раствора. Переход от зоны (4) к зоне (3) не сопровождается уменьшением числа фаз — это пример так называемой дополнительной зональности, развивающейся без изменения режима подвижности компонентов. Обратим внимание, что содержание калия в зоне (3) на 5 мас.% меньше, чем в зоне (4). Несмотря на то что калий привносился фильтрующимся раствором, он как ВПК фиксировался в зоне (3) только в том количестве, которое требовалось по стехиометрии мусковита для имеющейся массы инертного Al. Количество биотита в зоне (3) определялось содержанием инертного изоморфного компонента (Fe, Mg). Мусковитизация биотита происходит при переходе к зоне (2), в которой инертность сохраняет только один Al:



На схеме кол. И-27 выделена еще зона (1), не содержащая твердых фаз, в которой происходит полное растворение породы с образованием у входа раствора в пробирку пустоты на небольшую глубину (0,3 мм). Реакция растворения мусковита такова:



Таким образом, в тыловой части колонки преобладают реакции гидролиза, идущие с большим расходом  $\text{HCl}$  ( $\text{H}^+$ ) и сопровождающиеся переходом компонентов породы в раствор, в том числе и калия, несмотря на его поступление с раствором. И только после истощения кислотной агрессивности раствора в передовой части колонки происходит реакция ионного обмена, приводящая к калиевому метасоматозу гранита.

Ряд подвижности компонентов:  $\text{K}$ ,  $(\text{Na}, \text{Ca})$ ,  $\text{Si}$ ,  $(\text{Mg}, \text{Fe})$ ,  $\text{Al}$ ,  $\text{Ti}$ . Необычное положение кремния обусловлено инфильтрацией раствора, совершенно не содержащего  $\text{SiO}_2$ , что, конечно, нереально в геологических условиях. В большинстве наших диффузионных экспериментов, проводившихся с введением кремнезема в раствор, кварц в виде самостоятельной фазы сохранялся во всех зонах и ряд подвижности приобретал обычный вид, характерный для кислых и близнеутральных условий:  $\text{K}$ ,  $\text{Na}$ ,  $\text{Ca}$ ,  $\text{Mg}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{Si}$ ,  $\text{Al}$ ,  $\text{Ti}$ . Этот ряд близок к расположению соответствующих катионов в порядке возрастания электроотрицательности (по В.А. Жарикову) и к ряду понижения основности породобразующих окислов (по А.А. Маракушеву). Несомненно, он отражает фундаментальные свойства элементов в отношении способности к ионизации по основному (катионному) типу.

Однако подвижность компонентов в метасоматических колонках является неким интегральным показателем условий процесса и, кроме свойств элементов, зависит от многих других факторов, способных нарушать указанную последовательность. В общем случае увеличение как содержания компонентов в породе, так и его концентрации в воздействующем растворе способствует повышению инертности компонента при метасоматическом процессе. Эти закономерности хорошо описываются приближенным выражением скорости продвижения диффузионного фронта полного растворения однокомпонентного минерала [80]:

$$V = \frac{dx}{dt} = \sqrt{D_i \frac{C_i^0 - C_i}{2t\rho_i}},$$

где  $x$  — расстояние вдоль колонки;  $t$  — время;  $C_i^0$  — концентрация насыщения;  $C_i$  — концентрация компонента в воздействующем растворе;  $\rho_i$  — содержание компонента в единице объема породы. Для многокомпонентных минералов следует, конечно, рассматривать не концентрации насыщения, а произведения растворимости, но суть от этого не меняется. Наиболее подвижным будет компонент, фронт растворения (замещения) которого распространяется с наибольшей скоростью. После довательность расположения остальных фронтов по колонке отражает ряд дифференциальной подвижности.

В колонках высокотемпературного кислотного выщелачивания при низком ( $< 3$ ) отношении  $m_{\text{KCl}}/m_{\text{HCl}}$  в растворе первым из минералов исходного гранита исчезал калиевый полевой шпат (см. рис. 79). С повышением концентрации  $\text{KCl}$  ( $m_{\text{KCl}}/m_{\text{HCl}} > 3$ ) калий становился более инертным, чем натрий. Минералогически это выражалось в более раннем разложении альбита. Подобным же образом влияло введение в раствор железа. В этих условиях биотит исчезал из колонки позже полевых шпатов и вместо характерной для грейзенов зоны  $Q + Ms + Ksp$

возникали зоны двуслюдяного грейзена:  $Q + Ms + Bi$ . В растворах, не насыщенных кремнеземом, тыловые зоны колонок кислотного метасоматоза обычно сложены одним из глиноземсодержащих минералов — *And*, *Prl*, *Kl*, *Ms* или *Ksp* в зависимости от условий опыта. Добавление к раствору избыточного кварца или аморфного  $SiO_2$  всегда способствовало сохранению в тыловой зоне свободного кварца и образованию двуминеральных зон:  $Q + And$ ,  $Q + Prl$ ,  $Q + Kl$ ,  $Q + Ms$ ,  $Q + Ksp$ . В более редких случаях проявлялась тенденция к развитию монокварцевой зоны.

В.А. Жариков [30] отмечает, что для грейзенов, вторичных кварцитов и кварц-полевошпатовых метасоматитов характерна большая подвижность кальция, магния и железа по сравнению с щелочами в ряду: Ca, Fe, Mg, Na, K, Al. Это может быть свидетельством относительно высоких концентраций K и Na в воздействующих кислых растворах при недосыщенности их железом и магнием. Низкие содержания фемических компонентов в исходных ультракислых изверженных породах, по которым обычно развиваются грейзены и вторичные кварциты, также должны способствовать повышению подвижности Fe, Mg и Ca.

Экспериментально подтверждено влияние на подвижность компонентов анионного состава раствора. Так, например, введение серы повышает инертность железа за счет связывания его в пирите. Фтор препятствует выносу из породы кальция, фиксируя его во флюорите. Воздействие углекислых растворов приводит к появлению карбонатов и соответственно способствует понижению подвижности Ca, Mg и Fe.

В условиях высокой щелочности ( $pH_{исх} = 9,5-11,0$ ) ряд подвижности компонентов испытывает частичную инверсию, связанную с заметным увеличением растворимости кремния и алюминия и возрастанием их подвижности. Для колонок щелочного натриевого метасоматоза гранитоидных пород и кварц-биотитовых сланцев (см. рис. 48, 58, 60) обобщенный ряд подвижности имеет следующий вид: Na, Si, K, Al, Ca, Mg, Fe, Ti. Принципиальное значение имеет большая подвижность Si и Al по сравнению с Mg и Fe.

Для проявления подвижности алюминия, кроме условий высокой щелочности, благоприятны высокие температуры. Как показано в главе 7, резкое возрастание миграционной активности Al установлено в биметасоматических колонках при  $T = 850^\circ C$ , что фиксируется по появлению в экзоконтактных зонах гроссулярового граната, меллита, шпинели.

Титан остается наиболее инертным компонентом как в кислых, так и в щелочных условиях. Валовой анализ состава зон на микрозонде почти никогда не обнаруживает его выноса из колонки, несмотря на низкое исходное содержание. И все же в растворах очень высокой щелочности наблюдается миграция титана — привнос в колонку из стенок Ti-вкладыша с образованием высокотитанистых щелочных амфиболов, эгиринов и даже перовскита. Возрастанию мобильности титана способствует также повышение температуры. В биметасоматических колонках перенос титана в экзоконтактную область отмечался только начиная с температуры  $800^\circ C$ .

Как показывают результаты моделирования грейзенизации, изложенные в главе 3, особой спецификой обладают фторидные растворы, способные растворять и переносить большие количества Si, Al и Ti.

По морфологическим признакам можно выделить три типа кристаллообразования новых минералов при экспериментальном метасоматозе: 1) образование мономинеральных псевдоморфоз по зернам исходных минералов; 2) формирование полиминеральных псевдоморфоз; 3) кристаллизация из раствора в свободном поровом пространстве.

**Мономинеральные псевдоморфозы** наиболее обычны для альбитизации калиевого полевого шпата или калишпатизации альбита. При этом часто с зерном исходного минерала не происходит никаких видимых изменений: сохраняются неправильные контуры осколков зерен, трещины спайности, одновременность угасания. Лишь по изменению показателя преломления можно различить границу между сохранившимся ядром минерала-хозяина и замещенной периферией. Процесс замещения одного щелочного полевого шпата другим происходит быстро: за время опыта 100–300 ч зерна диаметром 0,05–0,15 мм нередко оказываются полностью замещенными не только в средних, но и в передовых зонах колонок, особенно при воздействии концентрированных растворов или инфильтрационном метасоматозе (см. рис. 12, 19, 24). Мелкие зерна иногда приобретают огранку, что более типично для условий щелочного метасоматоза (см. фиг. 23). Мономинеральные гомоосевые псевдоморфозы образуют щелочной амфибол по куммингтониту (см. фиг. 24) и эгирин по щелочному амфиболу (см. фиг. 25). Замещение при этом начинается преимущественно с торцов призматических зерен и распространяется как резким фронтом, так и опережением по спайности. Между *Aeg* и *Aam* видна очень узкая (1–5 мкм) изотропная кайма деструктурированного амфибола.

Р. Хейманн [181], изучавший замещение адуляра альбитом и альбита калиевым полевым шпатом ( $T = 700^\circ\text{C}$ ,  $P = 2,0$  кбар,  $2,0 m$  NaCl и KCl), наблюдал резкие неровные фронты замещения с пальцеобразными выступами по спайности. Он определил скорость замещения 0,1 мм/сут и высказал предположение о механизме катионного обмена с диффузией через кристаллическую решетку. Однако на приведенных фотографиях, сделанных под оптическим и электронным микроскопами, на границе замещения видны щелевидные пустоты шириной от  $< 1,0$  до 10 мкм. Можно полагать, что метасоматическое замещение в микромасштабе сопровождалось транспортом вещества через эту пограничную область, заполненную флюидной фазой. Подобный вывод подтверждают эксперименты Дж. О'Нила и Х. Тейлора [223] по изотопному и катионному обмену в щелочных полевых шпатах и плагиоклазах ( $T = 350\text{--}800^\circ\text{C}$ ,  $P = 1,0$  кбар,  $1,0\text{--}3,0 m$ , растворы KCl, NaCl, CaCl<sub>2</sub>). Основываясь на высокой скорости замещения и отсутствии изотопного обмена между раствором и реликтовым ядром замещаемого полевого шпата, авторы полагают, что замещение происходит путем растворения и переотложения вещества на границе при участии тонких пленок флюида.

Существуют неоднозначные представления о невозможности метасоматического замещения при образовании менее плотных минералов по более плотным, что обсуждалось Дж. Францем и А. Вайсбродом [172], Е.В. Добровольским [25] и др. Эту точку зрения как будто бы под-

тверждают эксперименты С. Таннера и др. [247], наблюдавших образование экранирующего слоя волластонита вокруг мелких зерен кальцита, и Дж. Брэди [163], получавшего в первые часы взаимодействия с Si-содержащим раствором тонкую (25 мкм) оболочку форстерита вокруг монокристалла периклаза, которая в дальнейшем не росла из-за бронирования поверхности периклаза форстеритом, имеющим в 4 раза больший мольный объем.

Однако в наших экспериментах с цилиндрическими образцами кристаллического кварца диаметром 10 мм, запрессованными в Pt-трубку и помещенными в раствор 1,0 *m* CaCl<sub>2</sub>, кварц за 717 ч замещался на глубину 3–4 мм (большую у стенок трубки) длиннопризматическим агрегатом волластонита (см. фиг. 26). Замещение происходило при постоянном объеме, о чем свидетельствует сохранение недеформированного, квадратного в продольном сечении контура исходного образца. Волластонит имеет почти в 2 раза больший мольный объем, чем кварц (39,93 и 22,69 см<sup>3</sup>/моль соответственно), тем не менее замещение идет со средней скоростью 0,11–0,13 мм/сут, никаких механических перемещений не происходит, *Wo* зона обладает рыхлой структурой ( $\alpha = 10\%$ ). Очевидно, в этом случае механизм замещения кварца включает его растворение и вынос почти половины SiO<sub>2</sub> от резкой кварцевой границы за пределы метасоматической зоны через пористый агрегат волластонита. И. Судзуки и И. Кирино [246] наблюдали замещение пластин серпентинита тальком в присутствии чистой воды и избыточного кварца на глубину до 10 мм и более за 1000 ч, хотя соотношение мольных объемов и в этом случае было неблагоприятным (136,2 см<sup>3</sup>/моль у *Tc* и 108,5 см<sup>3</sup>/моль у *Srp*).

**Полиминеральные псевдоморфозы** распространены наиболее широко в экспериментальных колонках. Кристаллы плагиоклаза замещаются мелкозернистым агрегатом альбита и цоизита, альбита и серицита, серицита и карбоната, а в тыловых зонах березитовых колонок даже агрегатом *Q* + *Ser* + *Chl* + *Pu* (см. фиг. 27). В отличие от альбитизации калиевого полевого шпата замещение плагиоклаза альбитом и другими минералами происходит отдельными блоками по всему зерну без образования общего фронта, продвигающегося от периферии к центру. По-видимому, кристаллы плагиоклаза имеют тонкие каналы, цепочки микропор и другие дефекты структуры, облегчающие доступ раствора к центральной части зерен [213]. Неравномерное блочное замещение плагиоклаза вторичными продуктами фиксируется по очень неоднородному составу при анализе на микрозонде. В одном зерне плагиоклаза могут обнаруживаться участки, различающиеся по составу на 20–30 номеров, а также субмикроскопические выделения *Zo*, *Ser*, *Chl*, *Q*, карбонатов и других минералов.

Биотит также очень предрасположен к замещению полиминеральными агрегатными псевдоморфозами, образованию которых в этом случае благоприятствует совершенная базальная спайность. В кислых условиях биотит хлоритизируется и серицитизируется с одновременным выделением минералов титана (сфена, рутила, лейкоксена), карбонатов, полевых шпатов, пирита. Для опытов в щелочных натриевых растворах очень характерно образование по биотиту четырехминерального параге-

незиса  $Ab + Ksp + Aam + Aeg$  (см. фиг. 28). На фотографии в контуре крупной пластины биотита хорошо видны многочисленные мелкие кристаллики полевых шпатов, часто имеющие огранку, и хуже различимы еще более мелкие иголки  $Aam$  и  $Aeg$ . Последние лучше выражены в тыловой зоне (см. рис. 11).

**Кристаллизация в свободном пространстве** более характерна для минералов, не принадлежащих к классу алюмосиликатов, таких как кальцит и Fe-Mg-содержащие карбонаты (см. рис. 36), пирит, ангидрит, различные фториды и алюмофториды (см. рис. 55). Однако при воздействии растворов высокой агрессивности (щелочей, кислот) наблюдалась кристаллизация в поровом пространстве нефелина, канкринита, биотита, тетраферробиотита, альбита, эгирина, каолинита, мусковита и некоторых других. В биметасоматических колонках таким образом осаждается экзоконтактный андрадитовый гранат и магнетит, а в *Срх-Pl* зоне — повеллит. Переотложение кварца и магнетита под действием растворов наблюдается при инфильтрации.

В целом устанавливается определенная связь между режимом подвижности компонентов и механизмами метасоматоза. Образование моно- и полиминеральных псевдоморфоз происходит благодаря высокой инертности компонентов алюмосиликатного каркаса первичного минерала (прежде всего алюминия) и доставке раствором к месту реакции подвижных компонентов, к которым в большинстве случаев относятся щелочные металлы. Кальций, магний и железо занимают промежуточное положение. Они часто фиксируются на месте в новых фазах, сохраняя исходную массу в объеме зерна-хозяина, но в зависимости от условий опытов могут дифференцированно выноситься или привноситься растворами. Правильная запись метасоматической макрореакции предполагает знание макромеханизма метасоматоза.

### Локальное равновесие и кинетика при экспериментальном метасоматозе

Закономерности строения большинства экспериментальных метасоматических колонок свидетельствуют о их образовании в условиях приближения к состоянию локального химического равновесия (ЛХР). В составе экспериментальных колонок установлены почти все главные минералы, встречающиеся в природных метасоматитах (около 60 минеральных видов). И практически во всех случаях новообразованные минералы формируются в условиях стабильности. Единичные исключения связаны либо с воздействием ультракислых растворов (*Crb*, *Hds*, *Prl*), либо с такими аномальными фазами, как *x-And*, который кристаллизуется вместо андалузита и при "равновесных" экспериментах [58, 239].

Сопоставление экспериментальных последовательностей метасоматических зон самых различных колонок с расположением полей стабильности минералов на фазовых диаграммах, построенных в координатах активностей или химических потенциалов компонентов, показывает, что смена минеральных парагенезисов зон вдоль колонки всегда соответствует некоторому однонаправленному пути на соответствующей

равновесной диаграмме. Все наблюдающиеся варианты строения колонок (последовательностей зон), как правило, отвечают возможным вариациям путей на диаграммах (см. рис. 13, б, 28, 67, 75). Это один из существенных аргументов в пользу достижения равновесных соотношений при образовании экспериментальной зональности.

В пределах метасоматических зон происходит закономерное изменение состава минералов—твердых растворов. Показательно, что состав минералов изменяется в полном соответствии с распределением концентраций компонентов в диффузионном потоке.

Состав минералов изменяется наиболее сильно в узких приконтактных зонах, где градиенты концентрации компонентов в потоках встречной диффузии были максимальными. В то же время на значительном протяжении более мощных внешних зон состав минералов обычно испытывает лишь небольшие местные колебания. При выравнивании концентрации вполне подвижного компонента в пределах всей колонки состав минерала, переменного по данному компоненту, становится постоянным и одинаковым во всех зонах. Так, например, в опытах с раствором 1,0 *m* NaCl при 600 °С плаггиоклаз во всех зонах имел одинаковый состав, отвечающий олигоклазу (25–30 мол.% *An*). В противоположность этому в присутствии 1,0 *m* CaCl<sub>2</sub> или кислых растворов, в которых уровень концентрации Ca был высоким благодаря растворению кальцита, плаггиоклаз на протяжении всей колонки замещался почти чистым анортитом.

Наконец, сам факт образования по изначально однородной породе серии дискретных метасоматических зон, разделенных в большинстве случаев резкими границами, свидетельствует о близости экспериментального метасоматического процесса к ЛХР модели Д.С. Коржинского, с которой многие черты строения экспериментальных колонок обнаруживают удивительную согласованность.

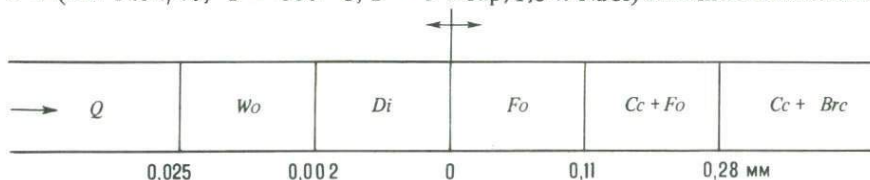
Вместе с тем по мере снижения температуры и уменьшения кислотности или щелочности растворов интенсивность преобразования породы ослабевает, изменения становятся менее контрастными, резкие границы зон исчезают, расплываются, новообразованные и исходные минералы присутствуют в зонах совместно, количественные соотношения между ними изменяются постепенно. В качестве таких примеров можно привести средне-низкотемпературные колонки натриевого метасоматоза гранодиорита в близонейтральных условиях и некоторые колонки экспериментальной березитизации и листовенитизации (см. рис. 16, 40). Сохранение реликтовых минералов исходных пород в средних и даже тыловых зонах этих колонок смягчает резкость границ зон на концентрационных графиках и усложняет оценку режима подвижности компонентов.

В этих случаях мы имеем дело с так называемым частичным равновесием, обсуждавшимся Г. Хелгесоном, а также И.К. Карповым и др. Межзерновой раствор при этом находится в ЛХР с новообразованными минералами, но неравновесен по отношению к сохранившимся зернам исходных минералов, от которых он отделен (а иногда не отделен) оболочкой равновесных продуктов. Такие взаимоотношения являются следствием более быстрой диффузии или фильтрации по сравнению

со скоростями химических реакций. В случае образования на поверхности реликтовых минералов слоя вторичных продуктов на фоне метасоматической зональности в масштабе всей колонки возникает микрizonaльность в пределах отдельных зерен. Примечательно, что образование и исчезновение новых минералов на границах зон колонки при этом происходит резко благодаря меньшим размерам их кристаллов. Таким образом, например, ведут себя пирит и карбонаты в березитовых колонках. Использование ЛХР подхода для интерпретации строения таких колонок может оказаться недостаточным и даже ошибочным.

### Динамика развития метасоматической зональности

Важной количественной характеристикой метасоматоза, которая может быть определена экспериментально, является скорость роста зональных колонок. Результаты высокотемпературных серий опытов разной продолжительности показывают, что уже с самого начала метасоматического изменения породы, как только становится возможной микроскопическая диагностика, наблюдаются все зоны метасоматической колонки. Так, например, на контакте кварца и доломита, биметасоматическое взаимодействие которых использовалось в качестве удобной модели для изучения динамики роста зон, уже в экспериментах продолжительностью 1 ч (оп. 1134/40,  $T = 600^\circ\text{C}$ ,  $P = 1$  кбар, 1,0 м NaCl) возникала колонка:



Суммарная мощность контактово-реакционных зон, образовавшихся за это время, составляет всего 0,3 мм, тем не менее все зоны прекрасно различимы под микроскопом, имеют резкие границы и не содержат никаких реликтовых фаз. Результаты опытов различной продолжительности (вплоть до 4 мес, см. фиг. 20) показывают, что с течением времени какие-либо новые зоны не появляются, а старые не исчезают. Происходит лишь пропорциональное разрастание зон, замедляющееся со временем в соответствии с законами диффузионного массопереноса.

На рис. 82 представлены графики разрастания главных типов экспериментальных колонок. Во всех случаях отчетливо проявлено замедление скорости роста в зависимости от времени и расстояния в соответствии с законами диффузии. Форма кривых в основном подчиняется простой зависимости  $x = w\sqrt{t}$ , выведенной Д.С. Коржинским [76, 80] для диффузионного метасоматоза. Напомним, что постоянная  $w$  характеризует данный фронт замещения и при линейной аппроксимации диффузионного потока определяется выражением

$$w = \frac{x}{\sqrt{t}} = \sqrt{2D_i \frac{\Delta C_i}{\Delta \rho_i}},$$

где  $\Delta C_i$  — разность концентрации компонента в исходном растворе и

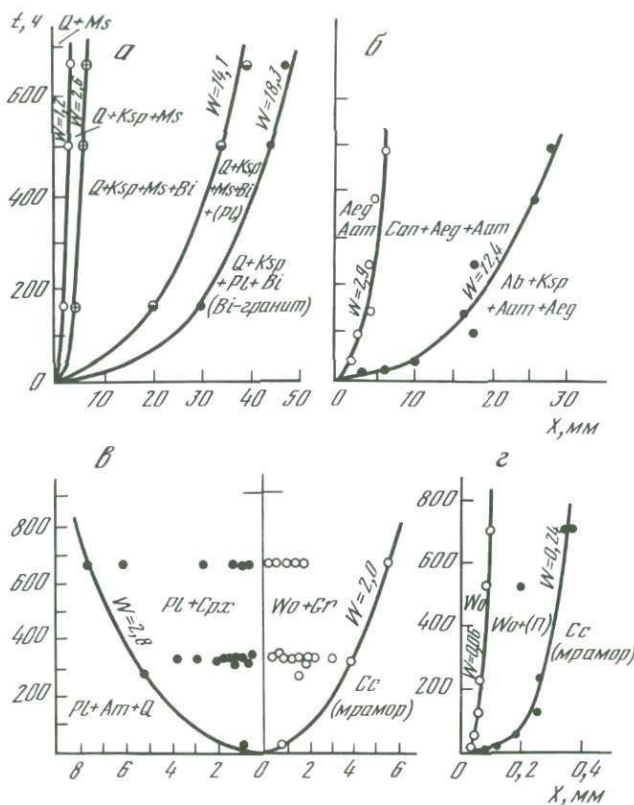


Рис. 82. Скорость разрастания экспериментальных диффузионных колонок ( $P = 1,0$  кбар)

*a* – среднетемпературный кислотный метасоматоз гранита ( $T = 400^\circ\text{C}$ ,  $1,0\text{m}$  KCl +  $5 \cdot 10^{-2}\text{m}$  HCl + [Q]); *б* – высокотемпературный щелочной метасоматоз кварц-биотитовой смеси ( $T = 500^\circ\text{C}$ ,  $0,2\text{m}$  NaCl +  $0,6\text{m}$  Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>); *в* – биметасоматическое взаимодействие гранодиорита с известняком ( $T = 600^\circ\text{C}$ ,  $1,0\text{m}$  NaCl); *г* – биметасоматическое взаимодействие кварца с известняком ( $T = 600^\circ\text{C}$ ,  $1,0\text{m}$  NaCl)

на фронте замещения ( $\Delta C_i = C_i - C_i^0$ );  $\Delta \rho_i$  – разность содержания компонента в единице объема породы по обе стороны от рассматриваемого сечения (в соседних зонах). Численные значения  $w$  для разных зон и колонок, естественно, различны, их величиной и определяют различия в скоростях разрастания колонок. На рис. 82 значения  $w$  даны в см/год<sup>1/2</sup> для удобства приложения к геологическим объектам.

Экспериментально установленная значительно большая скорость роста колонок кислотного и щелочного метасоматоза по сравнению с биметасоматическими колонками согласуется с большей величиной отношения  $\Delta C_i / \Delta \rho_i$  в двух первых случаях. Действительно, значения  $\Delta C_i$  в экспериментах, моделирующих кислотный и щелочной метасоматоз, были существенно выше, чем при биметасоматозе (из-за высоких концентраций компонентов в исходном растворе по сравнению

с концентрациями насыщения), а перепады содержания компонентов на границах зон — заметно ниже (см. рис. 6, 58, 77).

Скорость развития волластонитовой зоны при контактовом взаимодействии кварца с кальцитом (см. рис. 82, з) наименьшая из всех установленных в наших экспериментах — значение  $w = 0,24$  см/год<sup>1/2</sup>. Однако зависимость разрастания колонки не подчиняется диффузионному закону, она близка не к  $\sqrt{t}$ , а к  $\sqrt[3]{t}$ , поэтому формальное значение  $w$  на ранних стадиях оказывается выше (0,5 см/год<sup>1/2</sup>). Наблюдающееся несоответствие объясняется высокой плотностью (низкой пористостью) волластонитовой зоны (см. фиг. 16). На ранних стадиях зона плотного волластонита еще имеет отдельные разрывы, более пористые участки и колонка в целом растет быстрее. После 60 ч  $W_0$  зона становится сплошной, пористость ее уменьшается до 1–2 об.%, в результате чего скорость встречной диффузии Si и Ca сильно уменьшается. Стягивание вещества к контакту и зарастание пористости в приконтактных зонах биметасоматических колонок имеют общий характер. Наибольшей плотностью обладают узкие диопсидовые и волластонитовые зоны, существенно препятствующие в длительных экспериментах обмену компонентами между алюмосиликатной и карбонатной породами. Для контактового взаимодействия кварца с доломитом и гранодиорита с известняком и доломитом нам не удалось получить воспроизводимой временной зависимости разрастания колонок [59, 263]. На рис. 82, в кривые проведены по крайним точкам колонок, обладающих наибольшей мощностью экзо- и эндоконтактных зон. Остальные точки показывают сильную вариативность мощностей зон в различных экспериментах с одинаковой продолжительностью. В колонках кислотного и щелочного метасоматоза вынос, как правило, преобладает над привносом и явление зарастания пористости не наблюдается. Эти колонки развиваются в полном соответствии с классическим законом:  $x = w\sqrt{t}$ .

### МАКРОКИНЕТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ МЕТАСОМАТИЧЕСКОЙ ЗОНАЛЬНОСТИ

В общем виде математическая модель метасоматической зональности была впервые сформулирована Д.С. Коржинским в 1951 г. [75, 76], хотя первые представления о модели, основанные на приложении к метасоматическим процессам принципа ЛХР, высказывались им по крайней мере на 15 лет раньше [72]. С именем Д.С. Коржинского связано также выделение двух крайних случаев метасоматоза в отношении способа транспорта компонентов в поровых растворах пород — инфильтрационного и диффузионного. При изотермическом инфильтрационном метасоматозе скорость продвижения сечения метасоматической колонки, выделенного по постоянному составу, описывается уравнением:

$$\begin{aligned} (dx/dv)_{\rho_a, \dots, \rho_k} &= x/v = \varphi_a[(\partial C_a/\partial x) : (\partial \rho_a/\partial x)] = \dots = \\ &= \varphi_k[(\partial C_k/\partial x) : (\partial \rho_k/\partial x)]. \end{aligned}$$

Здесь скорость выражена через объем просочившегося раствора  $v$ , являющийся функцией времени;  $x$  — расстояние вдоль колонки;  $C_i$  — концент-

рация компонентов ( $a, \dots, k$ ) в растворе;  $\rho_i$  – содержание компонентов в твердых фазах в молях на единицу объема породы;  $\varphi_i$  – коэффициент фильтрационного эффекта, представляющий, согласно Д.С. Коржинскому, отношение скорости фильтрации компонента к скорости протекания массы растворителя (воды). Для границ метасоматических зон, характеризующихся прерывистым изменением концентраций компонентов в поровом растворе и содержаний в породе, уравнение принимает вид:

$$(dx/dv)_{\rho_a, \dots, \rho_k} = x/v = \varphi_a(\Delta C_a/\Delta \rho_a) = \dots = \varphi_k(\Delta C_k/\Delta \rho_k).$$

Соответствующим образом для изотермического диффузионного метасоматоза имеем:

$$(dx/dt)_{\rho_a, \dots, \rho_k} = x/2t = -D_a[(\partial^2 C_a/\partial x^2) : (\partial \rho_a/\partial x)] = \dots = \\ = -D_k[(\partial^2 C_k/\partial x^2) : (\partial \rho_k/\partial x)],$$

где  $D_i$  – коэффициент диффузии. Для границ зон при линейной аппроксимации градиента концентрации получим:

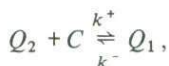
$$(dx/dt)_{\rho_a, \dots, \rho_k} = x/2t = -D_a(\Delta C_a/\Delta \rho_a x) = \dots = -D_k(\Delta C_k/\Delta \rho_k x).$$

Анализируя приведенные уравнения, Д.С. Коржинский выводит основные свойства инфильтрационной и диффузионной метасоматической зональности. Важнейшим из них является одновременность формирования в обоих случаях всех зон метасоматической колонки. Зоны образуются за счет различия в скоростях продвижения фронтов замещения (границ зон). С течением времени состав зон и общая структура колонки не изменяются, возрастают лишь мощности зон при сохранении подобия в целом. Границы зон должны быть резкими, минеральный и химический состав колонки претерпевает на них скачкообразные изменения. Основные закономерности строения природных метасоматических колонок самых различных типов хорошо согласуются с этими следствиями модели. Как показывают результаты наших работ, экспериментальные колонки также развиваются в соответствии с локально-равновесной моделью Д.С. Коржинского.

После опубликования на русском и английском языках "Теории метасоматической зональности" Д.С. Коржинского в 70-е годы было принято немало удачных попыток численного решения различных конкретных и более общих случаев метасоматической зональности на основе ЛХР подхода Д.С. Коржинского [24, 168, 169, 170, 172, 193]. В этот же период в работах В.С. Голубева [20] получил развитие другой подход, основанный на представлениях о неравновесном протекании метасоматизма и совместном рассмотрении кинетических схем необратимых химических реакций и уравнений транспорта. В этом случае главную роль в возникновении зональной структуры играют различия в скоростях необратимых реакций. Для ряда простых случаев В.С. Голубевым были получены аналитические решения.

Новый уровень теоретического обобщения явлений переноса в гидротермальных гетерофазных системах с химическим взаимодействием в рамках единой непрерывной модели, включающей рассмотрение ЛХР и неравновесных кинетических соотношений, достигнут в 80-е годы в работах П. Лихтнера [203], В.Н. Балашова [4] и др. Нами совместно

с В.Н. Балашовым и М.И. Лебедевой [50, 87] разрабатывается наиболее общая макрокинетическая модель, основанная на рассмотрении схем обратимых химических реакций. Ее предельными случаями являются полная модель ЛХР, предполагающая достижение химического равновесия в каждой точке колонки и упрощенная модель с ЛХР только на границах зон. Принципиальная схема обратимой реакции для простейшего случая с одним компонентом в растворе может быть записана в следующем виде:

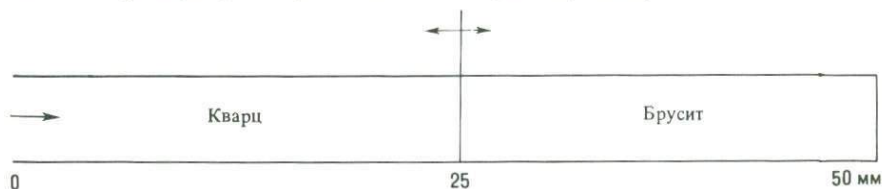


где  $Q_1$  и  $Q_2$  — твердые фазы;  $C$  — компонент в растворе;  $k^+$  и  $k^-$  — константы скоростей прямой и обратной реакций.

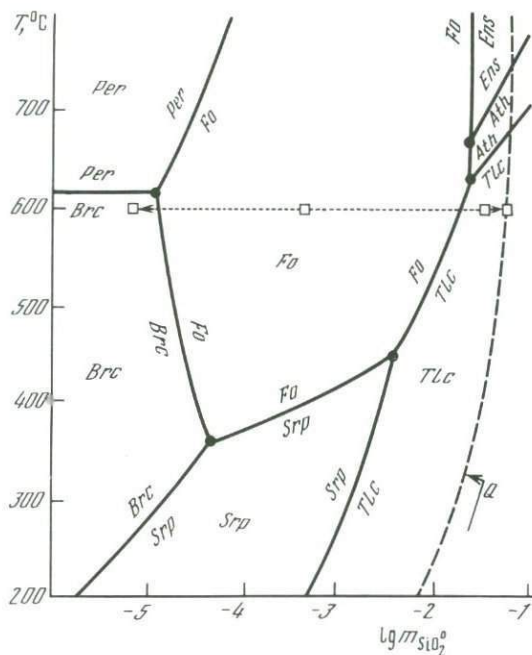
В [87] строго доказан предельный переход к ЛХР при стремлении констант прямой и обратной реакций к бесконечности. Использование общей модели позволяет сопоставлять закономерности строения "кинетических" и "равновесных" колонок, анализировать степень отклонения от ЛХР. В качестве критерия проверки модели мы использовали сочетание теоретического моделирования с экспериментальным. Численные решения на ЭВМ по различным вариантам модели пока получены для относительно простого случая развития мономинеральных биметасоматических зон при контактовом взаимодействии кварца с бруситом. Выбор этой колонки обусловлен полнотой термодинамических данных по системе  $MgO-SiO_2-H_2O-HCl$  и удобством сопоставления с экспериментом благодаря относительной простоте системы с двумя инертными компонентами и четкой зональной структуре экспериментальных биметасоматических колонок.

### Экспериментальная метасоматическая колонка

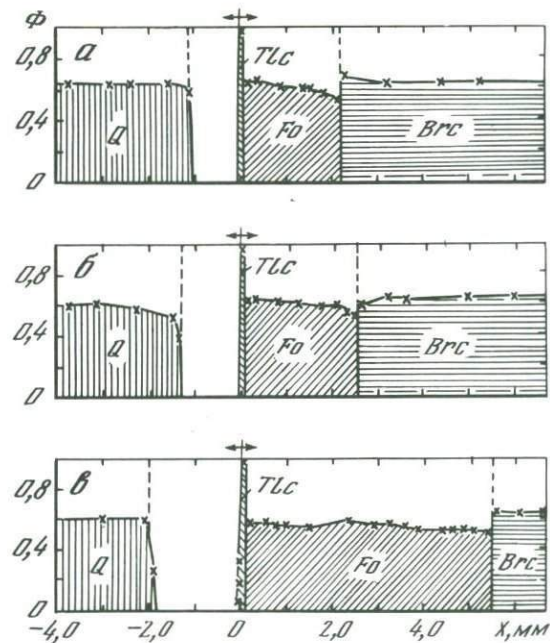
С целью приложения модели была проведена специальная серия экспериментов по контактовому взаимодействию кварца с бруситом в максимально чистых и строго контролируемых условиях —  $T = 600^\circ C$ ,  $P = 1,0$  кбар. Использовали порошки синтетического брусита и чистого тонкоизмельченного ( $\leq 0,07$  мм) кварца. Брусит помещали в дальней закрытой части Au-пробирки, а кварц — ближе к открытому концу:



Контакт между ними находился на половине длины пробирки и маркировался золотой меткой. Доля порового пространства уплотненных порошков составляла 0,4 (40 об.%). Опыты проводили в герметичных автоклавных вкладышах, футерованных золотом, объемом  $25 \text{ см}^3$ . Для предотвращения возможного смещения твердых фаз по длине пробирки автоклавы располагали в горизонтальных печах. Взаимодействие кварца с бруситом в этих условиях исследовано в растворах  $HCl$  переменной кон-



Р и с. 83. Фазовые соотношения в системе  $MgO-SiO_2-H_2O$  при  $P_{H_2O} = 1,0$  кбар по экспериментальным данным Дж. Хемли и др. [190, 192]



Р и с. 84. Экспериментальная биметасоматическая зональность, возникающая при контактовом взаимодействии кварца с бруситом в опытах различной продолжительности ( $T = 600^\circ C, P = 1,0$  кбар,  $10^{-3} m HCl$ )

а – 50 ч (оп. QB-3); б – 96 ч (оп. QB-2); в – 356 ч (оп. QB-1). Стрелками показано положение исходного контакта

центрации (от  $10^{-3}$  до  $1,0 m$ ), а также в  $1,0 m$  NaCl,  $0,1 m$  NaOH и в чистой воде. Продолжительность экспериментов составляла от 1 до 720 ч.

После опыта в области контакта возникала биметасоматическая колонка из двух мономинеральных зон:

	1	2	3	4
→	$Q$	$Tc$	$Fo$	$Brc$

Минеральный состав и последовательность зон соответствуют расположению полей на изотерме  $600^{\circ}C$  экспериментальной фазовой диаграммы системы  $MgO-SiO_2-H_2O$ , изученной при  $P_{H_2O} = 1,0$  кбар Дж. Хемли и др. [190, 192] (рис. 83). В наших экспериментах, помимо зон, указанных на схеме, возникала зона пустоты — полного растворения вещества. При воздействии растворов невысокой кислотности ( $m HCl \leq 10^{-3} m$ ) эта зона локализовалась между тальком и кварцем, указывая на более интенсивный массоперенос кремнезема в сторону брусита, чем магнезия во встречном направлении (рис. 84). Обе биметасоматические зоны (2) и (3) в этом случае формировались по бруситу. Заштрихованная площадь означает долю объема, занятую твердыми фазами ( $\phi$ ), незаштрихованная — долю пористости ( $\alpha = 1 - \phi$ ). Крестиками отмечено положение поперечных профилей сканирования на микрозонде, по которым проводилось определение валового химического состава. Колонка имеет резко асимметричный характер — полностью сдвинута в сторону брусита. Кварц в приконтактной области растворяется с образованием пустоты шириной 1–2 мм. Зоны строго мономинеральны, что надежно устанавливается по данным анализа на микрозонде; границы их, в том числе и пустоты, однозначно резкие. Тальковая зона имеет значительно меньшую мощность, чем форстеритовая, по существу, она представляет тонкую (0,05–0,2 мм) пленку на торцевой поверхности форстеритовой зоны со стороны пустоты. В то же время минеральная плотность тальковой зоны значительно выше, чем форстеритовой, почти достигает 1, т.е. пористость зоны очень низкая. На фиг. 29, а, б приведены фотографии этих колонок при продолжительности взаимодействия 50 и 356 ч.

С течением времени колонка разрастается, мощности всех зон, в том числе и пустоты, пропорционально увеличиваются. В координатах  $x - \sqrt{t}$  фигуративные точки в растворах  $10^{-3} m HCl$  в опытах длительностью 50, 90, 356 ч обнаруживают линейную зависимость суммарной мощности форстеритовой и тальковой зон от  $\sqrt{t}$  (рис. 85).

На этот же график нанесены соответствующие фигуративные точки для опытов, проведенных в других растворах (в основном продолжительностью 168 ч). Устанавливаются отчетливая закономерность увеличения скорости развития колонки в чистой воде и щелочном растворе ( $10^{-2} m NaOH$ ) и сильное замедление роста по мере повышения хлоридной концентрации от  $10^{-3}$  до  $1,0 m$ . В растворах  $1,0 m NaCl$  скорость роста колонки очень близка к скорости в растворе  $5 \cdot 10^{-2} m HCl$ , что может свидетельствовать о близкой кислотности. Серия опытов в NaCl прове-

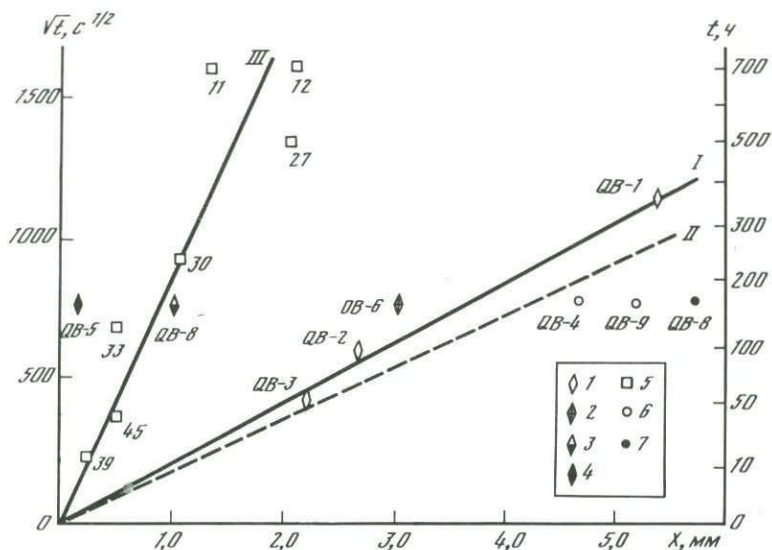


Рис. 85. Скорости разрастания экспериментальных колонок при контактовом взаимодействии кварца с бруситом ( $T = 600^\circ\text{C}, P = 1,0$  кбар)

1-7 — составы исходных растворов: 1 —  $10^{-3}$  м HCl, 2 —  $10^{-2}$  м HCl, 3 —  $5 \cdot 10^{-2}$  м HCl, 4 —  $10^{-1}$  м HCl, 5 — 1,0 м NaCl, 6 —  $\text{H}_2\text{O}$  дист., 7 — 0,1 м NaOH; I — экспериментальная зависимость мощности биметасоматической колонки (талевой и форстеритовой зон) от времени в серии опытов с раствором  $10^{-3}$  м HCl; II — теоретическая зависимость по ЛХР варианту модели для этой же серии; III — экспериментальная зависимость мощности биметасоматической колонки от времени в серии опытов с раствором 1,0 м NaCl

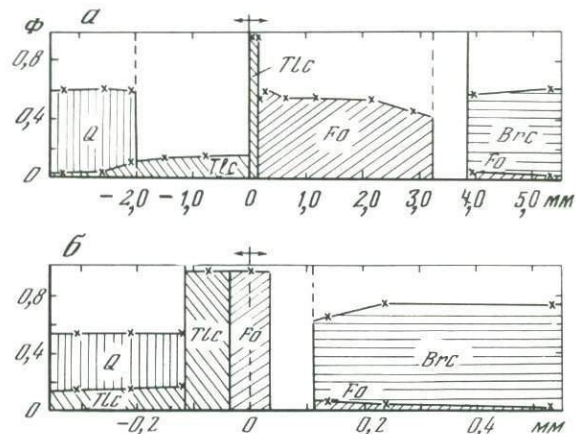


Рис. 86. Изменение структуры биметасоматической колонки при повышении кислотности раствора ( $T = 600^\circ\text{C}, P = 1,0$  кбар,  $t = 168$  ч)

a —  $10^{-2}$  м HCl (оп. QB-6); б —  $10^{-1}$  м HCl (оп. QB-5)

дена при различной продолжительности. При увеличении времени наблюдается некоторый разброс результатов.

На фиг. 30 приведены фотографии колонок, полученных в опытах с чистой  $H_2O$  (а), раствором 0,1 *m* NaOH (б) и раствором 0,1 *m* HCl (в). За одно и то же время (168 ч) мощность колонки в первых двух случаях достигает соответственно 5,2 и 5,8 мм, а в последнем составляет всего 0,15 мм.

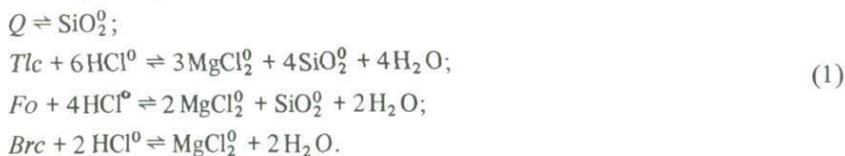
На рис. 86 по данным анализа на микросонде с определением валового состава методом сканирования по профилям (отмечены крестиками) показано изменение структуры колонки по мере возрастания кислотности. В оп. QB-6 с раствором  $10^{-2}$  *m* HCl на месте пустоты развивается тальковая зона малой плотности ( $\phi = 0,17$ ), а пустота образуется со стороны брусита, подчеркивая увеличение растворимости и диффузионного потока магнезия. В растворе  $10^{-1}$  *m* HCl мощность биметасоматических зон (в основном форстеритовой) резко уменьшается, а колонка смещается в сторону кварца. Данные анализа обнаруживают высокую плотность *Tlc* и *Fo* зон, сильное зарастание в них пористости с образованием экрана, препятствующего встречной диффузии и замедляющего развитие колонки. Можно полагать, что диффузионные потоки Si и Mg в этом случае близки по величине. В обоих опытах среди брусита обнаруживается немного форстерита, а среди зерен кварца — талька.

### Общая характеристика математической модели

Общий подход к математическому моделированию метасоматической зональности должен предусматривать возможность рассмотрения как равновесных, так и неравновесных соотношений. Этому удовлетворяет теория, основанная на записи схем химических реакций как обратимых, что носит совершенно общий характер. Термином "макрокинетика" мы объединяем как кинетическое, так и локально химически равновесное (ЛХР) описание гетерофазных процессов с переносом и химическим взаимодействием. Имеется также в виду возникновение в ходе процесса определенной макроструктуры (метасоматической колонки), которая описывается модельными уравнениями. Макроподход предполагает описание системы через локальные макропеременные (температуру, давление, концентрации, плотности) термодинамических величин. Знания микромеханизмов метасоматических реакций не требуется, так как запись химических превращений подчинена макрокинетическим правилам — основывается на использовании результирующих реакций. Основные принципы построения общей модели, разработанные В.Н. Балашовым и др. и частные численные решения по ней опубликованы в предыдущих работах [4, 50, 59, 87]. Здесь мы используем их в приложении к конкретному экспериментальному случаю.

В модельной системе  $MgO-SiO_2-H_2O-HCl$  при условиях опытов ( $T = 600^\circ C$ ,  $P = P_{ТВ} = P_{ФЛ} = 1$  кбар) стабильны четыре минеральные фазы: кварц, тальк, форстерит и брусит [190, 192]. Главными частицами гидротермального порового раствора являются  $SiO_2^0$ ,  $MgCl_2^0$  и  $HCl^0$  [59], коэффициенты активности которых примем равными 1. Химический потенциал воды в разбавленных растворах с хорошим приближением определяется *P* и *T*.

Запишем простейшую систему линейно-независимых обратимых реакций типа растворение—осаждение для всех четырех твердых фаз:



Задание постоянной активности (моляльности)  $\text{HCl}^0$  позволяет рассматривать в качестве независимых только два компонента —  $\text{SiO}_2^0$  и  $\text{MgCl}_2^0$ . При этом изменение уровня  $m_{\text{HCl}^0}$  вызывает изменение констант растворимости  $\text{Tlc}$ ,  $\text{Fo}$ ,  $\text{Brc}$  и концентрации  $\text{MgCl}_2^0$  в поровом растворе.

### Кинетический вариант модели

Кинетический вариант основывается на совместном решении системы уравнений массопереноса и химической кинетики. В нашем случае перенос компонентов (Si и Mg) осуществляется диффузионным путем в неподвижном поровом растворе в виде частиц  $\text{SiO}_2^0$  и  $\text{MgCl}_2^0$ . Дифференциальные транспортные уравнения материального баланса могут быть записаны в следующем виде:

$$\beta(\partial \alpha m_i / \partial t) + \sum \nu_{ir} (\partial \rho_r / \partial t) = \beta D_i (\partial / \partial x) \alpha \left( \frac{\partial m_i}{\partial x} \right). \quad (2)$$

Здесь  $m_i$  — моляльная концентрация частиц в поровом растворе ( $i = \text{SiO}_2^0$ ,  $\text{MgCl}_2^0$ );  $\rho_r$  — плотность минералов на  $1 \text{ см}^3$  пористой среды ( $r = Q, \text{Tlc}, \text{Fo}, \text{Brc}$ );  $\beta$  — коэффициент пересчета концентрации  $\text{SiO}_2^0$  и  $\text{MgCl}_2^0$  от моляльной шкалы к моль/ $\text{см}^3$  ( $\beta = \rho_{\text{H}_2\text{O}} / 1000$ );  $\alpha$  — пористость ( $\alpha = 1 - \sum V_r^0 \rho_r$ ,

где  $V_r^0$  — мольный объем минерала);  $\nu_{ir}$  — стехиометрические коэффициенты частиц раствора в реакциях (1) растворения—осаждения соответствующих минералов;  $D_i$  — коэффициенты диффузии  $\text{SiO}_2^0$  и  $\text{MgCl}_2^0$  в поровом растворе.

Первый член уравнения характеризует изменение концентрации компонентов в растворе, второй — в твердых фазах. Всего должно быть два таких уравнения, по числу компонентов системы, — для  $\text{SiO}_2^0$  и  $\text{MgCl}_2^0$ .

Кинетические уравнения запишем в таком виде, чтобы они отражали в пределе возможность перехода к равновесному состоянию. Будем считать, что скорость реакции определяется на единицу объема пористой среды и что в данном модельном приближении можно пренебречь ее зависимостью от удельной поверхности минеральных фаз, участвующих в реакции. Скорость производства (убыли) минерала равна разности скоростей прямой и обратной реакций и, например, для форстерита может быть выражена так:

$$\partial \rho_{\text{Fo}} / \partial t = - (k_{\text{Fo}}^+ m_{\text{HCl}^0}^4 - k_{\text{Fo}}^- m_{\text{MgCl}_2^0}^2 m_{\text{SiO}_2^0}), \quad (3)$$

где  $k_{\text{Fo}}^+$  и  $k_{\text{Fo}}^-$  — соответственно кинетические константы скорости растворения и осаждения форстерита [см. уравнения (1)]. Имея в виду, что

равновесная константа этой реакции  $K_{Fo} = k_{Fo}^+ / k_{Fo}^-$ , преобразуем уравнение (3) к виду

$$\partial \rho_{Fo} / \partial t = -k_{Fo}^+ m_{HCl^0}^4 (1 - m_{MgCl_2^0}^2 m_{SiO_2^0} / m_{HCl^0}^4 K_{Fo}). \quad (4)$$

Последний член выражения, стоящего в скобках, характеризует относительное отклонение реакции от равновесного состояния и может быть обозначен  $\Omega_{Fo}$  [202]. Очевидно, что при стремлении соотношения концентрации  $m_{MgCl_2^0}^2 m_{SiO_2^0} / m_{HCl^0}^4$  к равновесному значению, равному  $K_{Fo}$ , величина  $\Omega_{Fo}$  стремится к 1, а выражение  $(1 - \Omega_{Fo})$  и, следовательно, скорость суммарной реакции  $\partial \rho_{Fo} / \partial t$  неограниченно приближаются к нулю.

В уравнение (4) необходимо ввести дополнительные ограничения на кинетические функции, так как интегрирование (4) при  $\Omega_{Fo} < 1$  и  $\rho_{Fo} = 0$  в начальный момент времени дает при  $t > t_0$  величины  $\rho_{Fo}(t) < 0$ . С учетом дополнительных ограничений кинетическое уравнение (4) может быть записано в общем виде

$$\partial \rho_r / \partial t = k_r^+ m_{HCl^0}^2 \nu_{MgCl_2^0} r (1 - \Omega_r) \delta_r(\rho_r, \Omega_r), \quad (5)$$

где

$$\delta_r(\rho_r, \Omega_r) = \begin{cases} 1, \rho_r > 0 \\ 0, \rho_r = 0 \text{ и } \Omega_r < 1. \end{cases}$$

По числу минералов в системе должно быть четыре уравнения вида (5).

При задании начальных и граничных условий система дифференциальных уравнений (2), (5) полностью определяет структуру метасоматической колонки, описывает распределение концентраций компонентов в твердых фазах и в поровом растворе в каждом сечении в любой момент времени.

### Локально-равновесный вариант модели

При переходе к условиям локального химического равновесия уравнения материального баланса внутри зон (2) сохраняются в прежнем виде, а кинетические уравнения (5) преобразуются в уравнения закона действия масс, описывающие равновесные соотношения [59, 87]:

$$1 - \Omega_r = 0. \quad (6)$$

Предельный переход осуществляется при  $k_r^+ \rightarrow \infty$  и  $k_r^+ / k_r^- = \text{const} = K_r$ . По числу минералов таких уравнений в системе четыре. Однозначное соответствие между числом уравнений и числом неизвестных функций ( $m_i$ ,  $\rho_i$ ) достигается при допущении расслоения системы на последовательность мономинеральных зон, соответствующую фазовой диаграмме (см. рис. 83). В применении к нашей системе это означает, что возникнет зональная колонка  $Q | Tlc | Fo | Brc$ . В пределах каждой зоны должны быть выполнены два уравнения массопереноса компонентов и одно соотношение закона действия масс.

Систему ЛХР уравнений (2), (6) необходимо дополнить уравнениями

материального баланса на разрывах (границах зон) :

$$\beta D_i \left[ \left( \alpha \frac{\partial m_i}{\partial x} \right)_{x^*+0} - \left( \alpha \frac{\partial m_i}{\partial x} \right)_{x^*-0} \right] = [(\bar{\rho}_i)_{x^*-0} - (\bar{\rho}_i)_{x^*+0}] \frac{dx^*}{dt}, \quad (7)$$

где  $x^* + 0$  и  $x^* - 0$  определяют нахождение соответственно справа или слева от разрыва ( $x^*$ );  $\bar{\rho}_i$  — суммарная плотность компонента в твердых фазах и в поровом растворе на  $1 \text{ см}^3$  пористой среды ( $\bar{\rho}_i = \beta m_i \alpha + v_{ir} \rho_r$ ). Система уравнений (2), (6), (7) однозначно определяет искомые неизвестные функции в ЛХР варианте метасоматической зональности при задании начальных и граничных условий. Подчеркнем, что как в кинетическом, так и в равновесном варианте модели пористость также является искомой величиной, которая не задается, как в моделях [169, 170], а рассчитывается.

Численные решения систем уравнений кинетического и ЛХР вариантов модели проводились на ЭВМ методом конечных разностей по программам В.Н. Балашова и М.И. Лебедевой. В качестве начального приближения при ЛХР решении задавались зародышевые зоны  $Tlc$  и  $Fo$  малой (1 мкм) мощности и очень низкой плотности ( $\phi = 0,01$ ). В кинетическом варианте зоны возникали "самопроизвольно" в процессе решения.

Необходимые для расчета равновесные термодинамические данные заимствованы из работ Г. Хелгесона и др. [см. 59]. Значения коэффициентов диффузии в поровом растворе для всех частиц при  $T = 600^\circ \text{C}$ ,  $P = 1$  кбар были приняты равными  $3,2 \cdot 10^{-4} \text{ см}^2/\text{с}$  по нашим данным [59]. При оценке верхнего интервала изменения кинетических констант использовали экспериментальные значения Дж. Римстидта и Х. Барнса [229] для обратимой реакции осаждения—растворения кварца, согласованные с термодинамической константой реакции. Экстраполяция по температурной зависимости на  $600^\circ \text{C}$  и нормирование на  $1 \text{ см}^3$  пористой среды при кубической упаковке зерен ( $\phi = 1$  мкм,  $\alpha = 0,4$ ) дают грубую оценку  $k_Q^+ = 3,7 \cdot 10^{-5} \text{ моль/с} \cdot \text{см}^3$ .

### Сравнение экспериментальной зональности с расчетами по модели

Сопоставление результатов численного и экспериментального моделирования метасоматической зональности в исследованном случае контактового взаимодействия кварца с бруситом ( $T = 600^\circ \text{C}$ ,  $P = 1$  кбар,  $t = 50$  ч, раствор  $10^{-3} \text{ м НCl}$ ) обнаруживает хорошее соответствие (рис. 87). Одинаковы общий набор зон, их последовательность, минеральный состав, положение по отношению к исходному контакту. Близкие значения имеют объемные доли минералов в зонах, пористость, мощности зон и их соотношения.

Некоторые несовпадения плотности и мощности зон объясняются имеющимися различиями в исходной пористости брусита при экспериментальном и численном моделировании, что отражено на рис. 87. Значения экспериментальной скорости разрастания колонки также очень близки (см. рис. 85). Таким образом, можно заключить, что макрокинетическая модель достаточно адекватно описывает реальную структуру и развитие экспериментальной зональности.

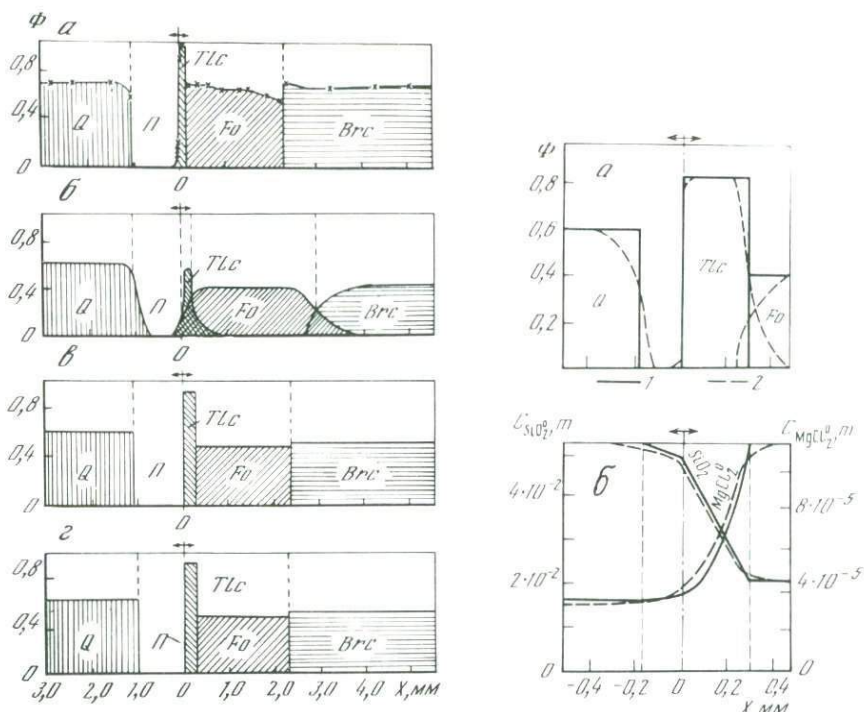


Рис. 87. Сопоставление результатов экспериментального и численного моделирования контактового взаимодействия кварца с бруситом ( $T = 600^\circ\text{C}$ ,  $P = 1,0$  кбар,  $10^{-3}$  м HCl,  $t = 50$  ч)

*a* – экспериментальная зональность; *б* – расчет по кинетическому варианту модели; *в* – расчет по полному ЛХР варианту; *г* – расчет по варианту с ЛХР только на границах зон; при расчете по кинетическому варианту были приняты следующие значения эффективных кинетических констант скоростей реакций (в моль/с · см<sup>3</sup>):  $k_Q^+ = 9,8 \times 10^{-5}$ ;  $k_{Tlc}^+ \cdot m_{\text{HCl}^0}^6 = 7,29 \cdot 10^{-12}$ ;  $k_{Fo}^+ \cdot m_{\text{HCl}^0}^4 = 8,1 \cdot 10^{-10}$ ;  $k_{Bruc}^+ \cdot m_{\text{HCl}^0}^2 = 9 \times 10^{-5}$  (что соответствует  $k_{Tlc}^+ = 10^4$ ,  $k_{Fo}^+ = 10$ ,  $k_{Bruc}^+ = 10$ )

Рис. 88. Распределение объемной доли минералов (*a*) и концентраций компонентов (*б*) в зонах метасоматической колонки по данным численного моделирования ( $T = 600^\circ\text{C}$ ,  $P = 1,0$  кбар,  $10^{-2}$  м HCl,  $t = 3,32$  ч)

1 – расчет по варианту модели с полным ЛХР; 2 – расчет по кинетическому варианту; при расчете приняты следующие значения эффективных кинетических констант скоростей реакций (в моль/с · см<sup>3</sup>):  $k_Q^+ = 9,8 \cdot 10^{-5}$ ;  $k_{Tlc}^+ \cdot m_{\text{HCl}^0}^6 = 10^{-4}$ ;  $k_{Fo}^+ \cdot m_{\text{HCl}^0}^4 = 10^{-5}$  (что соответствует  $k_{Tlc}^+ = 10^8$ ,  $k_{Fo}^+ = 10^3$ )

Сопоставление показывает, что экспериментальная колонка более близка к равновесному варианту модели (см. рис. 87, *в*), чем к кинетическому (см. рис. 87, *б*), поскольку для нее характерны резкие границы мономинеральных зон, а не переходные двуминеральные области, которые дает кинетическое решение.

На рис. 87, *г* приведено также решение по упрощенному варианту модели с ЛХР только на границах зон, полученное в работе [59]. Его почти

точное совпадение с вариантом полного ЛХР (см. рис. 87, в) объясняется отсутствием в данном случае внутризонного производства минералов из-за практически одностороннего переноса вещества (кремния в сторону брусита) в связи с очень низкой концентрацией магния в близнейтральном растворе.

С целью более детального анализа некоторых особенностей процесса численно исследовался упрощенный вариант зональности с образованием одной тальковой зоны при взаимодействии кварца с форстеритом:  $Q | Tlc | | Fo$ . В этом случае было принято  $m_{HCl^0} = 10^{-2} m$ .

На рис. 88 проведено сопоставление строения колонки по данным полного ЛХР и кинетического решений. И в этом случае тальк формируется по форстериту, а со стороны кварца образуется пустота в результате преимущественного растворения кварца, переноса кремния в сторону форстерита и фиксации его там в составе талька. Соответствующая экспериментальная колонка имеет близкую структуру (см. рис. 86).

Подчеркнем, что оба варианта модели (ЛХР и кинетический) дают одинаковое значение стационарной объемной доли талька в зоне (0,82). Это означает, что внутри зоны кинетическое решение в точности соответствует локально-равновесному и отклоняется от него только на границах.

Численное моделирование позволяет определить распределение концентраций компонентов в поровом растворе в зонах колонки, что очень сложно сделать при эксперименте и практически невозможно измерить в природных объектах. В нижней части рис. 88 показаны встречное падение концентраций  $SiO_2^0$  и  $MgCl_2^0$ , их монотонное изменение внутри зон и изломы концентрационных кривых на фронтах замещения. Как следует из рисунка, концентрации компонентов в растворе в отличие от содержаний минералов стремятся к предельным ЛХР значениям по всему интервалу зоны. Обратим внимание, что концентрация кремния при этом везде на 2–3 порядка выше концентрации магния.

Важное значение имеет установленный с помощью численного моделирования факт сохранения с течением времени степени размытости границ зон (рис. 89). Например, в рассмотренном случае ширина области постепенного перехода между зонами талька и форстерита, кварца и пустоты составляет около 0,4 мм и остается неизменной при разрастании колонки. Это означает, что по мере увеличения мощностей зон в метасоматических колонках происходит абсолютное и относительное расширение тех областей, где кинетическое решение совпадает с равновесным. Можно сказать, что с течением времени колонка все больше приближается к локально-равновесному виду, хотя в абсолютного масштабе степень размытости границ зон не уменьшается.

В отличие от кинетического, ЛХР решение является инвариантным, т.е. структура колонки при этом сохраняет полное подобие независимо от времени. Искомые  $m_i$  и  $\rho_i$  могут быть представлены как функции одной автомодельной переменной  $x/\sqrt{t}$ . Впервые в применении к метасоматической зональности на это обратил внимание Д.С. Коржинский [76, 80]. В более поздней работе такие системы были им названы условно-стационарными [79].

Из сопоставления рис. 87 и 89 видно, как с увеличением кислотности раствора происходит сужение степени размытости границ зон кинетиче-

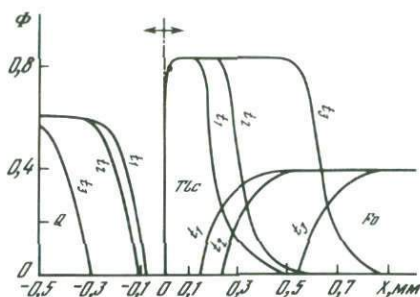


Рис. 89. Распределение объемной доли кварца, талька и форстерита в зонах колонки в зависимости от времени по данным кинетического варианта модели ( $T = 600^\circ\text{C}$ ,  $P = 1,0$  кбар,  $10^{-2}$  м НСl,  $t_1 = 1,55$  ч,  $t_2 = 3,11$  ч,  $t_3 = 14,5$  ч). Значения эффективных кинетических констант см. рис. 88

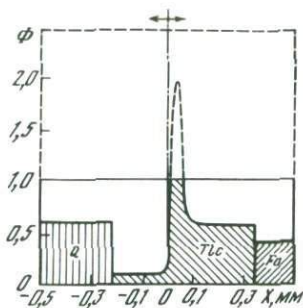
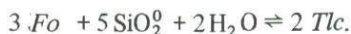


Рис. 90. Распределение объемной доли минералов при высокой концентрации НСl ( $T = 600^\circ\text{C}$ ,  $P = 1$  кбар,  $10^{-1}$  м НСl,  $t = 6,94$  ч). Решение по ЛХР варианту модели, пояснения в тексте

ского решения, что объясняется возрастанием эффективных кинетических констант. В случае природных колонок, мощности зон которых измеряются сантиметрами и десятками сантиметров, границы зон, размытые на интервале 0,4 мм, должны выглядеть вполне резкими. Однако в соответствующих экспериментальных колонках границы зон резкие даже на микроуровне (см. фиг. 28–30). Чтобы достичь такой степени резкости в численном кинетическом решении величины констант пришлось бы увеличить до нереальных значений. По данным эксперимента можно предположить, что макрокинетические реакции описываются иной схемой — не растворения—отложения, а замещения, например:



Развитие модели предполагает включение в нее таких реакций.

Дальнейшее увеличение кислотности раствора до  $10^{-1}$  м НСl приводит к возрастанию концентрации магния и появлению его встречного потока, сопоставимого с потоком кремния. Структура колонки при этом претерпевает изменения (рис. 90). Со стороны кварца вместо пустоты образуется зона талька невысокой плотности. Однако наиболее принципиальное значение имеет проявление интенсивного внутризонного производства талька на узком интервале со стороны экзоконтакта. Вследствие этого процесса здесь происходит быстрое зарастание пористости, приводящее к сильному замедлению встречной диффузии.

В данном случае с целью сохранения возможности развития процесса зарастания было искусственно ограничено минимальной величиной пористости  $\alpha = 0,01$  без соответствующего ограничения объемной доли талька. В результате доля талька достигла нереального значения  $\Phi = 2,0$ , в 2 раза превышающего максимально возможную величину  $\Phi = 1$ .

Именно этим явлением объясняется сильное замедление развития экспериментальных колонок в растворах 0,1 м НСl и 1,0 м NaCl (см. рис. 85 и 86, б). С процессом зарастания пористости мы постоянно сталкивались

ранее при моделировании биметасоматического скарнообразования в хлоридных растворах [50, 59]. После опыта на стенках золотых и платиновых пробирок на уровне контакта наблюдалось кольцевое вздутие, а по данным сканирования на микрозонде устанавливалось близкая к 100% сумма окислов в анализах валового химического состава приконтактных диопсидовых и волластонитовых зон, свидетельствующая об очень низкой их пористости. Таким образом, предложенная макрокинетическая модель позволяет получать численные решения, адекватно описывающие процесс формирования метасоматической зональности вплоть до предсказания тонких деталей строения колонки.

## ГЛАВА 9.

### ГИДРОТЕРМАЛЬНЫЙ ТРАНСПОРТ ПРИ МЕТАСОМАТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССАХ

В условиях эндогенного постмагматического минерало- и рудообразования транспорт химических компонентов осуществляется с помощью гидротермальных растворов. Наиболее отчетливо об этом свидетельствует приуроченность месторождений и продуктов метасоматического преобразования пород к зонам тектонических нарушений. И хотя в литературе периодически появляются публикации, рассматривающие различные альтернативные варианты массопереноса, большинство геологов не сомневаются в ведущей роли гидротермального транспорта. Д.С. Коржинский [77] отмечал, что если бы миграция компонентов происходила тем или иным способом в твердой фазе, трещины и другие нарушения сплошности горных пород служили бы труднопреодолимыми преградами, тогда как в действительности они способствуют постмагматическому минералообразованию и во многом контролируют его.

В отношении химического состава минералообразующего флюида, агрегатного состояния и концентрации в нем солевых компонентов существуют различные представления. Современные данные по составу газожидких включений в минералах и результаты экспериментальных исследований, обнаруживающих широкие области гетерогенного состояния флюида в модельных системах  $H_2O-CO_2$ — соль [7, 26, 96, 120, 131, 133, 143, 231, 242], позволяют утверждать, что по химическому составу и агрегатному состоянию минералообразующий флюид может изменяться в широких пределах — от богатой газовыми составляющими и бедной солями парообразной субстанции до весьма плотного водно-солевого раствора—расплава.

На смену укоренившимся убеждениям о гомогенном состоянии гидротермальных растворов приходят представления о преимущественном участии в постмагматическом минералообразовании гетерогенного флюида, состоящего по крайней мере из двух несмешивающихся фаз, часто довольно контрастных по составу и физическим свойствам. С известной долей условности менее плотная фаза может быть названа "газовой", а более плотная — "жидкой". Границу между ними естественно прово-

дить по положению критической кривой [7]. Существенно, что при гетерогенизации в газовой фазе концентрируются летучие компоненты флюида, в том числе газы и кислоты, а в жидкой – соли и щелочи. Пример хорошо изученной системы  $H_2O-NaCl$  показывает, что концентрация  $NaCl$  в жидкой фазе расслаивающегося флюида при реальных  $P-T$  параметрах гидротермального минералообразования может превышать 40 мас.%, важно, что при этом она не зависит от валовой концентрации  $NaCl$  в системе, которая в исходном гомогенном флюиде может быть достаточно низкой (первые мас.%), а определяется только  $P-T$  условиями процесса [242].

Учет гетерофазности флюида, конечно, осложняет рассмотрение проблем гидротермального транспорта. Мы в настоящей главе будем иметь в виду только гомогенные существенно водные как до-, так и надкритические достаточно плотные флюиды ( $\rho \geq 0,3 \text{ г/см}^3$ ) с невысокой концентрацией растворенных веществ. Именно такие флюиды использовались при экспериментах по моделированию околорудного метасоматизма, результаты которых изложены в I части книги. По-видимому, участие гомогенных флюидов в целом типично для процессов прерудного метасоматического преобразования пород, протекающих в относительно спокойной обстановке при постоянстве или медленной эволюции  $P-T$  параметров минералообразования. Можно предполагать, что гетерогенные флюиды более обычны для последующих, собственно рудных стадий развития гидротермальных рудообразующих систем, когда происходит периодическое раскрытие трещинных структур, сопровождающееся импульсивным падением давления. Во всяком случае, публикующиеся данные по сосуществующим газовым и жидким включениям, как правило, относятся к минералам жильного выполнения [26, 96, 231].

Наиболее вероятные механизмы перемещения вещества посредством гидротермальных флюидов, обсуждающиеся в литературе, принципиально могут быть разделены на две группы – конвективные (адвективные) и диффузионные:

<i>Тип массопереноса</i>	<i>Транспортный процесс</i>
Конвективный	Фильтрация
	Тепловая (гравитационная) конвекция
	Капиллярное втягивание
	Пленочный перенос
	Внедрение прослоек жидких фаз по границам зерен (эффект Ребиндера)
Диффузионный	Концентрационная диффузия
	Термодиффузия
	Бародиффузия
	Электромиграция

При конвективном массопереносе растворенные компоненты перемещаются вместе с массой воды, механически увлекаясь током раствора. Различные виды диффузионного переноса означают раздельную миграцию растворенных веществ. В этом случае вода выступает как среда, относительно которой движется поток растворенных компонентов в виде ионов или нейтральных частиц. Д.С. Коржинским эти два принципиально

различных типа массопереноса были названы применительно к метасоматическим процессам инфильтрационным и диффузионным [77, 80].

В нашу задачу не входит рассмотрение всех выделенных механизмов транспорта вещества в гидротермальных растворах (это сделано в работе [48]). Имеется достаточно оснований полагать, что ведущими способами массопереноса при метасоматических и других гидротермальных процессах являются из конвективных типов фильтрация и тепловая конвекция, а из диффузионных — концентрационная диффузия. Другие механизмы массопереноса, по-видимому, не могут соперничать с ними по масштабам, однако они должны обязательно учитываться при интерпретации геологических процессов. Принципиальное значение взаимосвязи различных механизмов конвекции и диффузии и их суммарное влияние на транспорт химических компонентов при фильтрации растворов электролитов в пористой среде убедительно продемонстрировано Ю.В. Алехиным и др. [1] с помощью аппарата неравновесной термодинамики.

Благодаря работам П. Лихтнера [203] в В.Н. Балашова [4] в последнее время достигнуты серьезные успехи в математическом описании общей задачи конвективного и диффузионного массопереноса с химическим взаимодействием в пористых средах. Приобретающие все большую актуальность исследования гидротермального транспорта в условиях гетерогенизации флюида пока еще ведутся недостаточно активно. В качестве одной из немногих можно назвать расчетную работу В.Н. Балашова и др. [7], в которой получены некоторые довольно неожиданные количественные и качественные результаты, позволяющие по-новому взглянуть на причины эволюции состава и кислотности гидротермальных растворов. Расчет изменения свойств флюида в микропорах в результате действия поверхностных сил выполнен методом молекулярной динамики А.Б. Белоножкой и К.И. Шмуловичем [10].

К сожалению, в рамках настоящей работы, посвященной проблемам метасоматизма, мы не можем подробно останавливаться на широком круге вопросов гидротермального транспорта, несомненно заслуживающих отдельного рассмотрения и обобщения в связи со значительным прогрессом, достигнутым в этом направлении в последние годы. Упомянутые выше работы [1, 4, 7, 10, 203] отражают современный уровень развития науки в этой области, хотя, конечно, также не исчерпывают всех проблем.

Нами совместно с В.Н. Балашовым [5, 7, 45–49, 262] в течение ряда лет экспериментально и теоретически исследовались процессы концентрационной диффузии и фильтрационного транспорта в горных породах в гидротермальных условиях. Полученные новые данные могут быть полезными для развития теории метасоматических процессов. Ниже излагаются и обсуждаются основные результаты этих работ в применении к задачам данной книги.

ИССЛЕДОВАНИЯ КОНЦЕНТРАЦИОННОЙ  
ДИФФУЗИИ КОМПОНЕНТОВ  
В ПОРОВЫХ РАСТВОРАХ ГОРНЫХ ПОРОД

Некоторые общие положения и литературные данные

Диффузия в газах, жидкостях и твердых телах происходит в результате хаотического теплового движения (блуждания) частиц — молекул, атомов, ионов и т.п. Поэтому законы диффузии универсальны для любого агрегатного состояния вещества. Если в различных частях системы концентрации компонентов неодинаковы, диффузия будет приводить к их выравниванию. При этом возникнут диффузионные потоки вещества, направленные из области большей концентрации данного сорта частиц к меньшей. Самопроизвольное выравнивание концентраций отражает необратимое стремление системы к равновесию, которому отвечает максимально неупорядоченное расположение частиц, или максимальная величина энтропии (второй закон термодинамики). Поскольку главным условием протекания метасоматических процессов является воздействие на породу изначально химически неравновесных с ней растворов, концентрационная диффузия всегда должна иметь место при метасоматизме.

Главная действующая сила концентрационной диффузии, протекающей в растворе при постоянных  $T, P$  и в отсутствие электрического поля, — градиент химического потенциала компонента  $(\partial\mu/\partial x)_{P, T}$ . Однако для практических целей удобнее пользоваться градиентом концентрации  $\partial C/\partial x$  и концентрационным коэффициентом диффузии:

$$J_i = -D_i \frac{\partial C_i}{\partial x} \quad (\text{первый закон Фика}),$$

где  $J_i$  — диффузионный поток компонента  $i$ , т.е. количество вещества (в граммах или молях), переносимого через единицу площади сечения среды в единицу времени;  $C_i$  — концентрация компонента в растворе;  $x$  — расстояние;  $D_i$  — коэффициент диффузии. Первый закон Фика линейно связывает коэффициент диффузии и градиент концентрации. Если  $C_i$  измеряется в единицах массы на  $1 \text{ см}^3$ , а  $x$  — в см, то размерность  $D_i$  —  $\text{см}^2/\text{с}$ . При градиенте концентрации, равном 1, коэффициент диффузии численно равен диффузионному потоку.

Так как в реальных растворах активность компонентов не равна концентрации, коэффициент диффузии зависит от концентрации. Р. Робинсон и Р. Стокс [115] показали, что при невысоких концентрациях электролитов ( $\leq 0,7 m$ ) соблюдается соотношение

$$D = D^0 \left( 1 + \frac{\partial \ln \gamma}{\partial \ln C} \right),$$

где  $D^0$  — коэффициент диффузии при бесконечном разбавлении;  $\gamma$  — коэффициент активности компонента в растворе. В идеальных растворах  $D = D^0$ .

Для распространенного в геологических условиях случая диффузии из источника с постоянной концентрацией должно наблюдаться ослабление диффузионного потока с течением времени в связи с возрастанием концентрации в окружающей среде и соответствующим уменьшением градиента

концентрации. Распространение фронтов с искомой постоянной концентрацией характеризуется параболическим законом:

$$x = b \sqrt{Dt},$$

где  $b$  — коэффициент, зависящий от уровня концентрации на заданном фронте.

В общем случае одномерной диффузии изменение концентрации во времени в фиксированном сечении среды описывается вторым законом Фика:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2},$$

В зависимости от накопления (привнос) или убыли (вынос) диффундирующего компонента в данной области среды выражение  $\partial C/\partial t$  приобретает положительный или отрицательный знак. В первом случае изотерма диффузии будет соответственно вогнутой, а во втором — выпуклой.

В применении к геологическим задачам наиболее хорошо изучена диффузия в твердом состоянии. В широком температурном диапазоне (200–1500°С) определены коэффициенты диффузии и самодиффузии многих элементов в главных породообразующих и рудных минералах. Результаты обобщены в работах [159, 174 и др.]. Как правило, эти значения очень низки. При температурах постмагматического минералообразования (100–800°С) коэффициенты твердофазовой диффузии в силикатах находятся в пределах  $10^{-20}$ – $10^{-10}$  см<sup>2</sup>/с и, следовательно, не в состоянии обеспечить геохимический транспорт на расстояния, превышающие несколько сантиметров, даже за геологические промежутки времени. Установленные в отдельных сульфидах аномально высокие скорости диффузии (в халькозине при 350–550°С  $D_{Cu} = 8,7 \cdot 10^{-5}$ – $4 \cdot 10^{-4}$  см<sup>2</sup>/с [159]), являются исключениями и, конечно, имеют лишь частное значение.

Для сопоставления приведем экспериментальные данные М.Б. Эпельбаума [148] по диффузии в водно-альбитовом расплаве при  $T = 1000^\circ\text{C}$  и  $P = 0,5$  кбар. Коэффициенты диффузии в силикатных расплавах выше, чем в кристаллических силикатах, на несколько порядков и сильно зависят от вида диффундирующего окисла. Для SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> значения  $D$  близки к  $10^{-11}$  см<sup>2</sup>/с, для CaO, MgO, FeO  $\sim 10^{-8}$ – $10^{-9}$  см<sup>2</sup>/с, наиболее высокие скоростями диффузии обладают щелочи (Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O), вода и HF — около  $10^{-7}$  см<sup>2</sup>/с.

Коэффициенты диффузии в водных растворах значительно выше. При комнатных условиях они близки к  $10^{-5}$  см<sup>2</sup>/с [86, 115, 153, 166, 209, 218, 252]. По расчетным данным Э. Оэлкерса и Г. Хелгесона [222], при  $T = 25^\circ\text{C}$ ,  $P = 1$  атм значения  $D^0$  для большинства одновалентных ионов находятся в пределах  $(0,9 - 2,1) \cdot 10^{-5}$  см<sup>2</sup>/с, а двухвалентных —  $(0,8 - 1,2) \cdot 10^{-5}$  см<sup>2</sup>/с. Только H<sup>+</sup> и OH<sup>-</sup> имеют несколько более высокие коэффициенты диффузии:  $9,6 \cdot 10^{-5}$  и  $5,5 \cdot 10^{-5}$  см<sup>2</sup>/с соответственно. Максимальные скорости диффузии наблюдаются в газах. Так, например, при диффузии CO<sub>2</sub> в воздухе  $D^0 = 0,16$  см<sup>2</sup>/с.

Очевидно, при метасоматических процессах диффузионный транспорт вещества может приобретать ощутимые масштабы только в условиях диффузии во флюидах, заполняющих поры и трещины горных пород. С

увеличением температуры скорость диффузии возрастает согласно соотношению Аррениуса:

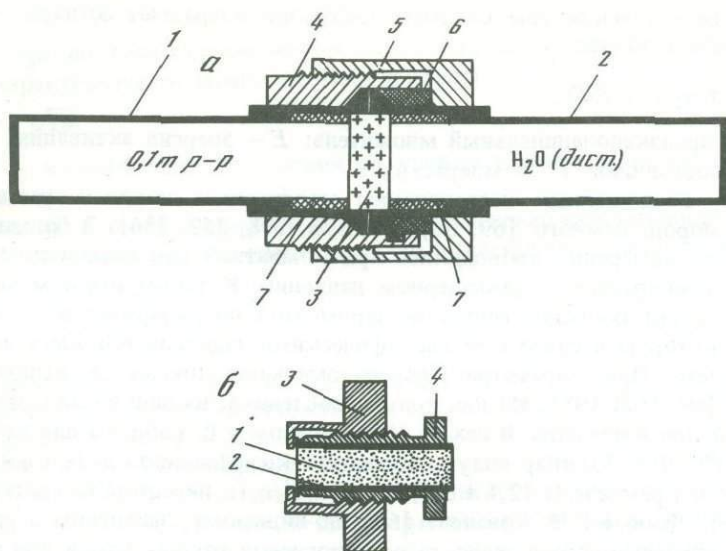
$$D^0 = A \exp(-E/RT),$$

где  $A$  — предэкспоненциальный множитель;  $E$  — энергия активации;  $R$  — газовая постоянная;  $T$  — температура, К.

Работ, посвященных исследованию диффузии в поровых растворах горных пород, немного [69, 86, 163, 176, 198, 252, 256]. В большинстве случаев измерения проводились при комнатной или несколько повышенной температуре и атмосферном давлении. К таким работам можно также отнести большую серию экспериментов по диффузии в почвах и глинах, которую в связи с ее специфическими задачами мы здесь не рассматриваем. При параметрах гидротермальных процессов выполнены работы [69, 163, 198]. Из них только последняя, на наш взгляд, методически вполне корректна. В ней Ж. Ильдефонсом и В. Габисом для условий  $T = 550^\circ\text{C}$ ,  $P = 1,0$  кбар получено значение коэффициента диффузии растворенного кремнезема  $(2,4 \pm 0,2) \cdot 10^{-4}$  см<sup>2</sup>/с (в пересчете на свободный раствор). Данные Г.Н. Ковалева [69], по-видимому, завышены в результате не учитывавшегося эффекта разуплотнения горных пород при нагревании [5, 45, 46] и инфильтрационного втягивания раствора в раскрывающуюся систему межзерновых микротрещин. Дж. Брэди [163], как отмечалось выше, наоборот, вообще не удалось измерить коэффициент диффузии из-за образования экранирующего слоя реакционного продукта (форстерита) по периклазу. Отсутствие данных по диффузии порообразующих компонентов в поровых растворах горных пород в гидротермальных условиях заставило нас в 1976 г. начать соответствующие экспериментальные исследования, результаты которых в основном были опубликованы в работах [6, 59].

### Аппаратура и методика экспериментов

Для измерения коэффициентов диффузии был применен один из наиболее апробированных методов — "ячейка с мембраной" [115]. Основная серия экспериментов проведена при  $T = 250^\circ\text{C}$ ,  $P = 1,0$  кбар в диффузионных ячейках, состоящих из двух легко деформируемых цилиндрических фторопластовых камер (толщина стенок 1,0 мм), разделенных тонкопористой мембраной, через которую происходила диффузия (рис. 91). Поскольку для геологических целей интерес представляет определение как собственно коэффициентов диффузии в поровом растворе, так и эффективных коэффициентов диффузии, включающих эффект взаимодействия раствора с горной породой, в экспериментах использовали два типа мембран: мембраны из мелкозернистого биотитового гранита (см. табл. 1, обр. 3-50/77), имевшие форму таблеток ( $d = 19$  мм,  $h = 5$  мм), и мембраны из уплотненного в платиновой трубке порошка  $\text{TiO}_2$  ( $d = 5$  мм,  $h = 20$  мм). Собранную ячейку помещали в автоклав, ставившийся вертикально в печь сопротивления. Предварительно в нижнюю камеру ячейки заливали раствор соли, диффузию которой изучали, а в верхнюю — дистиллированную воду. Температурный градиент составлял не более  $0,5^\circ\text{C}/\text{см}$  по длине ячейки. Давление задавалось соответствующим коэффициентом за-



Р и с. 91. Диффузионная ячейка

*a* – вариант с мембраной из гранита: 1, 2 – фторопластовые камеры (1 – с рабочим раствором, 2 – с дистиллированной  $H_2O$ ), 3 – гранитная мембрана, 4 – стальной корпус, 5 – накидная гайка, 6 – уплотнительное кольцо, 7 – внутреннее кольцо из титанового сплава; *б* – вариант с мембраной из порошка  $TiO_2$ : 1 – уплотненный порошок  $TiO_2$ , 2 – платиновая трубка с фланцем, 3 – титановый корпус, 4 – уплотнительная гайка

полнения автоклава и обеих камер. Перепад давления исключался благодаря свободной деформации фторопластовых стенок. Количество раствора и воды в камерах ячейки определяли взвешиванием с точностью  $\pm 0,01$  г.

Исследовалась диффузия главных породообразующих компонентов, вводившихся в раствор преимущественно в виде хлоридов:  $NaCl$ ,  $KCl$ ,  $CaCl_2$ ,  $MgCl_2$ ,  $FeCl_2$ ,  $AlCl_3$ ,  $NaAlO_2$ ,  $Na_2SiO_3$  (химические реактивы марок "осч" и "хч"). Исходные растворы имели децимолярные концентрации. Поскольку из 0,1 *m* растворов  $FeCl_2$  и  $AlCl_3$  при нагревании происходило выпадение гематита и бемита, эти растворы предварительно намеренно гидролизировались путем выдерживания около недели в  $Ti$ -вкладышах при параметрах эксперимента ( $T = 250^\circ C$ ,  $P = 1,0$  кбар). Полученные после закалки растворы использовали в опытах. В приготовленных таким способом растворах концентрация компонентов составляла: 0,09 *m*  $FeCl_2$  + 0,2 *m*  $HCl$  и 0,017 *m*  $AlCl_3$  + 0,13 *m*  $HCl$ . Из 0,1 *m* раствора  $NaAlO_2$  также выпадал осадок  $Al(OH)_3$ , а оставшийся раствор имел состав  $0,98 \cdot 10^{-1}$  *m*  $\Sigma Na$  и  $0,21 \cdot 10^{-1}$  *m*  $\Sigma Al$ . Исходный раствор  $Na_2SiO_3$ , приготовленный из реактива  $Na_2SiO_3 \cdot 9H_2O$ , не соответствовал стехиометрии и в действительности имел состав 0,16 *m*  $\Sigma Na$  и 0,091 *m*  $\Sigma Si$ .

Для каждой соли использовали отдельную мембрану, с которой проводили по два опыта: первый короткий (4–5 сут) и второй более длительный (15–16, иногда 38 сут). С целью стабилизации структуры порового пространства гранитные мембраны предварительно разуплотняли, выдерживая 1 сут при  $T = 500^\circ C$ ,  $P = 1,0$  кбар в насыщенной компонентами гра-

нита воде. Для последующего перехода от измеренных значений эффективных коэффициентов диффузии через сечение мембраны ( $D_i^M$ ) к эффективным коэффициентам диффузии в поровом растворе ( $D_i^*$ ) для каждой мембраны измеряли фактор электропроводности  $F = \kappa^M / \kappa_{1m \text{ KCl}}$ , представляющий отношение электропроводности мембраны, насыщенной раствором  $1m \text{ KCl}$ , к электропроводности свободного раствора  $1m \text{ KCl}$  [161].

Растворы из обеих камер после опытов с гранитными мембранами анализировали на все компоненты, а после опытов с мембранами из  $\text{TiO}_2$  — только на компоненты исходной соли. Методы химического анализа, способы расчета коэффициентов диффузии и таблицы результатов приведены в работе [6].

Транспортной характеристикой, наиболее тесно связывающей диффузионный массоперенос через мембрану со структурой сообщающегося порового пространства, является фактор электропроводности. Поэтому расчет значений эффективных коэффициентов диффузии в поровом растворе проводили по соотношению  $D_i^* = D_i^M / F$ .

Менее удачная серия экспериментов проведена при более высоких температурах (350, 400 и 500°C) [59]. В этих опытах вместо фторопластовых ячеек использовали ячейки из титанового сплава, стенки которых были жесткими, что не обеспечивало равенства давления в обеих камерах и приводило к искажению результатов диффузии за счет появления конвективного потока, главным образом в процессе закалки и неравномерного охлаждения камер.

### Обсуждение экспериментальных результатов

Определенные в наших экспериментах коэффициенты диффузии представляют собой величины, которые отражают скорость прохождения компонентов через конкретные мембраны, включают эффекты химического и физико-химического взаимодействия с материалом мембраны и зависят от транспортных свойств мембран.

Исследования на микрозонде гранитных мембран после опытов ( $T = 250^\circ\text{C}$ ,  $P = 1,0$  кбар) обнаружили почти во всех случаях следы взаимодействия породы с раствором в процессе диффузии. На рис. 92 показаны три наиболее типичных случая. В растворах  $\text{NaCl}$  и  $\text{KCl}$  диффундирующий катион слабо связывается мембраной, незначительно накапливаясь в ее начальной части и даже несколько выносясь из породы со стороны мембраны, контактирующей с водой (см. рис. 92, а). В опытах с  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{NaAlO}_2$  у контакта с раствором образуется четкая метасоматическая зона соответственно существенно анортитового, хлоритового и анальцимового состава, имеющая мощность около 0,2 мм. На этом интервале обнаруживается резкое концентрирование диффундирующего компонента в мембране (см. рис. 92, б). В остальной части мембраны происходит лишь незначительное повышение концентрации. В растворах  $\text{FeCl}_2$ ,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  имеет место сильный вынос соответствующего компонента из зоны 0,5–1,0 мм, обращенной к раствору (см. рис. 92, в). На остальном протяжении мембраны в таких случаях может отмечаться небольшой вынос ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ) или некоторое накопление компонента ( $\text{FeCl}_2$ ,  $\text{AlCl}_3$ ). Диффузия  $\text{FeCl}_2$  через мембрану сопровождается дальнейшим гидролизом этой соли с выпадением

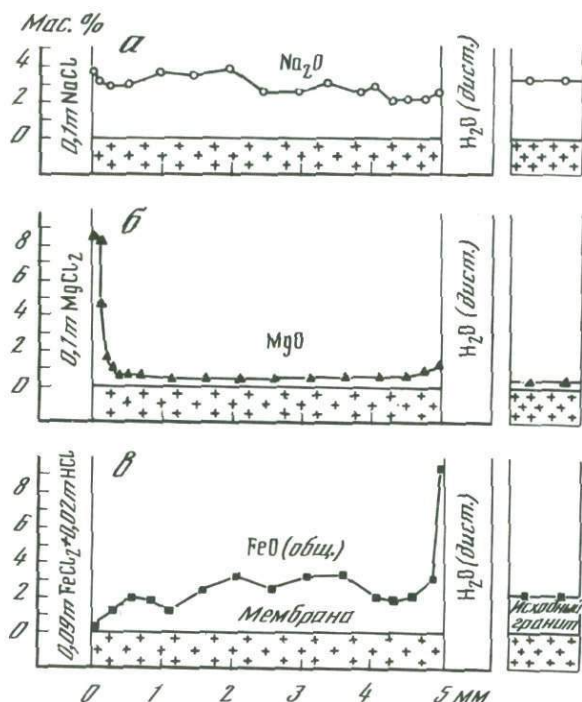


Рис. 92. Распределение концентраций компонентов в гранитных мембранах после диффузионных опытов, по данным сканирования на микрозонде ( $T = 250^\circ\text{C}$ ,  $P = 1,0$  кбар)

а -  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $t = 113 + 329$  ч; б -  $\text{MgO}$ ,  $t = 114 + 928$  ч; в -  $\text{FeO}$ ,  $t = 138 + 431$  ч

красно-бурых соединений железа в порах мембраны и образованием тонкой корочки, обогащенной гематитом, со стороны камеры, заполненной водой.

В опытах с растворами  $\text{NaCl}$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{NaAlO}_2$  и  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  измеренные значения коэффициентов диффузии через гранитные мембраны составляют  $(0,6-1,2) \cdot 10^{-6}$   $\text{см}^2/\text{с}$ . Оцененная по двум опытам воспроизводимость значений  $D_i^M$  равна  $\pm 4\%$  (для  $\text{NaCl}$ ),  $\pm 15$  ( $\text{KCl}$ ,  $\text{CaCl}_2$ ),  $\pm 30$  ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ),  $\pm 10\%$  ( $\text{NaAlO}_2$ ).

Более интенсивное химическое взаимодействие гранита с растворами  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{FeCl}_2$  и  $\text{AlCl}_3$  приводит к падению  $D_i^M$  на 1-2 порядка - до  $(0,1-1,3) \cdot 10^{-7}$   $\text{см}^2/\text{с}$  и явной зависимости коэффициента диффузии от длительности опыта. В этих случаях величина  $D_i^M$  приобретает существенно "кажущийся" характер и должна рассматриваться как обобщенная характеристика процесса диффузии, сопряженного с химической реакцией. Нам не удалось измерить коэффициент диффузии алюминия в опытах с гранитом, так как алюминий не проходит через мембрану и его концентрация во второй камере после опыта оказывается даже ниже фоновой. В кислой среде ( $\text{AlCl}_3$ ) алюминий почти полностью связывается мембраной с образованием каолинита, а в щелочной ( $\text{NaAlO}_2$ ) - анальцима.

Коэффициенты диффузии через мембраны из порошка  $\text{TiO}_2$  имеют более высокие значения -  $(0,4-1,0) \cdot 10^{-4}$   $\text{см}^2/\text{с}$  и возрастают в последователь-

Т а б л и ц а 36

Значения эффективных коэффициентов диффузии солей в поровых растворах мембраны в сравнении с диффузией в свободном растворе ( $T = 250^\circ\text{C}$ ,  $P = 1,0$  кбар,  $\bar{m} \sim 0,05m$ )

Соль	Диффузия в поровом растворе мембраны, $D_i^* \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$		Диффузия в свободном растворе, $D_i^0 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$ (расчет)
	гранит	порошок $\text{TiO}_2$	
NaCl	11,0	16,0	19,8
KCl	9,5	18,0	21,4
CaCl <sub>2</sub>	10,0	11,0	15,7
MgCl <sub>2</sub>	0,3	12,0	14,9
FeCl <sub>2</sub>	1,3	13,0	15,0
AlCl <sub>3</sub>	Не обн.	9,2	13,8
Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	6,0	9,5	Нет данных

ности Al, Si, Ca, Mg, Fe, Na, K. Воспроизводимость по данным двух опытов равной длительности для всех компонентов составляет  $\pm 5-10\%$ .

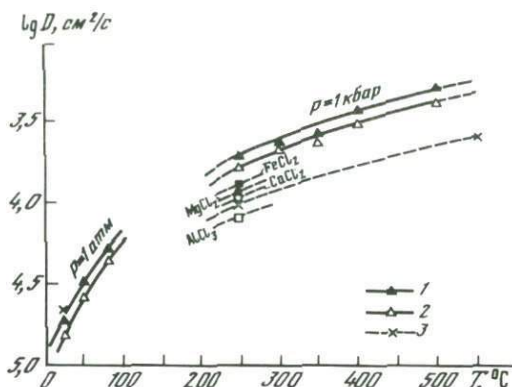
Несомненный интерес представляет сопоставление полученных результатов по диффузии через пористые среды с данными по измерению коэффициентов диффузии в свободном объеме раствора. К сожалению, как было отмечено выше, эксперименты по диффузии в растворах ограничиваются температурами до  $100^\circ\text{C}$  и условиями атмосферного давления. В работе [6] на основании опубликованных экспериментальных данных по электропроводности ионов, дополненных экстраполяцией на бесконечное разбавление по методу, предложенному А. Нигрини [218], удалось рассчитать необходимые значения коэффициентов диффузии ( $D^0$ ) в свободном растворе до  $350^\circ\text{C}$  при давлении насыщенного пара. Коэффициент диффузии иона в бесконечно разбавленном растворе связан с предельной эквивалентной электропроводностью соотношением

$$D_i^0 = \frac{\lambda_i^0 RT}{|z_i| F^2},$$

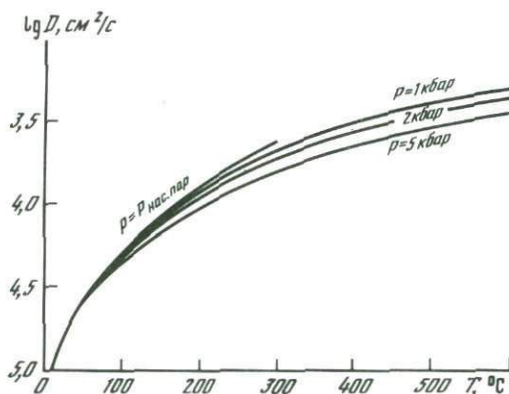
где  $\lambda_i^0$  — эквивалентная электропроводность иона при бесконечном разбавлении;  $z_i$  — заряд иона;  $F$  — число Фарадея. Коэффициент диффузии электролита  $A_{\nu_1} z_1 B_{\nu_2} z_2$  при бесконечном разбавлении определяется соотношением Нернста [115]:

$$D_{A_{\nu_1} B_{\nu_2}}^0 = \frac{D_1^0 D_2^0 (|z_1| + |z_2|)}{|z_1| D_1^0 + |z_2| D_2^0} = \frac{|z_1| + |z_2|}{|z_1| \cdot |z_2|} \frac{\lambda_1^0 \lambda_2^0}{\lambda_1^0 + \lambda_2^0} \frac{RT}{F^2}.$$

В табл. 36 проведено сопоставление рассчитанных таким способом значений  $D^0$  солей с полученными экспериментальными данными. Для этой цели экспериментальные величины, измеренные в опытах по диффузии через мембрану ( $D_i^M$ ), пересчитывались на свободный раствор по формуле



Р и с. 93. Температурная зависимость коэффициентов диффузии KCl и NaCl, по экспериментальным данным, при концентрации, близкой к 0,05 *m*. Пояснения в тексте  
 1 – KCl; 2 – NaCl; 3 – коэффициент диффузии кремнезема по экспериментальным данным: при 25 °C [153], при 250 °C [6], при 550 °C [198]. Пояснения в тексте



Р и с. 94. Зависимость коэффициента диффузии Na<sup>+</sup> от температуры и давления по расчетным данным Э. Оэлкерса и Г. Хелгесона [222]

$D_i^* = D_i^M / F$ . Экспериментальные значения  $F$  равны для гранитных мембран (3–8) · 10<sup>-3</sup>, а для мембран из порошка TiO<sub>2</sub> – 0,425. Пористость исходного гранита составляла 0,4% и повышалась до 1,9% после разуплотнения. Пористость мембраны из порошка TiO<sub>2</sub> – 63%. Сопоставление показывает, что результаты наших опытов по диффузии через мембраны из TiO<sub>2</sub> обнаруживают в целом неплохую корреляцию с расчетными данными. Небольшое систематическое занижение может быть объяснено концентрационной зависимостью, поскольку экспериментальные результаты относятся к средней концентрации (~ 0,05*m*), а не к бесконечному разбавлению.

На рис. 93 представлен график температурной зависимости коэффициентов диффузии KCl и NaCl в поровых растворах мембран по нашим и литературным данным. При построении были также использованы эксперименты в титановых ячейках ( $T = 350, 400$  и  $500^\circ\text{C}$ ). Для KCl и NaCl их результаты неплохо укладываются в общую зависимость. На эту же диаграмму

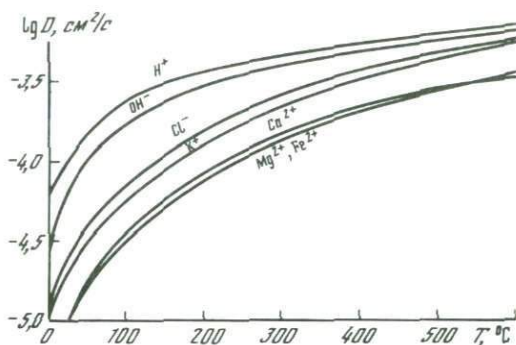


Рис. 95. Зависимость коэффициентов диффузии  $H^+$ ,  $K^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $OH^-$ ,  $Cl^-$  от температуры при  $P = 1,0$  кбар по расчетным данным Э. Оэлкерса и Г. Хелгесона [222]

нанесены три имеющиеся точки для  $SiO_2$  с более низким коэффициентом диффузии при повышенных температурах. Энергия активации процесса составляет около 3,0 ккал/моль, что соответствует обычным значениям при диффузии в водных растворах электролитов. Экстраполяция кривых в высокотемпературную область позволяет довольно ясно ограничить верхний предел области значений коэффициентов диффузии в надкритических гидротермальных флюидах. С большой долей уверенности можно утверждать, что во всем интервале постмагматического минералообразования (до  $800^\circ C$ ) и даже при более высоких температурах значения коэффициентов диффузии электролитов не могут превышать  $10^{-3} \text{ см}^2/\text{с}$ .

В недавно опубликованной работе Э. Оэлкерса и Г. Хелгесона [222] коэффициенты диффузии одно- и двухвалентных ионов рассчитаны для широкого диапазона  $P$ - $T$  условий (до  $1000^\circ C$  и 5 кбар). Полученные результаты хорошо согласуются с нашими экспериментами и расчетами в области их перекрытия. Построенные по этим данным диаграммы характеризуют слабую зависимость коэффициентов диффузии от давления (рис. 94) и довольно отчетливую (в пределах 0,5–1,0 порядка) зависимость от вида диффундирующего иона (рис. 95). Однако в сравнении с широким диапазоном дисперсии значений  $D_i$  в зависимости от вида частиц в расплавах [148] все величины коэффициентов диффузии различных ионов в растворах следует признать весьма близкими.

## ТЕПЛОВОЕ РАЗУПЛОТНЕНИЕ ГОРНЫХ ПОРОД И ПРОБЛЕМЫ ИНФИЛЬТРАЦИОННОГО ТРАНСПОРТА

### Общие положения и состояние проблемы

Фильтрация является одним из наиболее очевидных и общепризнанных механизмов транспорта гидротермальных растворов в земной коре. Весь опыт гидрогеологической науки и практики подтверждает ее ведущее значение в перемещении подземных вод. Предполагается, что и на больших глубинах движение флюидов подчиняется аналогичным законам. Многие принципиальные закономерности фильтрационного транспорта рассмотре-

ны с точки зрения проблем рудообразующих гидротермальных систем в работах [46–51, 110, 117, 133, 167, 220, 221 и др.]. Одно из первых специальных исследований динамики гидротермальных растворов выполнено А.А. Пэком [110]. В указанной работе, не утратившей актуальности до настоящего времени, впервые дано систематическое изложение физических основ процесса восходящей фильтрации, намечены главные задачи исследований в этой области, отчетливо показана ведущая роль проницаемости горных пород и структуры порового пространства в функционировании гидротермальных систем.

Фильтрация подчиняется закону Дарси:

$$J_{\phi} = Q/S = -K/\eta(dP/dx - \rho F) \text{ или } J_{\phi} = -h^2/12\eta(dP/dx - \rho F)$$

соответственно для пористой среды и единичной трещины, где  $J_{\phi}$  – фильтрационный поток;  $Q$  – объем жидкости, протекающей в единицу времени;  $S$  – поперечное сечение породы или трещины;  $K$  – константа проницаемости;  $\eta$  – вязкость флюида;  $h$  – ширина трещины;  $dP/dx$  – градиент давления;  $\rho$  – плотность флюида;  $F$  – внешние силы, приложенные к единице массы (сила тяжести, градиент электростатического поля). Величину проницаемости на практике измеряют в единицах Дарси. Проницаемость 1 Д соответствует потоку жидкости  $1 \text{ см}^3/\text{с}$  через  $1 \text{ см}^2$  сечения при градиенте давления  $1 \text{ атм}/\text{см}$  и вязкости жидкости  $1 \text{ сПз}$ . Для низкопроницаемых горных пород удобно пользоваться единицей, в 1000 раз меньшей, – мД.

Проницаемость также выражают в квадратных сантиметрах ( $1 \text{ см}^2 = 10^8 \text{ Д}$ ).

Закон Дарси линейно связывает фильтрационный поток с константой проницаемости и градиентом давления. Он становится неприменимым при больших скоростях течения, когда существенное значение приобретают инерционные силы, и в субмикроскопических порах, где велика роль поверхностных сил. Считается, что для обычных эндогенных гидротермальных систем закон Дарси выполняется.

Многочисленные геологические данные указывают на восходящее движение гидротермальных растворов. Вероятные причины этого неоднократно дискутировались в литературе [108, 110, 125, 144, 221]. Наиболее универсальной, постоянной и повсеместно действующей причиной, несомненно, является геостатическое давление толщи горных пород, впервые наиболее полно рассмотренное Л. Грейтоном и названное им "выжимающее давление". У. Файф и др. [133] указывают, что, по данным непосредственного определения в буровых скважинах, давление флюида на глубинах свыше  $1,5 \text{ км}$  приближается к уровню литостатического давления. Следовательно, средняя движущая сила (градиент давления) может быть определена достаточно точно по разности объемного веса горной породы и флюида. При невысоких температурах, когда плотность воды близка к  $1,0 \text{ г}/\text{см}^3$ , она должна составлять  $1,5\text{--}1,7 \text{ г}/\text{см}^3$ , а в условиях повышенных  $T$  и  $P$  может достигать  $2 \text{ г}/\text{см}^3$ .

Другие вероятные причины возникновения градиентов давления: напор газов, отделяющихся от кристаллизующейся магмы [125] или освобождающихся при реакциях дегидратации и декарбонатизации [133], тектоническое давление [108], вакуумное всасывание в открывающиеся трещины и полости (А.Г. Бетехтин), неоднородное распределение температур в

окрестностях остывающих плутонов [221]. Градиенты давления в этих случаях могут быть большими. Реальность превышения флюидного давления над литостатическим подтверждается существованием газовых включений с аномально высоким давлением [96] и широким распространением эксплозивных брекчий на рудных месторождениях, которое нам нередко приходилось наблюдать.

Однако следует иметь в виду, что по сравнению с геостатическим давлением все другие причины, хотя и могут играть существенную, даже ведущую роль в определенной геологической обстановке, все же действуют более локально и ограниченно во времени. В этом отношении только гравитационная (тепловая) конвекция имеет столь же универсальное значение. Причиной конвекции является гравитационная неустойчивость системы, обусловленная более низкой плотностью флюида в нижней части слоя, чем в верхней, в связи с его глубинным разогревом, что, как правило, имеет место в земной коре. Конвекция может происходить как в свободном объеме, так и в пористой среде. Для принципиальной возможности начала конвекционного движения необходимо превышение критического числа Рэлея ( $Ra > 40$ ):

$$Ra = K \Delta T H \beta \rho^2 g C_p / \eta k_m,$$

где  $H$  — толщина слоя;  $K$  — его проницаемость;  $T$  — температурный перепад;  $\beta$  — коэффициент объемного расширения флюида,  $\rho$  — плотность флюида;  $C_p$  — теплоемкость флюида при постоянном давлении;  $k_m$  — теплопроводность насыщенной среды. Расчеты показывают реальность возникновения конвективных ячеек при соотношениях  $T$ ,  $P$  и проницаемости породы, обычных для земной коры. Устанавливаемое по изотопным данным значительное участие метеорных вод в составе рудообразующих флюидов на многих месторождениях способствует росту популярности конвективной концепции среди геологов. Заметим, что градиент давления при гравитационной конвекции должен быть ниже, чем при литостатическом выжимании, так как он определяется разностью плотностей холодного и нагретого флюидов. Кроме того, в этом случае наряду с восходящей фильтрацией на противоположной ветви конвективной ячейки должен возникнуть нисходящий флюидный поток, признаки воздействия которого на горные породы пока неизвестны.

Геологические наблюдения показывают, что путями движения флюидов часто служат секущие разломы, макротрещины и другие нарушения сплошности горных пород. Из-за их неравномерного распределения в породах и не вполне ясного поведения на глубине обычно возникают затруднения в оценке валовой проницаемости больших масс и толщ горных пород. По данным В. Брейса, обобщившего измерения проницаемости, выполненные непосредственно в буровых скважинах, для масс кристаллических пород в целом типичны величины проницаемости от  $10^{-3}$  до  $10^{-2}$  мД. Эта проницаемость в среднем в 1000 раз выше, чем определенная лабораторными методами в образцах этих же пород. В одной и той же скважине проницаемость может изменяться на несколько порядков в зависимости от степени трещиноватости блоков породы. Близкие оценки сделаны Д. Нортонем и Р. Кнапом [220].

По нашим и литературным данным [5, 45–47, 110, 129, 161, 162] про-

ницаемость большинства изверженных, метаморфических и плотных осадочных пород, измеренная в образцах, лишенных макротрещин, составляет  $10^{-4}$ – $10^{-6}$  мД. Такие породы должны быть труднопреодолимыми преградами на пути гидротермальных флюидов. Однако для метасоматических процессов, происходящих с привносом и выносом породообразующих компонентов, необходим доступ раствора к каждому зерну породы. Хотя в целом гидротермальные изменения пород контролируются высокопроницаемыми трещинными структурами, сплошными метасоматическими преобразованиями часто охватываются большие массы пород (десятки и сотни метров), а метаморфическими – многокилометровые толщи. Конечно, при метаморфизме химический состав пород претерпевает менее существенные изменения, однако и метаморфизм требует привноса и выноса огромных количеств  $H_2O$ ,  $CO_2$ , а аллохимический метаморфизм, по А.А. Маракушеву [91], сопровождается значительной миграцией щелочей на огромные расстояния. Ореолы рассеяния вокруг рудных тел, представляющие собой равномерную субмикроскопическую импрегнацию рудных минералов, также распространяются на десятки и сотни метров во всем объеме породы. Все эти геологические наблюдения доказывают, что гидротермальные растворы могут не только перемещаться по макротрещинам, но и равномерно просачиваться сквозь толщи горных пород по микропорам.

В качестве возможного механизма увеличения поровой проницаемости горных пород нами [5, 45–47, 49] было предложено явление разуплотнения пород при нагревании, выражающееся в образовании межзерновых промежутков за счет анизотропии теплового расширения минералов. Многими исследователями отмечалось, что горные породы обладают более высоким тепловым расширением, чем можно было бы ожидать исходя из величин теплового расширения слагающих их минералов [11, 124, 165, 228]. И хотя причина этого явления трактовалась совершенно правильно как образование дополнительного порового пространства в результате раскрытия микротрещин по границам зерен, эффект разуплотнения никем ранее систематически не изучался, а его геологическая значимость не подкрепивалась. Единственная попытка связать разуплотнение с проницаемостью была предпринята в 1953 г. Дж. Максвеллом и П. Вэрраллом [211], которые охарактеризовали остаточное расширение карбонатных пород после нагревания и охлаждения, но не установили механизма явления, а об изменении проницаемости судили косвенно по глубине впитывания разуплотненными мраморами, известняками и травертинами цветных чернил.

Нами это важное физическое явление детально исследовано экспериментально и теоретически в температурной области 20–700 °С на примере главных типов рудовмещающих горных пород. Показано, что разуплотнение пород проявляется при изменении температуры столь же непременно, как и тепловое расширение. Разуплотнение происходит при нагревании любых пород как в атмосферных условиях, так и в автоклавах под давлением  $H_2O$ ,  $CO_2$  или  $Ag$  ( $P_{фл} = P_{тв} = 1,0$  кбар), а также при превышении давления на твердый каркас породы над флюидным давлением. Интенсивность разуплотнения закономерно возрастает с температурой и увеличивается от ультраосновных изверженных пород к кислым. Реальное тепловое

расширение гранита почти в 2 раза выше, чем расширение слагающих его минералов.

Важнейшим геологическим следствием терморазуплотнения является резкое (на несколько порядков) возрастание проницаемости плотных, изначально практически непроницаемых горных пород, достаточное для обеспечения инфильтрационного флюидного транспорта. Ниже в сокращенной форме изложена методика и обобщены результаты выполненных исследований, которые в более полном объеме (за исключением более позднего изучения проницаемости *in situ* при  $P$ - $T$  параметрах экспериментов) опубликованы в работах [5, 45, 46].

### Аппаратура и методы исследования

По методике исследований выполненные эксперименты могут быть разделены на две группы: 1) опыты по безградиентному нагреву образцов горных пород в интервале температур 20–700 °С на воздухе и в автоклавах ( $P_{\text{фл}} = 1,0$  кбар) с последующим измерением проницаемости, пористости и других физических свойств разуплотненных пород после охлаждения; 2) эксперименты по измерению флюидной проницаемости образцов пород при  $P$ - $T$  параметрах опытов на специальной установке.

В экспериментах первой группы использовали образцы двух видов: цилиндры  $d = 10$  мм,  $l = 50$  мм и мембраны (диски)  $d = 28$  мм,  $l = 5$  мм. Наиболее систематические серии экспериментов, включающие определение транспортных характеристик пород, выполнены с образцами типа мембран. Образцы изготавливали с помощью алмазного инструмента, они имели выдержанные размеры и гладкую поверхность. Средняя величина кристаллических зерен пород (0,05–0,3 мм) допускала использование образцов указанных небольших размеров.

Тепловое расширение при атмосферном давлении измеряли на кварцевом dilatометре. Медленное нагревание (как и охлаждение) в автоматическом режиме 2°С/мин позволяло избегать возникновения трещин термического градиента [228]. Исследование расширения в различных средах проводили на неизолированных образцах в автоклавах при  $P_{\text{фл}} = 1,0$  кбар, создававшемся  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$  или  $\text{Ar}$ . Для предотвращения растворения вода предварительно насыщалась компонентами породы. Линейное расширение в условиях опыта определяли специально сконструированным автоклавным dilatометром, фиксировавшим приращение длины образца чертой на платиновой пластинке, длину которой затем измеряли под микроскопом. После охлаждения микрометром измеряли остаточное изменение размеров образца.

Во всех случаях определяли линейное расширение, отнесенное к исходной длине образца и выраженное в процентах ( $\Delta l/l_0, \%$ ).

Проницаемость разуплотненных пород определяли также после охлаждения по потоку газа (азота) через уплотненный в обойме образец (мембрану) при постоянном градиенте давления и вычисляли по формуле

$$K^0 = \frac{1}{P} \left( \frac{U_1 P_2}{P_1 - P_2} h \eta \cdot 1000 - B \right),$$

где  $U_1$  – объемная скорость газового потока через 1 см<sup>2</sup> сечения образца

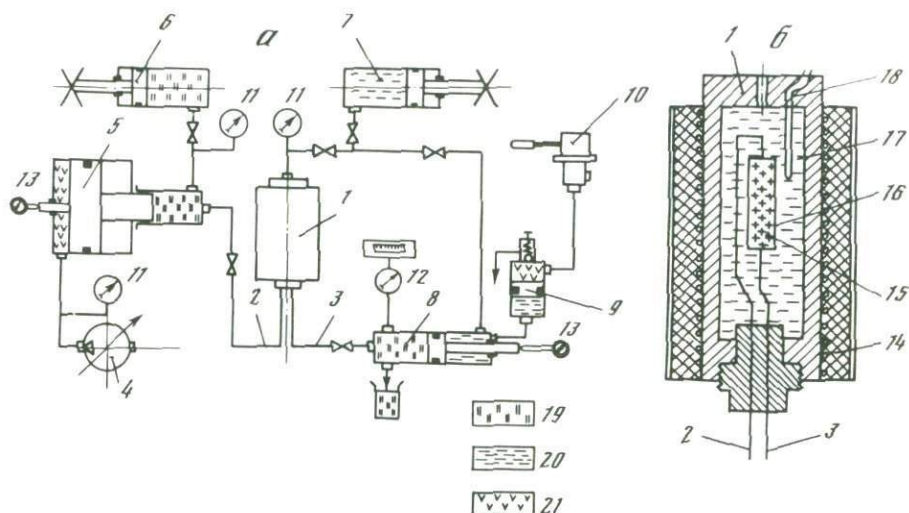
при атмосферном давлении  $P_2$ , см/с;  $P_1$  — давление газа, задаваемое источником, атм;  $\bar{P}$  — среднее давление в мембране равно  $(P_2 + P_1)/2$  и изменявшееся при измерениях от 1,5 до 35 атм;  $h$  — толщина мембраны, см;  $\eta$  — вязкость азота при среднем давлении  $\bar{P}$  и комнатной температуре, сПз;  $B$  — постоянная скольжения (Клинкенберга) [110], определявшаяся экспериментально по зависимости  $K$  от  $\bar{P}^{-1}$ . Полученная таким образом  $K^0$  представляет "истинную" проницаемость породы (в мД), характеризующую ее транспортные свойства независимо от вида фильтрующейся среды, величины давления или его градиента. Жидкостная проницаемость образцов, параллельно определявшаяся в некоторых опытах по скорости потока  $\text{CCl}_4$ , в пределах точности измерений совпадала с величиной  $K^0$  (отсутствие проскальзывания молекул жидкости по стенкам).

После охлаждения измеряли также эффективную пористость (водонасыщением на воздухе и в воде), скорости продольных и поперечных упругих волн в сухих и водонасыщенных образцах (на установке УЗИС-ЛЭТИ) и фактор электропроводности  $F$  [161], представляющий отношение удельной электропроводности породы, насыщенной раствором электролита, к удельной электропроводности электролита. Фактор определяли при 25 °С в термостатированной ячейке с использованием раствора 1 мКCl и моста переменного тока Р-5010 на частоте 1000 Гц.

**Вторая группа экспериментов** — по определению проницаемости пород при  $P$ - $T$  параметрах опытов (in situ) — проведена на разработанной нами [56] универсальной инфильтрационной установке УВДИ-2000-Н (рис. 96). Принципиальным преимуществом этой установки является возможность изучения фильтрации жидкости в широких пределах вариации флюидного давления на входе и выходе из образца, что позволяет создавать условия невысокого градиента порового давления в образце при больших абсолютных величинах давления флюида (до 1500 бар). Давление на твердый каркас породы ( $P_{\text{ТВ}}$ ) при этом не зависит от давления флюида ( $P_{\text{ФЛ}}$ ) и создается посредством гидрообжима тонкостенной золотой (0,2 мм) или фторопластовой (0,5 мм) цилиндрической обоймы, изолирующей образец.

В экспериментах использовались цилиндрические образцы пород  $d = 9,6$  мм,  $l = 15$  или 25 мм, имевшие полированную боковую поверхность и строго параллельные торцевые плоскости. Флюид (дистиллированная вода) подавался и отводился через торцевые поверхности образца. Надежность уплотнения образца в обойме проверяли по образцу из монокристалла синтетического кварца, имеющего нулевую проницаемость. Давление флюида на входе и на выходе из образца поддерживалось на заданном уровне автоматически, что обеспечивало постоянство градиента давления (10–15 бар/см) в течение эксперимента. Эффективное давление ( $P_{\text{ЭФ}} = P_{\text{ТВ}} - P_{\text{ФЛ}}$ ) изменяли от 50 до 800 бар за счет изменения  $P_{\text{ФЛ}}$  при  $P_{\text{ТВ}} = \text{const} = 1000$  бар.

Схема проведения опыта предусматривала непосредственное наблюдение температурной зависимости изменения проницаемости. Для этого измерения на одном образце проводили при постоянных значениях  $P_{\text{ТВ}}$ ,  $P_{\text{ФЛ}}$ ,  $\Delta P_{\text{ФЛ}}$  и ступенчато повышавшейся температуре (20 °С и 100–600 °С с шагом через 50 °С). Для перехода к другому эффективному давлению проводили смену образца, так как предварительными опытами было установлено, что последовательные циклы по давлению вызывают необрати-



Р и с. 96. Принципиальная схема инфильтрационной установки с автоматической подачей раствора с помощью насоса-дозатора

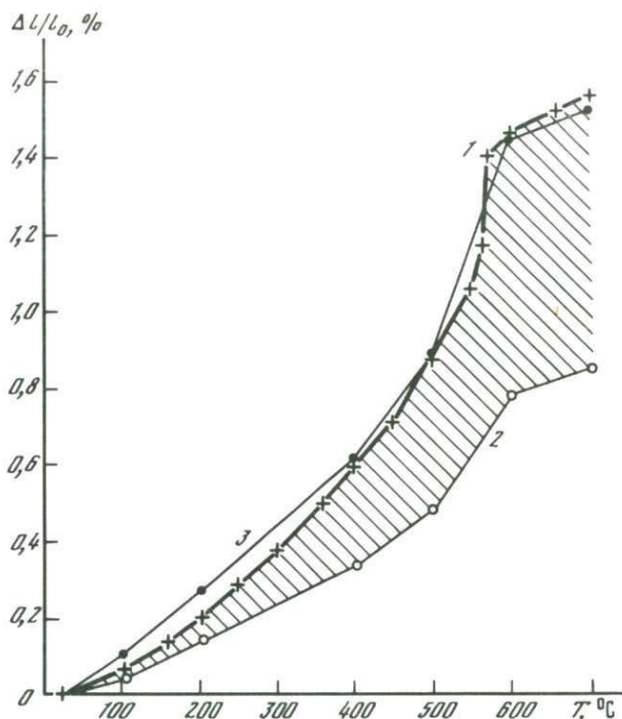
*а* — общая схема установки; *б* — схема узла реактора; 1–18 — узлы и детали установки: 1 — реактор, 2, 3 — капиллярные коммуникации линии фильтрации — подачи (2) и приема (3) раствора, 4 — насос-дозатор, 5 — мультипликатор, 6, 7 — ручные микропрессы для создания предварительного давления рабочего раствора (6) и воды (7), 8 — пробоотборник-накопитель профильтрованного раствора, 9 — автоматический выпускной клапан-демультипликатор, 10 — ручной масляный насос, 11 — показывающие манометры, 12 — электроконтактный манометр с прибором, регулирующим работу насоса-дозатора, 13 — стрелочные микрометры-индикаторы перемещения штоков поршней мультипликатора и пробоотборника-накопителя, 14 — электронагревательная печь, 15 — цилиндрический образец горной породы, 16 — уплотняющая золотая или фторопластовая обойма с подсоединенными капиллярами линии фильтрации, 17 — камера реактора, заполненная водой для обеспечения гидрообжима обоймы, 18 — термопара; 19–21 — рабочие среды: 19 — раствор линии фильтрации, 20 — дистиллированная вода, 21 — масло

мое уменьшение проницаемости породы. Величины  $P_{3\phi}$  составляли 50, 100, 200, 500 и 800 бар.

Объем флюида, прошедшего через образец, определяли по перемещению штока, жестко соединенного с отступающим поршнем приемной камеры высокого давления и выходящего наружу через фторопластовый сальник. Перемещение штока регистрировали стрелочным индикатором-микрометром с точностью 1 мкм. Проницаемость ( $K$ , мД) рассчитывали на основании закона Дарси:

$$K = \frac{Q}{S(P_1 - P_2)} \eta l \cdot 1000,$$

где  $Q$  — объемный поток флюида через образец при  $P$ – $T$  условиях опыта, см<sup>3</sup>/с;  $S$  — площадь поперечного сечения образца, см<sup>2</sup>;  $P_1$  и  $P_2$  — давление флюида соответственно на входе и на выходе, бар;  $\eta$  — вязкость H<sub>2</sub>O в условиях опыта;  $l$  — длина образца. Нижний предел чувствительности установки равен  $1,0 \cdot 10^{-6}$  мД.



Р и с. 97. Тепловое расширение новоукраинского гранита в атмосферных условиях

1 — экспериментальная дилатометрическая кривая относительного линейного расширения гранита; 2 — расчетная кривая среднеминерального расширения гранита по предложенной модели [46]; 3 — теоретическая кривая линейного расширения гранита с учетом разуплотнения по предложенной модели [46]; заштрихованная площадь — доля "избыточного" расширения за счет возникновения межзернового пространства в результате теплового разуплотнения

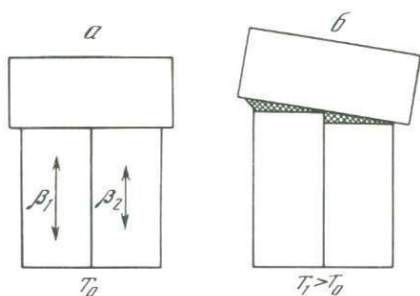
### Тепловое расширение и разуплотнение пород

В первой группе экспериментов исследовали образцы двух гранитов, гранодиорита, диорита, габбро-долерита, горнблендита, андезито-дацитового порфирита, диабазы, базальта, белого и темно-серого мрамора, гранатового скарна и двух образцов магнетитовой руды. Образцы отобраны из различных рудных районов СССР и достаточно полно отражают разнообразие обычных рудовмещающих толщ. Их петрофизическая характеристика дана в [5].

На рис. 97 показано линейное расширение мелкозернистого докембрийского новоукраинского гранита (см. табл. 1, обр. з-50/77), измеренное на кварцевом дилатометре в атмосферных условиях и выраженное в виде отношения приращения линейных размеров ( $\Delta l$ ) к исходной длине образца ( $l_0$ ) в процентах. График наглядно демонстрирует значительно более высокое (в 1,5–2 раза) экспериментальное расширение породы (1) по сравнению с рассчитанным по справочным значениям теплового расширения слагающих гранит минералов (2). Заштрихованная площадь отражает

дополнительный прирост порового пространства за счет разуплотнения ("избыточное" расширение). Существенно, что образование микропустот при нагревании обусловлено поликристаллической природой горной породы и не может быть предотвращено повышением равномерности нагрева или замедлением его скорости. Возникновение межзерновых промежутков происходит в результате неодинакового теплового расширения соседних минеральных зерен, отличающихся составом или кристаллографической ориентировкой (рис. 98). Развивающиеся локальные термоупругие

Рис. 98. Принципиальная схема механизма теплового разуплотнения горных пород. Пояснения в тексте



напряжения приводят к нарушениям межзерновых контактов и микро-разворотам зерен с образованием микротрещин, приуроченных к их границам. Благодаря высоким значениям модулей упругости минералов термоупругие напряжения могут превышать прочность межзерновых контактов и литостатическое давление, достигая нескольких кбар [45].

Для иллюстрации существенных различий в величинах теплового расширения главных породообразующих минералов в табл. 37 приведены справочные значения расширения некоторых минералов по данным обобщения Б. Скиннера [124]. Как и на наших графиках, значения линейного расширения приведены в  $\Delta l/l_0$ , % (для объемного  $\Delta V/V_0$ , %) и характеризуют величину расширения в интервале от 20 °С до указанной температуры. Нами в [46] предложена количественная модель, позволяющая рассчитать температурную зависимость разуплотнения любых пород, исходя из разностей линейного расширения породообразующих минералов. В основу модели положен простой механизм, схема которого изображена на рис. 98. Для расчета необходимо знать количественный минеральный состав породы и величины теплового расширения всех минералов по каждой из трех осей эллипсоида (см. табл. 37). Предложенный метод основан на суммировании вкладов в избыточное линейное расширение породы  $\Delta l^*/l_0$  (изб.) от всех возможных парных комбинаций осей с учетом вероятности их встречи в соответствии с объемной долей минералов в породе:

$$\Delta l^*/l \text{ (изб.)} = \frac{1}{9} \sum_{k_1, k_2} (W_{k_1} W_{k_2} \sum_{J_1, J_2} L_{k_1 k_2}^{J_1 J_2}),$$

где  $k_1, k_2 = 1, \dots, n$  — минералы породы;  $J_1, J_2 = 1, 2, 3$  — оси эллипсоида теплового расширения;  $W_{k_1}, W_{k_2}$  — объемные доли минералов в породе;  $L_{k_1 k_2}^{J_1 J_2} = |(\Delta l/l_0)_{k_1}^{J_1} - (\Delta l/l_0)_{k_2}^{J_2}|$  — абсолютная величина разности линей-

Таблица 37

Тепловое расширение ( $\Delta l/l_0$  и  $\Delta V/V_0$ , %) некоторых порообразующих минералов по справочным данным [124]

Минерал	Кристаллографическая система	Ориентировка	T, °C				
			100	200	400	600	800
Кварц	Триг. (< 573 °C) Гекс. (> 573 °C)	$\perp c$	0,14	0,30	0,72	1,76	1,73
		$\parallel c$	0,08	0,18	0,43	1,02	0,97
		Объемн.	0,36	0,78	1,87	4,54	4,43
Микроклин	Трикл.	$\parallel a$	0,120	0,294	0,628	0,979	1,337
		$\parallel b$	0,004	0,004	0,000	0,000	0,013
		$\parallel c$	0,004	0,010	0,016	0,050	0,088
		Объемн.	0,128	0,398	0,644	1,029	1,438
Плагиоклаз (№ 23)	Монокл.	$\parallel a$	0,04	0,12	0,29	0,49	0,72
		$\parallel b$	0,02	0,04	0,12	0,21	0,31
		$\perp (001)$	0,03	0,07	0,18	0,30	0,44
		Объемн.	0,09	0,23	0,59	1,00	1,47
Роговая обманка	"	$\perp (100)$	0,05	0,12	0,29	0,48	0,70
		$\parallel b$	0,06	0,17	0,39	0,64	0,89
		$\parallel c$	0,05	0,13	0,29	0,46	0,63
		Объемн.	0,16	0,42	0,97	1,58	2,22
Андрадит	Куб.	"	0,169	0,396	0,880	1,399	1,948
Гроссуляр	"	"	0,141	0,342	0,794	1,292	1,829
Магнетит	"	"	0,212	0,513	1,328	2,285	3,24
Кальцит	Триг.	$\perp c$	0,189	0,476	1,115	1,843	Нет
		$\parallel c$	-0,042	-0,096	-0,175	-0,224	данных
		Объемн.	0,105	0,285	0,765	1,395	

ного расширения для каждой из всех возможных парных сочетаний осей эллипсоидов теплового расширения минералов породы. Для вычисления полного теплового расширения необходимо учесть расширение кристаллической матрицы породы:

$$\Delta l/l_0 (\text{мин.}) = \frac{1}{3} \sum_{k=1}^n W_k \Delta V_k/V_{0k},$$

где  $V_k/V_{0k}$  — объемное тепловое расширение минерала. Как известно, линейное расширение равно 1/3 объемного [124]. Суммарное линейное тепловое расширение породы равно:

$$\Delta l/l_0 (\text{породы}) = \Delta l/l_0 (\text{мин.}) + \Delta l^*/l_0 (\text{изб.}).$$

Рассчитанная таким образом теоретическая кривая (3) теплового расширения новоукраинского гранита (см. рис. 97) обнаруживает удивительно точное совпадение с экспериментальной кривой (1). На рис. 99, а приведены результаты аналогичного расчета для главных типов горных пород. Вклад в это расширение теплового разуплотнения (приращения порового пространства) показан на рис. 99, б.

Сопоставление расчетных и экспериментальных данных по тепловому расширению всех 13 типов упомянутых выше горных пород, использо-

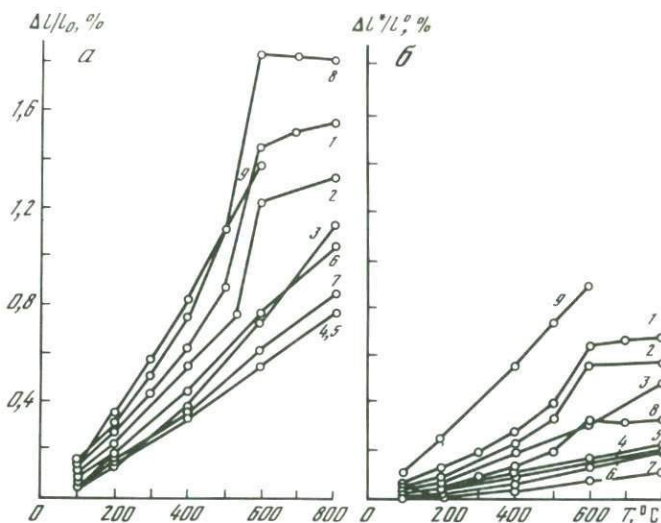


Рис. 99. Теоретические значения общего (а) и избыточного (б) теплового расширения для различных типов горных пород

1 — гранит; 2 — гранодиорит; 3 — сиенит; 4 — диорит; 5 — габбро; 6 — дунит; 7 — горнблендит; 8 — кварцит; 9 — мрамор

вавшихся в наших экспериментах, сделано в работе [46]. Оно обнаруживает хорошую сходимость до температуры  $600^{\circ}\text{C}$ . В более высокотемпературной области в относительно крупнозернистых (0,2–0,8 мм) образцах гранодиорита, габбро и белого мрамора начинаются хрупкие деформации, приводящие к завышению результатов.

Избыточное расширение, вызванное разуплотнением породы, наиболее сильно выражено у пород, содержащих кварц, и у мрамора — от 0,6 до 0,9% при  $600^{\circ}\text{C}$ , что в пересчете на объем составляет 1,8–2,7% порового пространства. Однозначное объяснение получает резкий подъем кривой теплового расширения кварцсодержащих пород в интервале температур  $570\text{--}580^{\circ}\text{C}$  (см. рис. 99, а) который, как показывает расчет, связан с  $\alpha\text{--}\beta$ -переходом кварца ( $573^{\circ}\text{C}$ ). Сильное разуплотнение мрамора объясняется высокой анизотропией термической деформации кальцита, которая в направлениях  $\perp$  и  $\parallel$  оси  $S$  имеет даже различный знак (расширение и сжатие, см. табл. 37). Заметно слабее разуплотняются породы среднего, основного и ультраосновного состава — всего на 0,2% (0,6% пористости) при  $600\text{--}700^{\circ}\text{C}$ . Показательно, что в отличие от горных пород магнетитовая руда и гранатовый скарн, сложенные изотропными минералами кубической сингонии, расширяются без разуплотнения — в полном соответствии со справочными значениями расширения монокристаллов магнетита и граната.

После остывания разуплотненные породы сохраняют остаточное расширение, обусловленное необратимым изменением порового пространства (рис. 100). Температура начала проявления остаточного разуплотнения, наиболее низкая у мрамора, более высокая у гранита ( $250^{\circ}\text{C}$ ), еще выше (до  $500^{\circ}\text{C}$ ) у пород среднего и основного состава. Базальт

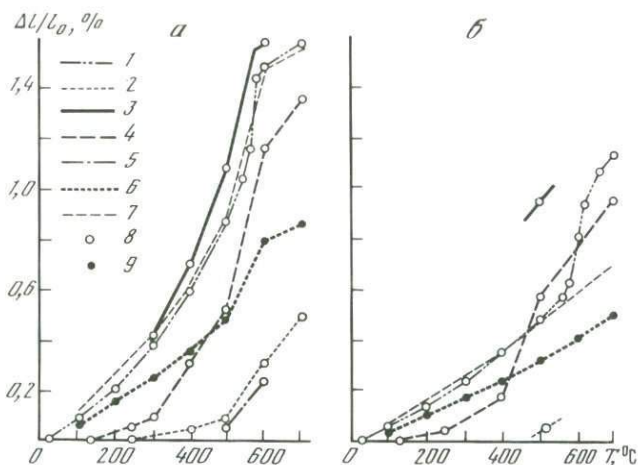


Рис. 100. Тепловое расширение новоукраинского гранита (а) и габбро-долерита (б) в различных условиях

1 — относительное удлинение (температурная деформация) при нагреве в атмосферных условиях; 2 — остаточная деформация после 1 термоцикла в атмосферных условиях; 3 — относительное удлинение при автоклавном нагреве в воде ( $P_{\text{H}_2\text{O}} = 1,0$  кбар); 4, 5 — остаточная деформация после 1 цикла автоклавного нагрева: 4 — в воде, 5 — в аргоне ( $P_{\text{Ar}} = 1,0$  кбар); 6, 7 — теоретические кривые: 6 — среднеминерального расширения, 7 — теплового расширения породы с учетом разуплотнения; 8 — экспериментальные точки; 9 — расчетные значения

и горнблендит на воздухе расширяются обратимо во всем исследованном температурном диапазоне. На рис. 100 показано влияние среды нагрева на температурную зависимость расширения новоукраинского гранита и габбро-долерита. Теоретическая кривая, рассчитанная по предположенной модели, хорошо совпадает с кривой расширения в атмосферных условиях (в габбро-долерите выше  $550^\circ\text{C}$  появляются макротрещины). Расширение неизолированных образцов в среде инертного аргона или  $\text{CO}_2$  в автоклавах при  $P_{\text{Ar}}, \text{CO}_2 = 1000$  бар также происходит с разуплотнением породы, и соответствующие кривые остаточного разуплотнения проходят лишь незначительно ниже остаточной кривой в атмосферных условиях. Однако в присутствии воды ( $P_{\text{H}_2\text{O}} = 1000$  бар) степень разуплотнения возрастает, и кривые теплового расширения и остаточного разуплотнения пород проходят выше соответствующих экспериментальных кривых, полученных в других средах. Это объясняется адсорбционным понижением прочности межзерновых контактов в воде, являющейся поверхностно активной средой, и, возможно, дополнительным расклинивающим действием воды по механизму П.А. Ребиндера [113]. В воде остаточное разуплотнение всех пород начинается при более низких температурах и оказывается в несколько раз выше, чем в других условиях.

С увеличением интенсивности разуплотнения уменьшаются объемный вес, прочность, скорости прохождения упругих волн, увеличиваются пористость, фактор электропроводности и проницаемости горных пород [5].

Применительно к проблемам метасоматизма важнейшим следствием

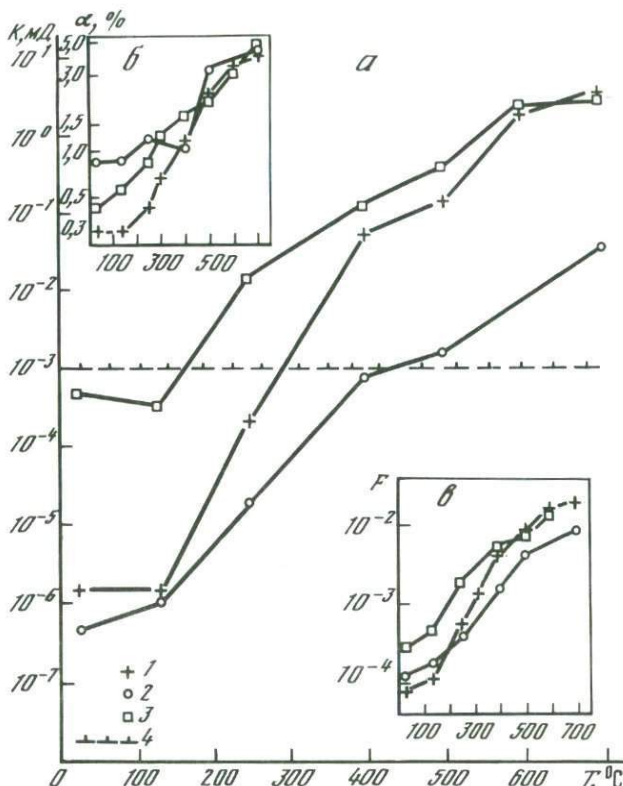


Рис. 101. Изменение транспортных характеристик горных пород после нагрева в гидротермальных условиях

*a* — проницаемости; *б* — пористости; *в* — фактора электропроводности; 1 — новоукраинский гранит; 2 — габбро-диорит; 3 — белый среднезернистый мрамор; 4 — "критическое" значение проницаемости  $10^{-3}$  мД, выше которого фильтрационный флюидный поток преобладает над диффузионным потоком

теплового разуплотнения горных пород является значительное увеличение проницаемости, обусловленное раскрытием связанной системы микротрещин по границам зерен. На рис. 101, *a* показана температурная зависимость остаточной проницаемости новоукраинского гранита, габбро-диорита и белого мрамора. Измерения проводили после гидротермального нагрева в автоклавах до соответствующей температуры и последующего охлаждения. Для этих же пород приведены зависимости изменения эффективной пористости (см. рис. 101, *б*) и фактора электропроводности (см. рис. 101, *в*). Как можно видеть, все эти транспортные характеристики пород закономерно возрастают с температурой. При этом если пористость в интервале температур  $20\text{--}700^{\circ}\text{C}$  увеличивается в пределах 1 порядка, фактор электропроводности — в пределах 2 порядков, то проницаемость возрастает на несколько порядков. После нагрева до  $500^{\circ}\text{C}$ , когда величина остаточного разуплотнения наиболее близко соответствует разуплотнению нагретой породы, проницаемость диорита, габбро и андезито-дацито-

вого порфирита возрастает от  $10^{-7}$ – $10^{-6}$  мД (исходное значение) до  $10^{-3}$  мД, проницаемость новоукраинского гранита и темно-серого мрамора – от  $10^{-6}$  до  $10^{-1}$  мД, а белого мрамора – от  $10^{-3}$  до  $10^{-1}$ – $10^0$  мД. На рис. 101, а горизонтальной пунктирной линией отмечен уровень проницаемости  $10^{-3}$  мД, выше которого в породах возможна интенсивная циркуляция растворов с преобладанием конвективного (инфильтрационного) массопереноса над диффузионным [46, 221]. Таким образом, тепловое разуплотнение способно обеспечить условия для гидротермального инфильтрационного транспорта не только по трещинам, но и сплошным фронтом сквозь всю массу горной породы.

В.Н. Балашовым [5] предложены модель и метод расчета температурной зависимости проницаемости горных пород, сложенных примерно одинаковыми по размерам минеральными зернами. Метод основан на использовании математической теории перколяции и теории проницаемости серийных моделей. Для расчета необходимо знать функцию распределения открытых межзерновых границ по ширине. В случае разуплотнения такая функция может быть получена не только путем прямых измерений (под микроскопом или иным способом), но и рассчитана по данным количественного минерального состава породы, размеров зерен и значений термического расширения породообразующих минералов по трем осям эллипсоида (см. табл. 37 и модель разуплотнения). Для новоукраинского гранита расчетное значение остаточной проницаемости совпадает с экспериментальным во всем температурном диапазоне  $100$ – $700$  °С в пределах 1 порядка. В этом случае при расчете остаточной проницаемости распределение трещин по ширине определяли непосредственно статистическими подсчетами под микроскопом в разуплотненных образцах.

### Структура порового пространства исходных и разуплотненных пород

Микропористость горной породы складывается из пористости породообразующих минералов и межзерновой пористости. По данным А.С. Шура и Н.Т. Елькиной [147], ультра- и микропористость минеральных зерен составляет от 0,2 до 9,3% при преобладающих значениях 0,5–1,5% и наиболее распространенном радиусе пор 0,01–0,05 мкм. Близкие величины объемной доли пор (0,38–2,09%) приводит В.И. Старостин [129] для полевых шпатов. К. Монтгомери и В. Брейс [213] отмечают, что высокая пористость плагиоклазов устанавливается в породах, имеющих "мокрую" историю, – в гранитах и пегматитах 0,5–2,3%; размеры пор по максимальному сечению от  $< 1$  до 40 мкм. Поры в плагиоклазе – это места образования флюидных включений. Обычное округлое или эллиптическое сечение микропор породообразующих минералов указывает на малую вероятность сообщения их друг с другом, хотя такая возможность не исключена при нередком линейном расположении пор вдоль плоскостей спайности и других направлений. Очевидно, микропористость кристаллов не в состоянии обеспечить сколько-нибудь существенный поток флюида через породу, но роль ее может быть значительной для диффузионного транспорта вещества при метасоматическом замещении минеральных зерен.

Проницаемость породы обуславливается в основном межзерновой пористостью, образующей связанную сеть транспортных каналов. По удачному определению Г. Дейши [по 110], элементарной ячейкой такого порового пространства, зажатого между зернами породообразующих минералов, является капиллярный канал непостоянного сечения, длины и формы, изменяющийся от тонкой щели до круглой трубы. Нами проведены непосредственные статистические измерения микротрещин с помощью оптического микроскопа Nu-2E в полированных шлифах, напыленных золотом. Для повышения разрешения микроскопа использовали метод фазового контраста. Ширину раскрытия микротрещин определяли с помощью винтового окуляр-микрометра. Микротрещины, ширина которых находилась за пределами возможностей микроскопа, объединяли в группу  $\leq 0,05$  мкм. В исходном новоукраинском граните 80% составляют микротрещины шириной  $\leq 0,1$  мкм, 17% — от 0,1 до 0,5 мкм и 3% — от 0,5 до 10 мкм. У белого мрамора, имеющего проницаемость на 2 порядка выше, доля узких ( $\leq 0,1$  мкм) микротрещин составляет 75%, трещин 0,1–0,5 мкм — 11% и от 0,5 до 2 мкм — 14%.

Использование электронной микроскопии дает возможность рассмотреть более детально распределение узких трещин. По данным работ [161, 252], межзерновое поровое пространство гранитов характеризуется шириной каналов от 0,002 до 10 мкм при отчетливом преобладании размеров 0,1–0,2 мкм. Конфигурация микропор неправильная, бывает изометричной, но чаще щеле- и клиновидная как с тупыми, так и с острыми окончаниями [179, 228]. Микропоры вытягиваются прерывистыми цепочками по контактам соседних кристаллов. Отношение длины к ширине изменяется от 1 до 200. Максимальная протяженность отдельных микропустот обычно не превышает 0,1 диаметра зерна.

Исследование разуплотненных пород в аншлифах наглядно демонстрирует ведущую роль межзерновых границ в структуре порового пространства (рис. 102, см. фиг. 31). По мере увеличения температуры все большая доля межзерновых границ раскрывается, микросмещения соседних зерен приводят к появлению коротких оперяющих трещин. Диаграмма (см. рис. 102, а) показывает, что избыточное расширение породы связано в первую очередь с раскрытием микротрещин, локализованных по контактам зерен. В граните с повышением температуры закономерно снижается доля узких микротрещин ( $\leq 0,1$  мкм), резко преобладающих в исходной породе, а количество более широких (от 0,1 до 10 мкм) постепенно возрастает (см. рис. 102, б). После нагревания до 500 °С средняя ширина микротрещин достигает в кремнекислых породах 0,2–0,4 мкм, в мраморах — 0,5–0,8 мкм, а в слабо разуплотняющихся породах основного состава не превышает 0,1 мкм. Параметр формы микротрещин, представляющий отношение их длины к ширине, колеблется у исследованных пород от 20 до 300. Средняя длина микротрещин возрастает от 0,1–20 мкм у исходных пород до 10–180 мкм у пород, разуплотненных при 700 °С (минимальные значения относятся к габбро, максимальные — к граниту и мрамору).

Более интенсивное разуплотнение пород при нагревании в воде микроскопически выражается в большей ширине микротрещин по сравнению с нагревом в сухих условиях при одинаковой их линейной плотности (см. фиг. 31, в, г). Реализация микросмещений по границам зерен в гидро-

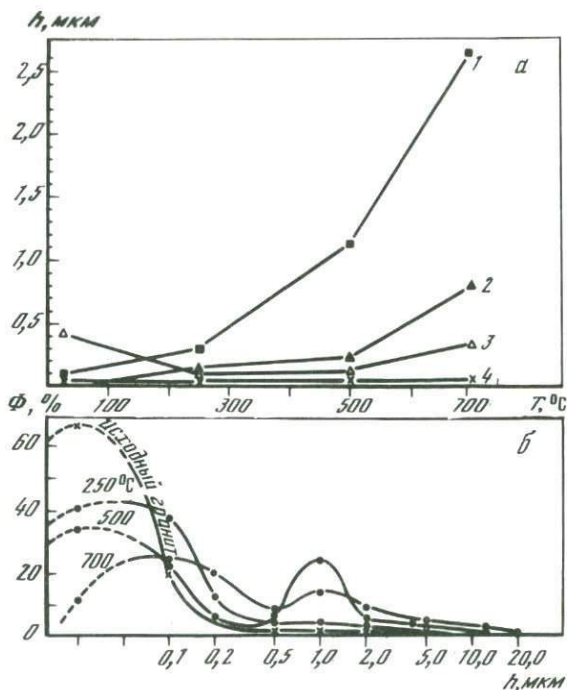


Рис. 102. Температурная зависимость развития микротрещин в новоукраинском граните

*a* — средняя ширина микротрещин, определенная микроскопически: 1–4 — микротрещины различных типов: 1 — по межзерновым границам, 2 — сопряженные с границами зерен и оперяющие, 3 — секущие, 4 — спайности; *b* — доля микротрещин различной ширины в образцах гранита, разуплотненных при указанных температурах

термальных условиях, вероятно, облегчается благодаря появлению наблюдающихся в шлифах в приконтактных зонах узких (0,2–10  $\mu\text{m}$ ) кайм тонко диспергированного материала, отсутствующих в образцах, нагревавшихся на воздухе и в атмосфере аргона или  $\text{CO}_2$ .

В отношении обеспечения проницаемости преимущество системы микротрещин межзерновых границ состоит в том, что эти микротрещины не разбросаны случайным образом в породе, а образуют predetermined связанную систему, изначально заданную поликристаллической структурой горной породы.

### Исследование проницаемости гранитов при $P$ – $T$ параметрах экспериментов

Экспериментальные работы, посвященные измерению проницаемости *in situ* при высоких температурах и давлениях, единичны. В. Брейсом и др. [161] впервые на примере эталонного вестерлейского гранита рассмотрена зависимость проницаемости породы (по воде и аргону) от всестороннего давления на кристаллическую матрицу ( $P_{\text{ТВ}}$ ) в диапазоне  $P_{\text{эф}} = P_{\text{ТВ}} - P_{\text{фл}}$  от 100 до 4000 бар при комнатной температуре. Обнару-

жено, что увеличение давления в указанном диапазоне приводит к уменьшению проницаемости примерно на 2 порядка — от  $3,5 \cdot 10^{-4}$  мД при  $P_{эф} = 100$  бар до  $4 \cdot 10^{-6}$  мД при  $P_{эф} = 4000$  бар. При этом наиболее резкое падение проницаемости установлено на начальном интервале от 100 до 500 бар (почти в 10 раз). Как показывают прямые наблюдения под микроскопом М. Абдель-Гавада и др. [149], это связано с закрытием в первую очередь наиболее крупных микротрещин, имеющих в исследованном пещанике ширину от 0,5 до 4 мкм и длину до 80 мкм.

М. Зобак и Баирли [268] измеряли проницаемость вестерлейского гранита в условиях неравномерного сжатия. По их данным, с увеличением дифференциального стресса проницаемость вначале несколько падает, а затем возрастает, достигая исходного уровня при стрессе 3000 бар и превышает этот уровень примерно в 3 раза при разности осевых напряжений в 5000 бар. Очевидно, такие высокие стрессовые напряжения в земной коре наблюдаются редко и кратковременно.

Комплексное влияние на проницаемость давления, температуры, стрессовых напряжений и продолжительности фильтрации флюида исследовалось Р. Саммерсом и др. [245]. Ими проведены эксперименты по фильтрации воды через вестерлейский гранит при боковом давлении на образец 500 бар, осевом стрессе 0–3500 бар и поровом давлении воды от 275 бар на входе до 1 атм на выходе. Во всех случаях при повышении температуры от комнатной до 100, 200, 300 и 400 °С в первые моменты наблюдалось увеличение проницаемости на 1–2 порядка. Однако с течением времени фильтрация всегда быстро замедлялась, особенно резко в первые 0,5 сут, что объясняется закупоркой пор в связи с растворением плагиоклаза и кварца в области более высокого флюидного давления (на входе) и отложением вещества в конечной части образца (на выходе), где давление приближалось к атмосферному.

Наиболее систематические измерения  $P$ – $T$  зависимости проницаемости гранитов, мраморов и доломитов выполнены В.М. Витовтовой и В.М. Шмоновым [15], изучавшими фильтрацию аргона через цилиндрические образцы пород при эффективных давлениях от 200 до 2000 бар в температурном интервале 20–600 °С. Авторами обнаружено, что в условиях всестороннего давления на каркас породы проницаемость пород при высоких температурах оказывается существенно ниже, чем установленная нами остаточная проницаемость после "свободного" разуплотнения. В гранитах и в белом среднезернистом мраморе отмечалось максимальное увеличение исходной проницаемости в результате теплового разуплотнения всего лишь в 3–6 раз. Мелкозернистые мраморы и доломиты при  $P_{эф} \geq 500$  бар обнаруживали систематическое уменьшение проницаемости по мере повышения температуры вплоть до полного прекращения потока при  $T \geq 280$ – $370$  °С. К сожалению, из-за технических трудностей авторам не удалось изучить область низких эффективных давлений ( $P_{эф} \leq 200$  бар). Кроме того, как показывают наши данные (см. рис. 100), тепловое разуплотнение в присутствии аргона и других газов происходит слабее, чем при участии поверхностно-активной воды, понижающей прочность межзерновых контактов.

Нами совместно с С.В. Зоновым (неопубликованные данные) изучена проницаемость новоукраинского и акчатауского гранитов при  $T$  от 20 до 600 °С и величинах  $P_{эф} = 50, 100, 200, 500$  и 800 бар. В качестве флюида

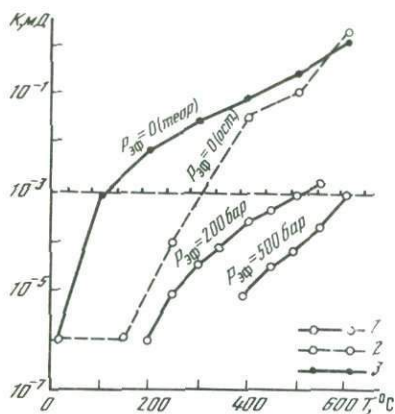


Рис. 103. Температурная зависимость проницаемости новоукраинского гранита

1 — экспериментальные данные, измеренные при указанном на кривых эффективном давлении; 2 — остаточная проницаемость гранита после автоклавного нагрева до соответствующей температуры при  $P_{\text{H}_2\text{O}} = 1,0$  кбар; 3 — теоретическая температурная зависимость проницаемости при  $P_{\text{эф}} = 0$ , рассчитанная по модели, предложенной в работе [5]

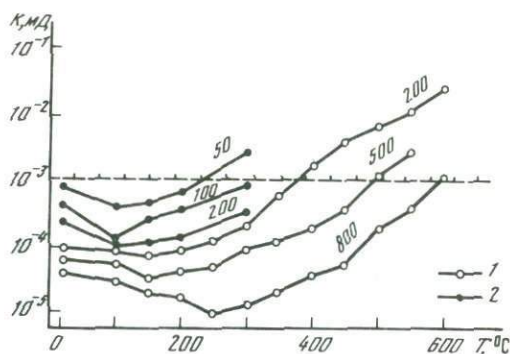


Рис. 104. Зависимость проницаемости акчатауского лейкократового гранита от температуры и эффективного давления (цифры на кривых, бар)

1, 2 — эксперименты в уплотняющих обоймах: 1 — золотых, 2 — фторопластовых

использовалась вода. Для предотвращения эффекта закупорки пор перетлагающимся материалом измерения проводили при низких градиентах давления ( $P_{\text{фл}} = 10\text{--}15$  бар/см) и кратковременной фильтрации. Аппаратура и методика описаны выше.

На рис. 103 показана измеренная температурная зависимость проницаемости докембрийского новоукраинского гранита при  $P_{\text{эф}} = 200$  и 500 бар. Здесь же приведены кривая его остаточной проницаемости после нагревания в условиях  $P_{\text{тв}} = P_{\text{H}_2\text{O}} = 1000$  бар ( $P_{\text{эф}} = 0$ ) и кривая теоретической проницаемости, рассчитанная по модели В.Н. Балашова. Обращают на себя внимание одинаковая форма кривых при различных эффективных давлениях и сильное уменьшение проницаемости на интервале увеличения  $P_{\text{эф}}$  от 0 до 200 бар. Однако даже превышение литостатического давления над флюидным на 500 бар не в состоянии предотвратить эффект теплового разуплотнения гранита в гидротермальных условиях, приводящий к увеличению проницаемости более чем на 2 порядка при нагревании породы от 400 до 600 °С. Обратим внимание на практическое совпадение теоретической и остаточной проницаемости при  $P_{\text{эф}} = 0$  в области  $T \geq 400$  °С и значительно более низкую остаточную проницаемость при  $T < 400$  °С. Это свидетельствует о существенно необратимой деформации порового пространства гранита при высоких температурах и проявлении частично обратимых деформаций в относительно низкотемпературной области (20–400 °С).

Для более проницаемого акчатауского гранита пермского возраста (см. табл. 1 и 2, обр. 3-32/82) повышение  $P_{\text{эф}}$  от 50 до 800 бар при  $T =$

= 20 °С приводит к уменьшению исходной проницаемости от  $10^{-3}$  до  $4,5 \cdot 10^{-5}$  мД (рис. 104). Температурная зависимость проницаемости обнаруживает небольшой минимум в области 100–150 °С, сохраняющийся при всех значениях  $P_{эф}$ . Аналогичный минимум установлен для гранитов В.М. Витовтовой и В.М. Шмоновым [15]. По-видимому, он обусловлен сужением наиболее крупных микротрещин и частичным нарушением связанности исходной системы поровых каналов породы в результате расширения минеральных зерен. При дальнейшем повышении температуры начинается разуплотнение породы под действием возрастающих локальных термоупругих напряжений, приводящее к формированию существенно обновленной системы соединяющихся микротрещин, приуроченных к межзерновым границам. В температурном диапазоне 200–600 °С проницаемость увеличивается на 2–2,5 порядка по сравнению с измеренной при 20 °С и данным  $P_{эф}$ .

Полученные результаты (см. рис. 103 и 104) показывают, что значительное увеличение проницаемости гранитов ( $> 10^{-3}$  мД), способное обеспечить инфильтрационный транспорт флюидов сквозь межзерновое пространство породы, возможно только при тепловом разуплотнении в условиях низких значений  $P_{эф}$ . В области  $P_{эф}$  от 50 до 200 бар "критическое" значение проницаемости  $10^{-3}$  мД превышает уже при нагревании породы до 300–400 °С, тогда как в диапазоне  $P_{эф} = 500–800$  бар оно достигается только при температурах 500–600 °С.

Обычность условий равенства или близости литостатического и флюидного давления при миграции флюидов в земной коре [133] позволяет предполагать, что повышение проницаемости пород в результате теплового разуплотнения может играть существенную роль в обеспечении гидротермального транспорта при температурах выше 300 °С. Более высокой проницаемостью нагретых пород может быть объяснено равномерное площадное распространение высокотемпературного метасоматоза вблизи магматических очагов в сравнении с локальным околотрещинным проявлением низкотемпературных метасоматических процессов или с более поздним осаждением выщелоченных компонентов в трещинных структурах в виде жил [77].

Обычная более высокая пористость гидротермально-измененных пород по сравнению с исходными [220] может служить доказательством того, что релаксационные процессы растворения и перекристаллизации не приводят к залечиванию микропустот. По-видимому, разуплотненные породы способны сохранять повышенную проницаемость достаточно долго в силу термодинамической устойчивости сети поровых каналов, заполненных поверхностно-активным флюидом благодаря понижению поверхностной энергии системы при смачивании межзерновых контактов [113].

## ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ ОКОЛОРУДНОГО МЕТАСОМАТИЗМА

Подчеркивая неразрывную связь метасоматизма и рудообразования, крупнейший знаток рудных месторождений С.С. Смирнов писал, что в понимании генезиса оруденения измененные породы имеют такое же значение, как и само рудное тело, и, пожалуй, даже большее. Д.С. Коржинский рассматривал метасоматизм и рудообразование как единый процесс химического взаимодействия восходящих гидротермальных растворов с горными породами: "Образование рудных зон и жил является очень часто крайним проявлением метасоматических процессов" [77, с. 369]. Многообразие наблюдающихся соотношений между метасоматическими изменениями рудовмещающих пород и оруденением на фоне их генетической общности, обусловленной принадлежностью к одной или разным стадиям единого послемагматического гидротермального цикла, убедительно доказано в работах В.А. Жарикова [28–30, 32, 36], в особенности на примере скарновых месторождений.

Экспериментальное изучение соотношений метасоматизма и рудообразования — большая самостоятельная проблема, которой мы специально не занимались. Вместе с тем именно рассмотрение околорудного метасоматизма являлось основной задачей наших исследований. Результаты этих исследований, изложенные в предыдущих главах, содержат разнообразную новую информацию по вопросам происхождения, минерального состава, граничных условий образования, зональности и динамики формирования главных типов метасоматических пород. Автор надеется, что эта информация окажется полезной широкому кругу геологов, занимающихся изучением рудных месторождений. С целью ее систематизации в главе 10 принята попытка обобщения полученных результатов с акцентом на обсуждение принципиально новых и наиболее важных данных.

### КОЛИЧЕСТВЕННАЯ ОЦЕНКА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ОКОЛОРУДНОГО МЕТАСОМАТИЗМА

Прежде всего возникает вопрос: насколько полученные результаты приложимы к природным метасоматическим процессам на рудных месторождениях? Очевидно, воспринимать экспериментальное моделирование как точное копирование конкретного природного процесса и слепо переносить соответствующие условия на природу было бы неправильно. Вместе с тем несомненно, что и в природе, и в эксперименте мы имеем дело с однотипным процессом взаимодействия флюид–порода, подчиняющимся единым физическим законам. Поэтому основные закономерности и количественные характеристики должны быть близкими. Обычное достижение равновесных соотношений (ЛХР) в зонах экспериментальных и природных метасоматических колонок, доказанное в обоих случаях, является наиболее важным аргументом в пользу возможности использования информации моделирующих экспериментов, поскольку при равно-

веси снимаются многие ограничения, накладываемые несоответствием пространственно-временных масштабов. Подчеркнем, что имеется в виду использование информации, а не полное отождествление процессов. С целью усиления обоснования выводов мы используем результаты экспериментального моделирования в неперенном сочетании с термодинамическими расчетами и согласованием со всей совокупностью данных по минеральным равновесиям и процессам гидротермального транспорта.

### Кислотный метасоматоз

На примере моделирования кислотного метасоматоза, проводившегося в широком диапазоне изменения условий, наглядно выступает ведущая роль состава раствора в образовании различных типов метасоматитов по сравнению с менее выраженным влиянием температуры и давления.

При воздействии кислых хлоридных калийсодержащих растворов на гранитоидные породы (см. главу 2) тип образующихся метасоматических пород зависит от величины отношения  $m_{\text{KCl}}/m_{\text{HCl}}$  в растворе. В условиях повышенной кислотности (низкое отношение) возникают метасоматические колонки, отвечающие **вторичным кварцитам**. Увеличение отношения приводит к формированию сначала "грейзеновых" колонок, а затем **кварц-калишпатовых метасоматитов** (см. рис. 13). При  $T = 500^\circ\text{C}$ , отвечающей условиям высокотемпературных грейзенов, и  $P = 1,0$  кбар граница между мусковитовыми грейзенами и андалузитовыми вторичными кварцитами (андалузитовыми грейзенами) проходит по величине отношения  $m_{\text{KCl}}/m_{\text{HCl}} = 5$  ( $\lg m_{\text{KCl}}/m_{\text{HCl}} = 0,7$ ). Если принять, что наиболее вероятный уровень концентрации калия в гидротермальных флюидах лежит в пределах  $10^{-2} - 10^{-1} m$  (см. рис. 9), то соответствующая концентрация HCl будет составлять  $2 \cdot 10^{-3} - 2 \cdot 10^{-2} m$ , т.е. такие растворы должны иметь высокую кислотность. При достижении в этих же условиях величины отношения  $m_{\text{KCl}}/m_{\text{HCl}} = 40$  мусковитовые грейзены сменяются кварц-калишпатовыми метасоматитами. Как следует из расположения полей на рис. 10 и 13, с понижением температуры оба предела смещаются в более калиевую область, однако в целом формирование метасоматитов кварц-мусковитового состава, по-видимому, всегда требует воздействия кислых растворов.

Строение экспериментальных колонок хорошо отражает типовую зональность вторичных кварцитов, грейзенов, кварц-калишпатовых метасоматитов (см. рис. 79, 80). Как известно, характерной чертой природных метасоматитов кислотной стадии является высокое содержание кварца в колонке, иногда даже образование монокварцевой тыловой зоны. Как показывают результаты моделирования, это возможно только в условиях насыщения исходного раствора кремнеземом. При воздействии недосыщенных  $\text{SiO}_2$  растворов кварц интенсивно выносятся из колонки и тыловая зона сложена одним из алюмосиликатов — андалузитом, пиррофиллитом, каолинитом, мусковитом или калиевым полевым шпатом — в зависимости от величины отношения  $m_{\text{KCl}}/m_{\text{HCl}}$  и температуры.

Мусковит и калиевый полевой шпат устойчивы практически во всем температурном диапазоне кислотного метасоматоза и, следовательно,

их наличие или отсутствие не могут быть использованы для установления температуры образования метасоматических пород. Верхний предел устойчивости мусковита при  $P = 1,0$  кбар ограничивается температурой  $550^{\circ}\text{C}$ , а нижний — около  $130^{\circ}\text{C}$  [58], хотя последнее требует уточнения. Поле стабильности  $Ksp$  не имеет ограничения по температуре вплоть до плавления. На диаграмме, построенной в координатах активности (см. рис. 44), граница между полями  $Ms$  и  $Ksp$  ориентирована почти вертикально, что отражает очень незначительное влияние температуры на смену мусковитовых парагенезисов калишпатовыми и сильную зависимость этой реакции гидролиза от отношения  $a_{\text{K}^+}/a_{\text{H}^+}$  в растворе.

Роль температуры является определяющей при смене каолиновых фаций вторичных кварцитов пиррофиллитовыми и андалузитовыми (см. рис. 10, 13, 44). Развитие этих фаций характеризует условия наиболее высокой кислотности, достигающейся в природных процессах, когда из породы выносятся все основания и остается только Al-Si каркас. Одним из наиболее надежных температурных реперов метасоматического минералообразования может служить верхний предел стабильности каолинита, который при  $P_{\text{H}_2\text{O}} = 1,0$  кбар близок к  $300^{\circ}\text{C}$ . Увеличение давления повышает его незначительно, а уменьшение может сместить вниз на несколько десятков градусов. В целом можно считать, что при параметрах гидротермального минералообразования присутствие каолинита указывает на температуру процесса не выше  $270\text{--}300^{\circ}\text{C}$ . Выше по температуре вместо каолиновых образуются пиррофиллитовые фации вторичных кварцитов, которые сменяются андалузитовыми, по расчетным данным, при температуре около  $375^{\circ}\text{C}$  в условиях  $P_{\text{H}_2\text{O}} = 1,0$  кбар (см. рис. 44). Как обсуждалось в главе 2, экспериментальные определения верхнего предела стабильности пиррофиллита неоднозначны из-за обычного присутствия  $x\text{-And}$  вместо  $And$ , переменности состава пиррофиллита и нередкого пересыщения раствора по кремнезему.

Как следует из экспериментальной диаграммы Дж. Хемли и др. (см. рис. 5), еще одним температурным репером для вторичных кварцитов является смена диаспора корундом, происходящая около  $400^{\circ}\text{C}$  при  $P_{\text{H}_2\text{O}} = 1,0$  кбар. В то же время и диаспор, и корунд (особенно последний) могут служить также индикаторами недосыщенности растворов кремнеземом — оба минерала неравновесны с кварцем. Таким образом, ассоциация  $Ds + Q$ , отмечающаяся в диаспоровых кварцитах, свидетельствует об отсутствии равновесия. Можно также предполагать, что температура образования таких пород близка к  $300\text{--}350^{\circ}\text{C}$ , где отклонение от равновесия минимально.

Экспериментальное моделирование обнаруживает высокую чувствительность строения метасоматических колонок к небольшим вариациям состава раствора. При этом часто минеральные парагенезисы наиболее измененных тыловых зон (как и наименее измененных передовых) обладают большей устойчивостью к вариативности состава раствора, чем парагенезисы средних зон. В качестве примера укажем два типа колонок кварц-мусковитовых грейзенов на рис. 79 и 80 с одинаковой тыловой зоной ( $Q + Ms$ ) и различным строением следующих зон в зависимости от более низкого или более высокого отношения  $m_{\text{KCl}}/m_{\text{HCl}}$  в растворе.

Сопоставление строения экспериментальных колонок грейзенового типа,

полученных при воздействии на гранит растворов системы  $\text{H}_2\text{O}-\text{HCl}-\text{KCl} \pm \pm [\text{Q}]$ , с классической зональностью природных грейзенов позволяет заключить, что природные грейзенизирующие растворы должны содержать наряду с калием натрий, так как в безнатриевых растворах зона (З) колонки имеет минеральный состав  $\text{Q} + \text{Ms} + \text{Ksp} + \text{Bi}$  вместо типичного для грейзенов парагенезиса  $\text{Q} + \text{Ms} + \text{Ksp} + \text{Ab}$  (см. рис. 11). В отсутствии натрия грейзенизация гранита начинается с исчезновения плагиоклаза, а не биотита. Кроме того, при воздействии кислых калиевых растворов без натрия не происходит обычной в передовых зонах грейзенов альбитизации плагиоклаза. В присутствии Na, так же как и в природных грейзенах, первым из минералов гранита исчезает биотит, а плагиоклаз альбитизируется. Этому процессу способствует понижение температуры: при  $T = 400^\circ\text{C}$  альбитизация происходит более интенсивно, чем при  $500^\circ\text{C}$ , где вплоть до разложения плагиоклаз сохраняется в виде олигоклаза.

Проведенные эксперименты еще раз доказали малую реальность возникновения парагонита при кислотном метасоматозе гранита. Даже при воздействии растворов  $\text{NaCl} + \text{HCl}$  образующаяся в зонах колонки слюда оказывается мусковитом, а не парагонитом (см. рис. 14). Расчеты показывают, что для образования парагонита вместо мусковита требуется превышение концентрации натрия над калием в 15 раз при  $550^\circ\text{C}$  и в 50 раз при  $300^\circ\text{C}$ . Очевидно, такие соотношения в гранитах, содержащих много калиевого полевого шпата, не достигаются. В то же время догрейзеновая альбитизация является широко распространенным метасоматическим процессом в гранитных массивах. При  $550^\circ\text{C}$  для этого требуется превышение концентрации Na над K в 5 раз, что, по-видимому, достаточно обычно.

Моделирование грейзеновой зональности во фторидных растворах и исследование минеральных равновесий в системе  $\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}-\text{HF}$  позволили оценить условия формирования топазовых фаций грейзенов (см. главу 3), ранее экспериментально не изученных. При оптимальных параметрах грейзенизации ( $T = 400^\circ\text{C}$ ,  $P = 1,0$  кбар) образование топаза требует довольно высоких концентраций HF:  $2,5 \cdot 10^{-3}$   $m$  для равновесия  $Tz = \text{And}$  (нижний предел) и  $7 \cdot 10^{-1}$   $m$  для равновесия  $Tz = \text{AlF}_3$  (верхний предел, см. рис. 21). Важно, что топаз оказывается индикатором низких концентраций калия в растворе. Предельное значение  $m_{\text{KF}}$  в равновесии с топазом составляет  $6 \cdot 10^{-3}$   $m$  и в соответствии с клиновидной формой поля топаза сильно уменьшается с понижением кислотности по линии равновесия  $Tz = \text{Ms}$  от  $6 \cdot 10^{-3}$   $m$  KF при  $m_{\text{HF}} = 1,2 \cdot 10^{-1}$   $m$  до  $4 \cdot 10^{-5}$   $m$  KF при  $m_{\text{HF}} = 2,5 \cdot 10^{-3}$ . Таким образом, переходу от кварц-мусковитовых грейзенов к кварц-топазовым отвечает величина отношения  $m_{\text{KF}}/m_{\text{HF}} = 0,05-0,016$ , что в 300–900 раз ниже, чем нижний предел устойчивости мусковита по  $m_{\text{KCl}}/m_{\text{HCl}}$  в хлоридной системе в соответствующих условиях ( $T = 400^\circ\text{C}$ ,  $P = 1,0$  кбар). Это, по-видимому, связано с сильным комплексообразованием HF в системе.

Моделирование метасоматической зональности подтверждает, что для образования грейзенов топазовой фации необходимы весьма специфические условия: воздействующие растворы должны быть богаты HF, насыщены глиноземом и обеднены калием. Эти ограничения объясняют относительную редкость топазовых грейзенов и их обычную позицию в осевых

зонах крупных грейзеновых тел над мощными ядрами кварцевых грейзенов, как это, например, имеет место на Акчатау [13]. Условия низкой концентрации калия в пределах гранитных массивов могут достигаться в центральных частях трещинных зон, "промытых" восходящими потоками кислого фторидного флюида с выносом всех оснований, в том числе и калия. Важную роль в этом случае имеет также обогащение растворов глиноземом, выносившимся из нижних кварцевых частей грейзеновых тел и переотлагавшимся выше, на уровне формирования топазовых грейзенов. Растворы HF, насыщенные только кремнеземом, не могут привести к образованию кварц-топазовых грейзенов из-за сильного выноса из породы глинозема. Их воздействие вызывает развитие **кварцевых** или **кварц-мусковитовых грейзенов** с фторидами в тыловых зонах. И только повышая активность глинозема, нам удавалось получать экспериментальные колонки, соответствующие грейзенам топазовой фации.

Повышение температуры до  $600^{\circ}\text{C}$  способствовало устойчивости топаза в ассоциации с полевыми шпатами в средних зонах колонок. Это согласуется с природными данными по более высокотемпературным условиям формирования **цвиттеров**. Заметим, что в наших экспериментах отсутствовал литий, поэтому проблемы формирования специфических метасоматитов литий-фтористых гранитов требуют специальных исследований.

Условия образования важной группы родственных формаций средне-низкотемпературного ( $200\text{--}400^{\circ}\text{C}$ ) кислотного метасоматоза исследованы методом моделирования при воздействии на диорит и гранодиорит флюида  $\text{H}_2\text{O} + \text{KCl} + \text{HCl} + \text{CO}_2 + [\text{S}] + [\text{SiO}_2]$  (см. главу 5). Экспериментально получены зональные колонки, соответствующие по строению и составу **березитам**, **аргиллизитам**, **гумбеитам**, **кварц-серицитовым** и **кварц-калишпатовым метасоматитам** (см. рис. 37–43). Для характеристики условий стабильности минеральных парагенезисов такой сложной системы методом минеральных равновесий потребовался бы огромный объем экспериментов. Прямое моделирование метасоматической зональности позволило с большей эффективностью определить граничные значения главных факторов метасоматоза:  $T$ ,  $P$ ,  $X_{\text{CO}_2}$ , кислотности и концентрации калия в растворе, характеризующие условия образования всех пяти перечисленных метасоматических формаций (см. рис. 41–43).

Хотя полученные экспериментальные колонки соответствуют разным типам метасоматитов, строение их имеет много общих черт, что обусловлено однотипным составом раствора ( $\text{KCl}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{S}$ ,  $\text{SiO}_2$ ). В качестве новообразованных минералов всегда присутствуют карбонаты, пирит, серицит, хлорит. В состав трехминеральной тыловой зоны во всех случаях входят кварц, пирит и Al-содержащая фаза ( $Kl$ ,  $Ser$  или  $Ksp$ ). Основным процессом всегда остается кислотное выщелачивание, приводящее к выносу из породы части оснований.

При одинаковых  $T$ ,  $P$  и  $X_{\text{CO}_2}$  главным фактором, определяющим развитие той или иной метасоматической формации, выступает отношение калиевого раствора к его кислотности ( $a_{\text{K}^+}/a_{\text{H}^+}$ ). Возрастание этого отношения приводит к смене аргиллизитовых колонок березитовыми, а затем гумбеитовыми. Аналогичная последовательность устанавливается по мере увеличения температуры. Противоположное влияние оказывает повышение давления и  $X_{\text{CO}_2}$ . Березиты и гумбеиты имеют широкую

область развития по составу раствора, но резко ограничиваются по температуре ( $< 350\text{--}370^\circ\text{C}$ ) при наиболее реальных значениях  $X_{\text{CO}_2}$ , не превышающих 0,1–0,2.

Результаты моделирования обнаружили высокую чувствительность кварц-серицитовых метасоматитов к давлению  $\text{CO}_2$ . С повышением  $P_{\text{CO}_2}$  в парагенезисах с кварцем и серицитом появляется анкерит и кварц-серицитовые метасоматиты сменяются березитами. Из этого следует, что широкое распространение безанкеритовых *Q-Ser* метасоматитов с кальцитом или без него на колчеданных, меднопорфировых и многих других месторождениях свидетельствует либо о низком парциальном давлении  $\text{CO}_2$  ( $< 10\text{--}20$  бар) в этих случаях, либо о воздействии сильноокислых ( $\text{pH} < 3$ ) или низкокалиевых ( $m_{\text{KCl}} < 0,01$  *m*) растворов (см. рис. 42, б, в).

Как показывают результаты экспериментов и расчетов (см. рис. 43, 44), присутствие  $\text{CO}_2$  в системе расширяет условия стабильности серицита по сравнению с чистой системой  $\text{H}_2\text{O}\text{--}\text{KCl}\text{--}\text{HCl}$ . При  $X_{\text{CO}_2} = 0,1$ ,  $P_{\text{общ}} = 1,0$  кбар и температурах ниже  $350^\circ\text{C}$  серицит оказывается устойчивым вместо калиевого полевого шпата в растворах с высоким отношением  $m_{\text{KCl}}/m_{\text{HCl}}$  и даже в растворах чистого 1,0 *m* KCl без добавления HCl (см. рис. 10 и 43). Кислотности, создаваемой в этих условиях слабой угольной кислотой, оказывается достаточно, чтобы обеспечить величину отношения  $a_{\text{K}^+}/a_{\text{H}^+}$ , необходимую для образования серицита. Это может быть одним из факторов, способствующих широкому распространению серицита в метасоматических породах.

Условия пропилитизации нами исследованы менее детально. Колонки, подобные альбитовым пропилитам, были получены при воздействии на гранодиорит натриевых слабокислых хлоридных растворов, имеющих  $m_{\text{NaCl}}/m_{\text{HCl}} > 3$  (см. рис. 15, поля 7 и 8). Пересчет полученных данных на  $P\text{--}T$  условия экспериментов дает значения  $\text{pH}$  от 4,7 до 5,4 при  $300^\circ\text{C}$  и от 5,0 до 6,3 при  $500^\circ\text{C}$ , что соответствует близонейтральной области с учетом смещения нейтрального значения  $\text{pH}$  с температурой и давлением (см. рис. 62). Со стороны более высокой кислотности альбитовые пропилиты граничат с парагонитовыми метасоматитами (или серицитовыми при участии калия в растворах), а с увеличением щелочности всего лишь на 0,2–0,3 выше нейтрального значения  $\text{pH}_{P,T}$  они сменяются альбититами со щелочным амфиболом. Таким образом, альбитовые пропилиты фиксируют пограничную область между формациями кислотного и щелочного метасоматоза. В более низкотемпературных условиях они могут граничить с анальцимовыми и цеолитовыми метасоматитами.

Для образования эпидотовых пропилитов благоприятно воздействие слабокислых Са-содержащих хлоридных растворов. Граничные условия не определялись, но можно констатировать, что концентрация  $\text{CaCl}_2$  должна быть невысокой ( $\leq 0,1$  *m*), а отношение  $m_{\text{CaCl}_2}/m_{\text{HCl}}$  должно превышать 100. Умеренные концентрации NaCl не препятствуют эпидотизации, оптимальная температура составляет  $300\text{--}400^\circ\text{C}$ . Повышение температуры способствует смене эпидот-хлоритовых парагенезисов эпидот-амфиболовыми. Повышение  $X_{\text{CO}_2} > 0,1\text{--}0,2$  препятствовало образованию эпидота в экспериментальных колонках.

Характеристика условий формирования кварц-турмалиновых метасо-

матитов затруднена отсутствием экспериментальных и расчетных данных по минеральным равновесиям турмалина. Поэтому оценка граничных условий, основанная на результатах наших моделирующих экспериментов, изложенных в главе 4, должна рассматриваться как предварительная. Главный вывод, который можно сделать на основании проведенных экспериментов: процесс турмалинизации гранитоидных пород требует высоких концентраций бора в растворе — не ниже  $0,4 \text{ м Н}_3\text{ВО}_3$  при  $T = 600^\circ\text{С}$  и около  $2,0 \text{ м Н}_3\text{ВО}_3$  при  $300^\circ\text{С}$ . Учитывая разнообразие условий, в которых турмалин встречается в природе, такой вывод представляется странным, так как трудно объяснить широкое распространение таких концентраций в природных флюидах. Тем не менее при более низких концентрациях  $\text{Н}_3\text{ВО}_3$  нам воспроизвести процесс турмалинизации не удалось. Все работы по синтезу турмалина выполнены при еще более высоких концентрациях бора.

Для образования турмалина благоприятно присутствие в растворе железа и магния. Добавление к раствору  $\text{Н}_3\text{ВО}_3$  всего  $10^{-3} \text{ м FeCl}_2$  или  $\text{MgCl}_2$  сильно интенсифицирует процесс турмалинизации гранитоидных пород. В этих условиях умеренной кислотности с уменьшением концентрации  $\text{Н}_3\text{ВО}_3$  кварц-турмалиновые метасоматиты сменяются в зависимости от температуры кварц-каолинит-хлоритовыми, кварц-пирофиллит-хлоритовыми, кварц-андалузит-хлоритовыми и кварц-кордиеритовыми метасоматитами (см. рис. 31). По температуре турмалин образуется во всем исследованном диапазоне — от  $300$  до  $600^\circ\text{С}$ , но колонки, наиболее близкие к развитым на кварц-касситеритовых и сульфидно-касситеритовых месторождениях, возникают при  $300\text{--}450^\circ\text{С}$ , тогда как при более высоких температурах появляется анортит, становится более устойчивым амфибол, а количество турмалина в зонах уменьшается. Заслуживает внимания установленная закономерность обогащения турмалина магнием по сравнению с отношением  $\text{Fe}/(\text{Mg} + \text{Fe})$  в воздействующем растворе, а также в целом сильная зависимость его состава от параметров образования, что позволяет рассматривать турмалин в качестве чувствительного минерала-индикатора физико-химических условий природных процессов.

### Щелочной метасоматоз

Наиболее систематическая серия экспериментов выполнена по моделированию натриевого щелочного метасоматоза гранодиорита под действием растворов с переменным отношением  $m_{\text{NaCl}}/m_{\text{NaOH}}$  (см. главу 6). Почти все полученные колонки могут быть сопоставлены с соответствующими природными образованиями (см. рис. 56, 57, 62–65). Типичные щелочные метасоматиты представлены полями 9–13. Парагенезисы альбита со щелочными амфиболами и эгирином (поля 9, 10) весьма характерны для щелочного натриевого метасоматоза гранитоидных пород. Наиболее ярким примером могут служить **ураноносные альбититы** докембрийских гранито-гнейсовых комплексов, в которых обычно хорошо проявлена латеральная и вертикальная метасоматическая зональность. Внутренние зоны колонок имеют эгирин-рибекит-альбитовый состав, отвечающий полю 10 на наших диаграммах. В средних и внешних зонах последовательно исчезают эгирин и щелочной амфибол, появляются эпидот, хлорит, амфибол актинолитового

ряда. Подобная экспериментальная зональность формируется в результате воздействия на гранодиорит довольно щелочных растворов, имеющих при нормальных условиях  $pH = 10,5-11,8$  (см. рис. 57). При условиях экспериментов расчетные граничные значения существенно ниже:  $pH_{P,T} = 6,6-8,5$ . Для образования эгирин-рибекитовых альбититов благоприятен температурный интервал  $350-450^\circ C$ , так как ниже и выше по температуре их поле сужается, а затем замыкается.

К полям 9 и 10 могут быть отнесены альбитизированные, рибекитизированные граниты с тантало-ниобиевым и редкоземельным оруденением. Некоторые исследователи считают эти породы щелочными гранитами, но другие приводят убедительные доказательства их метасоматического происхождения. Из щелочных темноцветных для них более типичен щелочной амфибол, чем эгирин, что позволяет предполагать условия несколько меньшей щелочности, чем при образовании ураноносных альбититов. Их следует относить скорее к полю 9, чем к полю 10 экспериментальных диаграмм.

**Натриевые метасоматиты с фельдшпатоидами** (содалитом, нефелином, канкринитом, анальцимом) имеют ограниченное распространение в природе. Они появляются только в специфической геологической обстановке максимальной щелочности и низкой активности кремнезема, характерной для нефелиновых сиенитов и ультраосновных щелочных пород. В наших экспериментах содалит и анальцит развились по гранодиориту при воздействии щелочных растворов с отношением  $\lg(m_{NaCl}/m_{NaOH}) \leq 3,3$  и величиной  $pH_{T,P} = 7-8$  (в зависимости от температуры). Очевидно, уровень столь высокой щелочности не достигается при постмагматических процессах, связанных с гранитоидным магматизмом (поля 13 и 12). Однако с понижением температуры поле анальцимовых метасоматитов быстро расширяется в сторону менее щелочных растворов и при  $T \leq 300^\circ C$  приближается к нейтральной области (поле 11). Этим объясняется обычность появления метаморфического и метасоматического анальцима в лавах, туфах и вулканогенно-осадочных толщах.

Экспериментальное моделирование щелочного метасоматоза гранитов показало, что он может привести к возникновению рибекитовых и эгириновых гранитов по нормальным магматическим биотитовым гранитам. Биотит в щелочной среде неустойчив и легко замещается щелочным амфиболом, нередко совместно с эгирином, в то время как лейкократовые минералы гранитов еще остаются неизменными. Колонки, полученные в опытах с разными растворами, имеют различное строение тыловой части, но одинаковый минеральный состав передовой зоны  $Q + Ab + Ksp + Aam$ , отвечающий рибекитовому граниту. Сопоставляя результаты экспериментов с природными данными, можно параллелизовать широкие поля развития рибекитовых гранитов с передовыми зонами экспериментальных колонок, а локальные тела альбитовых, рибекит-альбитовых, эгирин-альбитовых, рибекит-кварц-альбитовых, рибекит-кварц-калишпатовых и других метасоматитов, приуроченных к зонам трещин, — с тыловыми зонами колонок. Рассмотренный механизм преобразования биотитовых гранитов, конечно, не объясняет всех случаев происхождения щелочных гранитов, отличающихся большим разнообразием типов. Он только демонстрирует возможность метасоматического формирования некоторых рибекит-альби-

**товых апогранитов** [12, 70, 71]. Наиболее серьезным доводом в пользу такой возможности должно быть проявление метасоматической зональности.

Эксперименты по метасоматозу кварц-биотитовых, куммингтонитовых сланцев и железистых кварцитов показали, что проявления эгиринизации, родуситизации, рибекитизации, альбитизации, весьма характерные для докембрийских железисто-кремнистых формаций, обусловлены не самостоятельными процессами, а являются следствием одного процесса **щелочного натриевого метасоматоза**.

Во внешнем ореоле эгириновых и рибекитовых тел, образующихся при натриевом метасоматозе железистых кварцитов, часто наблюдается передовой фронт окварцевания в виде мелких прожилков, гнезд новообразованного кварца. Экспериментальное моделирование наглядно показало невозможность формирования передовой зоны окварцевания диффузионным путем. В то же время при экспериментальном инфильтрационном метасоматозе эта зона возникает закономерно как полноправный член единой колонки за счет выноса кремнезема щелочными растворами из внутренних эгириновых и рибекитовых зон с последующим переотложением кварца в результате нейтрализации растворов при вступлении в исходную породу (см. рис. 61). Обычность присутствия зоны окварцевания во внешнем ореоле не только эгирин-рибекитовых метасоматитов железистых кварцитов, но и щелочных ураноносных альбититов докембрийских гранито-гнейсовых комплексов доказывает преимущественно инфильтрационный транспорт вещества в этих геологических условиях.

### **Образование известковых биметасоматических скарнов**

Проблеме физико-химических условий скарнообразования посвящены многие специальные исследования [29, 36, 74, 84, 103, 138, 143 и др.], способствовавшие всесторонней качественной и количественной характеристике параметров, контролирующих формирование всех основных разновидностей скарнов. По-видимому, в этом отношении скарны изучены лучше любых других метасоматитов. Мы не будем останавливаться на результатах этих работ, хорошо известных специалистам по скарновым месторождениям, а уделим основное внимание новой экспериментальной информации, полученной с помощью метода моделирования скарновой зональности и касающейся главным образом вопросов миграции вещества. Принципиально важно, что, используя метод экспериментального моделирования, удалось доказать реальность самопроизвольной диффузионной перегруппировки вещества с образованием именно той последовательности зон, которая так характерна для известковых скарнов, иначе говоря, убедиться, что такой процесс не просто возможен без дополнительного привноса химических компонентов извне, но является неперенным следствием контактового взаимодействия карбонатной и алюмосиликатной породы.

Однако биметасоматическое взаимодействие даже при наличии благоприятных для появления скарновых 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 растворов, не содержащих хлора

(NaOH, KOH,  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{SiO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NaHCO}_3$ , NaF, KF), а также в присутствии чистой воды 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 щелочными полевыми шпатами или даже с фельдшпатоидами — содалитом, канкринитом, нефелином.

Интенсивная мобилизация железа и магния из темноцветных минералов породы, диффузионный перенос и накопление в приконтактной области происходят только при воздействии хлоридных растворов. Сопоставление экспериментальных колонок с природными скарнами убеждает, что для образования биметасоматических известковых скарнов необходимо участие близнеутральных хлоридных растворов типа NaCl, KCl,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{MgCl}_2$ . По-видимому, эти растворы могут быть слабокислыми или слабощелочными. Специфика катионной составляющей растворов сказывается на особенностях скарновых парагенезисов, но принципиально не определяет сущности биметасоматического взаимодействия.

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. Привнос компонентов из внешнего источника для этого необязателен. По-видимому, только Na и K иногда поступают извне, а  $\text{CO}_2$  выносится за пределы области скарнирования. Следует, конечно, иметь в виду, что все сказанное относится к наиболее ранней, собственно биметасоматической стадии формирования скарновой колонки. В дальнейшем, как правило, система 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 [29, 74].

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 хлоридной спецификой воздействующих магматогенных флюидов.

Оптимальным температурным диапазоном формирования биметасоматических известковых скарнов является интервал  $500\text{--}700^\circ\text{C}$ , в пределах которого в колонке возникали типичные пироксен-гранатовые парагенезисы. При  $400^\circ\text{C}$  условия для образования граната и пироксена ухудшаются, в эндоконтактных зонах преимущественно развивается амфибол, иногда появляется пренит. В высокотемпературных условиях ( $> 800^\circ\text{C}$ ) формируются богатые глиноземом мелилитовые и гранатовые экоскарны, редко наблюдающиеся в природе, а эндоскарны отсутствуют. Характер-

ными признаками высокотемпературных условий, выявленных экспериментальным моделированием, могут служить также повышение основности плагиоклаза и понижение железистости клинопироксена эндоконтактных зон.

### Магнезиальное скарнообразование

Анализ результатов экспериментов, проведенных в температурном диапазоне 400–850°С, позволяет заключить, что для образования Mg-скарнов оптимальны температуры 600–850°С. В более низкотемпературных условиях в колонках появляются амфибол, хлорит, тремолит, серпентин, характерные для поздних этапов гистерогенного разложения скарновых минералов. Для магнезиального скарнообразования благоприятно воздействие близнеитральных и щелочных растворов типа NaCl, KCl, NaF, KF, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, NaOH, KOH. Повышение щелочности способствует формированию диопсидовых экзоскарнов, а увеличение кислотности — кальцит-форстеритовых и форстерит-магнетитовых. Глиноземсодержащие биметасоматические экзоскарны развиваются только в высокотемпературных условиях, поскольку глинозем приобретает заметную диффузионную подвижность лишь выше 800°С.

## ОБЩИЕ ПРОБЛЕМЫ МЕТАСОМАТИЗМА С ПОЗИЦИЙ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

### Вопросы теории метасоматической зональности

Экспериментальное моделирование метасоматизма подтвердило основные положения теории метасоматической зональности Д.С. Коржинского. Принципиальные особенности строения экспериментальных колонок наиболее успешно объясняются проявлением дифференциальной подвижности компонентов и выполнением локального химического равновесия в зонах колонок и на их границах при неравновесности процесса метасоматического преобразования породы в целом. Независимо от типа изучаемого процесса наиболее общими особенностями строения колонок являются возникновение на месте однородной породы серии дискретных зон различного минерального и химического состава, обычность резких фронтов замещения на границах зон, уменьшение числа фаз (минералов) в зонах по мере увеличения интенсивности метасоматического преобразования исходной породы. В общем случае все зоны появляются одновременно, с течением времени колонка разрастается либо прямо пропорционально  $\sqrt{t}$  (при диффузионном метасоматозе), либо линейно, пропорционально времени (при инфильтрационном метасоматозе). Показательна правильная, "термодинамическая" последовательность зон, согласующаяся с расположением фазовых полей на диаграммах активностей или химических потенциалов.

В искусственных метасоматических колонках, так же как и в природных, отчетливо проявляется дифференциальная подвижность компонентов, анализу которой мы уделяли постоянное внимание при характеристике различных типов экспериментального метасоматоза в части I. Этому же вопросу посвящен специальный раздел в главе 8. Учитывая фундаментальное значение принципа дифференциальной подвижности Д.С. Коржинского

для термодинамики природных систем, представляется целесообразным еще раз проанализировать с общих позиций экспериментальные результаты.

Как известно, понятиям "инертность" и "подвижность" Д.С. Коржинский придал термодинамический смысл, имея в виду не просто способность к более затрудненному или более легкому перемещению в пространстве, а принципиально различное термодинамическое описание: "Переход из неравновесного состояния в равновесное при постоянных факторах равновесия сопровождается изменением зависимых параметров системы — химических потенциалов инертных компонентов и масс вполне подвижных" [78, с. 25]. Соответственно независимыми параметрами для инертных компонентов являются их массы (экстенсивные параметры), а для вполне подвижных — их химические потенциалы (интенсивные параметры). Уравнения термодинамических потенциалов природных минералообразующих систем записываются с учетом участия в них двух групп компонентов — инертных и вполне подвижных. Так, например, полный дифференциал изобарно-изотермического потенциала (энергии Гиббса) системы с инертными и вполне подвижными компонентами выражается следующим образом [78]:

$$\Delta G_m = -SdT + Vdp + \sum_a^e \mu_a dN_a - \sum_f^k N_f d\mu_f,$$

где компоненты  $a, \dots, e$  — инертные, а компоненты  $f, \dots, k$  — вполне подвижные. Как можно видеть из формы записи, химические потенциалы ВПК являются независимыми интенсивными параметрами, задающимися извне, формально подобно температуре и давлению. При этом остается открытым вопрос, каким образом осуществляется это задание, поскольку равновесная термодинамика не рассматривает историю развития процесса. Д.С. Коржинский отмечал, что совершенная подвижность достижима лишь в абстрактном пределе, "когда можно пренебречь тем кратким временем, в течение которого перемещение масс приведет к полному выравниванию химических потенциалов этих "вполне подвижных" компонентов между системой и внешней средой" [78, с. 25].

Результаты экспериментального моделирования очень наглядно демонстрируют инертное и вполне подвижное поведение компонентов. Поддержание при экспериментах постоянства  $T, P$  и концентрации компонентов в исходном растворе означает задание во внешней по отношению к системе среде независимого режима этих интенсивных параметров —  $T, P$  и  $\mu_{\text{ВПК}}$  (как функции  $T, P$  и концентрации ВПК). При этом в сравнении с продолжительностью опыта  $T$  и  $P$  практически мгновенно выравниваются во "внешней среде" (автоклаве или инфльтрационном реакторе) и "системе" (пробирке с породой). Однако столь же быстрому выравниванию независимого химического параметра ( $\mu_{\text{ВПК}}$ ) система оказывает сопротивление, вступая в химическое взаимодействие с раствором, следствием чего и является образование метасоматической колонки. Возникновение метасоматических зон означает разбиение системы на серию подсистем, каждая из которых имеет свой набор инертных и вполне подвижных компонентов. В условиях взаимодействия с резко неравновесным

раствором, не насыщенным всеми компонентами породы, число инертных компонентов исходной породы последовательно-ступенчато уменьшается от передовых зон к тыловым. При этом говорить о независимом задании  $\mu_{\text{ВПК}}$  внешней средой можно только по отношению к самой тыловой зоне (иногда нескольким зонам). И, наоборот, в передовой зоне независимыми химическими параметрами являются массы инертных компонентов. На протяжении всех промежуточных зон колонки в полной мере проявляется та динамика процесса перехода компонентов из инертного во вполне подвижное состояние, которая остается за пределами возможностей изучения равновесными методами, однако, как показано в настоящей работе, может быть исследована с помощью метода прямого моделирования.

Как подчеркивалось в главе 8, термодинамическая подвижность компонентов является функцией многих факторов, в число которых входят не только фундаментальные свойства химических элементов, но и конкретные условия метасоматических процессов, включающие содержание компонентов в исходной породе, концентрацию в растворе, влияние на подвижность химических реакций и т.д. В принципе экспериментально можно получить почти любые ряды дифференциальной подвижности. В качестве одного из экзотических примеров сошлемся на кол. Г-4 (см. табл. 13), в которой калий оказывается более инертным, чем алюминий. С инертностью калия, масса которого монотонно убывает, связано присутствие в зонах колонки эльпасолита, алюмофторида калия ( $\text{K}_3\text{AlF}_6$ ) и гиератита ( $\text{K}_2\text{SiF}_6$ ). Однако в действительности в природных системах реализуется сравнительно небольшое число вариантов из-за ограничения возможных химических составов исходных алюмосиликатных пород и гидротермальных растворов вполне определенными пределами. Именно эти реальные варианты дифференциальной подвижности представляют для нас первоочередной интерес. Поскольку, как было показано в главе 9, коэффициенты диффузии породообразующих компонентов в растворах довольно близки (отличаются не более чем в 1,5–2,5 раза), различия в подвижности должны определяться в основном величиной отношений концентраций компонентов в растворах к их содержаниям в породах (см. главу 8). Очевидно, максимальными диапазонами изменчивости обладают концентрации компонентов в растворах, которые могут отличаться на несколько порядков. Существенную роль в обеспечении подвижности должна играть растворимость.

Экспериментальное моделирование подтвердило высокую инертность глинозема в метасоматических процессах, обусловленную его низкой растворимостью ( $10^{-5}$ – $10^{-4}$   $m \Sigma \text{Al}$ ) при достаточно высоком содержании в породах (обычно 12–18 мас.%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). В большинстве экспериментальных колонок глинозем сохраняет инертность вплоть до самой тыловой зоны, так как для насыщения им внешнего раствора требуется переход в раствор очень небольшого количества  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Поэтому масса глинозема в зонах колонки в процессе преобразования породы остается практически постоянной. Экспериментально установлено, что глинозем может приобретать подвижность только в особых условиях: при высокой щелочности, повышенной концентрации  $\text{HF}$  ( $\geq 10^{-2} m$ ) и при высокой ( $\geq 800^\circ\text{C}$ ) температуре. Отметим, что увеличение миграционной активности  $\text{Al}$  наблюдалось также Ф.А. Летниковым и др. [88] по мере повышения тем-

пературы от 650 до 1000°С. М.А. Коржинским [82] экспериментально установлено заметное возрастание растворимости корунда в сильноокислых хлоридных растворах при  $m_{\text{HCl}} \geq 1,0m$ . Близкие результаты получены В.К. Пуртовым и Г.М. Ятлук [109].

Указанными условиями исчерпываются возможности увеличения подвижности глинозема. Отсутствием или редкостью подобных условий в природе объясняется обычная инертность алюминия при метасоматических процессах. На основании экспериментальных данных проявление подвижности глинозема можно ожидать при щелочном метасоматозе, грейзенизации (с фторидной спецификой) и в высокотемпературных процессах, подобных гранитизации и образованию магнезиальных скарнов. Геологические наблюдения показывают, что именно для этих процессов характерны признаки миграции глинозема. В отношении щелочного метасоматоза следует заметить, что в этих условиях проявлению подвижности алюминия способствует недосыщенность системы кремнеземом. Только тогда, по мере усиления степени метасоматического преобразования породы, глинозем сначала фиксируется в фельдшпатоидах, а затем переходит во вполне подвижное состояние и выносится из тыловой зоны колонки (см. рис. 58). В то же время насыщение щелочного раствора кремнеземом стабилизирует полевые шпаты и препятствует выносу глинозема (см. рис. 47).

В отличие от глинозема кремнезем обладает достаточно высокой растворимостью в чистой воде — от  $5,6 \cdot 10^{-3} m$  при 200°С до  $5,0 \cdot 10^{-2} m$  при 600°С и  $P = 1,0$  кбар [254] и поэтому может транспортироваться в значительных количествах гидротермальными растворами. В широком диапазоне условий (от слабощелочных до сильноокислых) растворимость кварца не зависит от pH и возрастает только в кислых фторидных растворах (см. рис. 26) или при высокой щелочности. Благодаря высокой растворимости в воде проблемы массопереноса кремнезема не существует. Поэтому увеличение растворимости кварца в кислых фторидных или щелочных растворах не должно принципиально сказываться на режиме подвижности кремнезема. В то же время для алюминия и титана, проявляющих наибольшую инертность при большинстве метасоматических процессов, воздействие фторидных растворов может существенно повлиять на особенности их геохимического поведения.

Для кремния, по-видимому, большее значение должна иметь изначальная насыщенность или ненасыщенность воздействующих растворов кремнеземом. Учитывая частое присутствие свободного кварца в горных породах, следует признать более типичным существование насыщенных по кварцу растворов. Этим объясняется обычность инертного поведения Si при метасоматизме, несмотря на существенную растворимость кремнезема. Проявлению инертности Si способствует также его высокое содержание в породах в качестве основного породообразующего компонента (обычно в пределах 50–70 мас.%).

Наиболее подвижными компонентами являются летучие и хорошо растворимые  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{O}_2$ , Cl, F и др., а из породообразующих — щелочные металлы — Na и K. Последние легко переходят в раствор в самых различных условиях (см. рис. 8, 9, 27, 34, табл. 23 и др.) и обладают сравнительно невысокими содержаниями в породах (2–5 мас.%). Благодаря

хорошей растворимости хлоридов и других солей натрия и калия диапазон вариации их концентраций в растворах может быть весьма значительным. Промежуточное положение между обычно инертными Al, Ti, Si и нередко вполне подвижными Na и K занимают Ca, Mg и Fe, подвижность которых увеличивается с повышением кислотности и сильно падает в щелочных условиях. Как показывают результаты экспериментального моделирования (см. главу 6), при щелочном метасоматозе Fe и Mg часто оказываются более инертными, чем Si, а иногда даже чем Al (см. рис. 58).

Таким образом, подвижность и инертность компонентов во многом определяются их миграционной способностью, хотя и не могут быть отождествлены с последней, поскольку имеют термодинамический смысл. В то же время, как было показано в главе 2, при анализе режима подвижности компонентов в метасоматических колонках полезно пользоваться показателем миграционной активности (*MA*), имеющим количественное выражение.

Принципиальную разницу в поведении инертных и подвижных компонентов хорошо демонстрирует, например, рис. 12, где инертный алюминий обнаруживает высокое постоянство массы во всех зонах, а натрий и калий ведут себя везде вполне подвижно. Их содержание в зонах определяется массой Al и соотношениями активностей  $Na^+$ ,  $K^+$  и  $H^+$ . При этом подвижный натрий, имеющий низкую активность, почти полностью выносятся из колонки, а подвижный калий, высокая активность которого задается внешним раствором (1,0 м KCl + 0,1 м HCl), фиксируется в зонах в том количестве, которое ему позволяет масса инертного алюминия и стехиометрия мусковита (зона (1)) или калиевого полевого шпата (зоны (2), (3)). Вид образующегося при этом минерала определяется величиной интенсивного параметра  $a_{K^+}/a_{H^+}$ , большей в зонах (2), (3) и меньшей в зоне (1).

Масса инертных компонентов совершенно необязательно должна оставаться строго постоянной во всех зонах колонки. Однако по сравнению с массами вполне подвижных компонентов она меняется более инерционно и монотонно. Хорошим примером может служить распределение Si и Ca в биметасоматических зонах экспериментальной колонки магнезиальных скарнов (см. фиг. 32). На фотографиях хорошо видно однонаправленное ступенчато-последовательное уменьшение содержания инертного Si в зонах колонки по направлению от гранодиорита к доломиту и разнонаправленное изменение содержания подвижного Ca с образованием минимума (практически полное отсутствие кальция) в форстеритовой зоне (5).

Получило экспериментальное подтверждение предсказанное Д.С. Коржинским "обогащение перемещенным инертным компонентом" средних и передовых зон инфильтрационных колонок (алюминием — см. рис. 19, железом — см. рис. 61). Вместе с тем похожий эффект проявляется и при диффузионном метасоматозе, особенно при встречной диффузии в контактовых зонах биметасоматических колонок. На это явление впервые было обращено внимание Дж. Францем и Х. Мао [169, 170], предложившими термин "внутризонное производство минералов". В наших экспериментальных биметасоматических колонках этот эффект приводил к зарастанию пористости и образованию очень плотных диопсидовых и волластонитовых зон, на уровне которых имело место даже кольцевое

вздутие стенок ампул [50, 59]. В главе 8 эта ситуация рассмотрена с помощью численной модели (см. рис. 90). Устанавливаемое повышение содержания  $Al_2O_3$  в тыловых зонах некоторых экспериментальных колонок простого диффузионного метасоматоза (см. рис. 6, 12, 32, 48) указывает, что выявленная закономерность может иметь общее значение для условий встречной диффузии, сопровождающейся химическими реакциями.

Экспериментальное моделирование убедительно показало, что при сравнительно высоких температурах ( $\geq 400^\circ C$ ) даже за короткое время экспериментов (в геологическом масштабе почти мгновенно) в метасоматических колонках достигается состояние, близкое к локальному химическому равновесию. И хотя при внимательном изучении можно обнаружить различные признаки кинетических соотношений, все принципиальные особенности строения колонок хорошо объясняются локально-равновесной моделью Д.С. Коржинского. Однако с понижением температуры роль кинетических соотношений быстро возрастает и многие колонки, полученные при  $250-300^\circ C$ , весьма далеки от состояния ЛХР. В этих условиях увеличение продолжительности опытов до 1–2 и даже 4 мес практически ничего не меняет. Конечно, как показывает анализ с использованием разработанной макрокинетической модели, с течением времени строение любой колонки должно асимптотически приближаться к локально-равновесному виду. Тем не менее на ранних стадиях развития метасоматического процесса и при низких температурах вклад химической кинетики может быть весьма высок, что требует развития наиболее общего теоретического подхода, включающего как локально-равновесное, так и кинетическое описание.

Необходимость учета кинетических соотношений даже при высоких температурах доказывает, например, обнаружение метастабильной "сверхрастворимости" кремнезема при воздействии кислых хлоридных растворов на слюды, полевые шпаты, возможно, и другие алюмосиликаты (см. рис. 8, 10, 34). Образующийся при разложении этих минералов кремнезем, по-видимому, способен некоторое время находиться в аморфном состоянии и повышать уровень концентрации  $SiO_2^0$  в растворе выше насыщения по кварцу. Аналогичный механизм должен действовать и в природе. Возникает вопрос, не является ли столь широко распространенное в природе при кислотном метасоматозе окварцевание пород следствием этого процесса? Фильтрация таких пересыщенных  $SiO_2^0$  растворов по макро- и микротрещинам должна сопровождаться кристаллизацией из них кварца – окварцеванием. Для этого не требуется длительного сохранения метастабильного состояния, необходим лишь перенос кремнезема на небольшое расстояние за сравнительно короткое время до установления равновесия. Постоянное поступление из внешнего источника новых порций агрессивного кислого раствора будет приводить к непрерывному метастабильному извлечению из породы кремнезема и переотложению его в виде стабильного кварца. Такой механизм может быть достаточно универсальным при кислотном метасоматозе и может рассматриваться как альтернативный при интерпретации происхождения кварцевых жил и прожилков наряду с другими возможными способами их образования (в результате понижения температуры, давления, вскипания и т.д.).

## Соотношение диффузионного и инфильтрационного метасоматоза в природе

Сопоставление строения диффузионных и инфильтрационных экспериментальных колонок (ср. рис. 11 и 19, 47 и 60), полученных в одинаковых или близких условиях, не обнаруживает между ними резких различий. Это неудивительно, поскольку минеральный состав, последовательность расположения зон и режим подвижности компонентов, характеризующие данный процесс, определяются в основном физико-химическими условиями ( $T$ ,  $P$ , составом породы и раствора), а не способом массопереноса. Общие свойства и различия диффузионных и инфильтрационных колонок подробно рассмотрены Д.С. Коржинским [80]. Ограниченность наших экспериментальных данных по моделированию инфильтрационного метасоматоза пока не позволяет делать обобщающие выводы, поэтому отметим только некоторые установленные факты.

При температуре  $500^{\circ}\text{C}$  и скоростях фильтрации раствора  $0,25-1,5 \text{ см}^3/\text{ч}$  образующиеся инфильтрационные колонки близки к локально-равновесному типу. Они обнаруживают даже меньшую степень размытости межзонных границ, чем диффузионные колонки, хотя теоретически в условиях ЛХР границы зон диффузионных колонок должны быть более резкими, чем инфильтрационных. Устанавливающиеся обратные соотношения объясняются отклонениями от ЛХР в обоих случаях при более полном замещении зерен реликтовых минералов в условиях протока раствора.

Выше отмечалось, что не только при инфильтрационном, но и при диффузионном метасоматозе может иметь место обогащение отдельных зон перемещенными инертными компонентами. Различие состоит в том, что при диффузии обогащение проявляется преимущественно в контактно-реакционных зонах биметасоматических колонок и менее выражено в тыловых зонах некоторых колонок простого диффузионного метасоматоза, тогда как при инфильтрации увеличение содержания инертного компонента по сравнению с исходным характерно для передовых и средних зон колонок, где компонент переотлагается в результате выноса из тыловых зон. Это объясняется противоположным направлением диффузионных и инфильтрационных потоков по отношению к последовательности зон колонки.

В связи с низкой растворимостью глинозема нам не удалось получить в диффузионных колонках тыловую монокварцевую зону. Даже в условиях насыщения внешнего раствора кремнеземом при отсутствии в нем глинозема в тыловой зоне, как правило, наряду с кварцем сохранился один из алюмосиликатных минералов. Исключением являются только диффузионные колонки кварцевых грейзенов, полученные в кислых фторидных растворах. Можно предполагать, что при инфильтрации насыщенных кремнеземом растворов образование монокварцевых тыловых зон должно быть более обычным явлением.

Данные экспериментального моделирования метасоматических процессов позволяют примерно оценить длительность образования природных метасоматических колонок. Результаты экстраполяции скоростей разрастания экспериментальных диффузионных колонок (см. рис. 82)

Таблица 38

Скорости роста некоторых экспериментальных диффузионных колонок и их экстраполяция на длительность природных метасоматических процессов

Тип колонки и границы зон	Скорость, разрастания, $w$ см/год <sup>1/2</sup>	Расстояние по колонке, м					
		по экспериментальным данным			с поправкой на пористость горных пород		
		100 лет	1000 лет	10000 лет	100 лет	1000 лет	10000 лет
Кислотный метасоматоз (см. рис. 82, а), внешняя граница зоны $Q + Ksp + Ms + Bi + Pl$	18,3	1,8	5,8	18,3	0,18	0,58	1,83
Щелочной метасоматоз (см. рис. 82, б), внешняя граница зоны $Caп + Aeg + Aam$	12,4	1,2	3,9	12,4	0,12	0,39	1,24
Биметасоматоз (см. рис. 82, в), мощность экзокарновой зоны $Wo + Gr$	2,0	0,2	0,6	2,0	0,04	0,12	0,40

применительно к геологическим масштабам по уравнению  $x = w\sqrt{t}$  приведены в табл. 38. Распространяя экспериментальные данные на природные явления, следует уменьшить значения мощности метасоматитов примерно в 10 раз для кислотного и щелочного метасоматоза и в 5 раз для биметасоматоза за счет различия в пористости массивных пород по сравнению с использовавшимися порошками. Конечно, такая оценка носит весьма ориентировочный характер. Она показывает, что формирование диффузионным путем обычных околожильных и околотрещинных метасоматитов мощностью 0,5–2,0 м требует времени порядка 1–10 тыс. лет. Узкие метасоматические оторочки (1–5 см), часто окаймляющие мелкие рудные прожилки, могут возникать в течение нескольких лет. Для образования мощных ореолов изменения (до 10 м и более) диффузионный способ массопереноса недостаточен, требуется участие инфильтрации.

Задавшись оптимальными значениями физико-химических параметров процесса, можно оценить скорости разрастания метасоматических колонок расчетным путем по формулам, приведенным в первом разделе главы 8. На рис. 105 приведено сопоставление продвижения фронтов диффузионного и инфильтрационного метасоматоза за геологически реальное время. Изменение содержания компонента на фронте замещения было принято  $\Delta\rho_i = 10^{-2}$  моль/см<sup>3</sup>, что соответствует примерно 10 мас. %, разность концентрации в растворе  $\Delta C_i = 10^{-4}$  моль/см<sup>3</sup>, вязкость флюида

$\eta = 6,65 \cdot 10^{-2}$  сПз (вязкость  $H_2O$  при  $T = 500^\circ C$ ,  $P = 1,0$  кбар),  $-\Delta P = 2 \cdot 10^{-3}$  бар/см (по разности между плотностью флюида и породы). Представленные на рис. 105 соотношения наглядно показывают, что инфильтрационный метасоматоз может распространяться на расстояния, значительно большие, чем диффузионное замещение, однако для этого требуется достаточно высокая проницаемость горных пород. Так, например, при проницаемости 1,0 мД фронт инфильтрационного метасоматоза

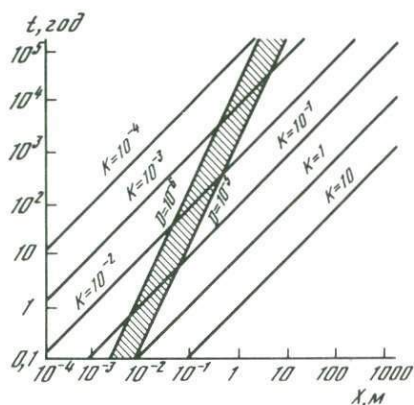


Рис. 105. Сопоставление скоростей распространения инфильтрационного и диффузионного метасоматоза при различных значениях проницаемости горных пород ( $K$ , мД) и коэффициентов диффузии ( $D$ ,  $cm^2/c$ ). Пояснения в тексте

может продвинуться за 1000 лет на 100 м и будет обгонять фронт диффузионного метасоматоза даже на самой начальной стадии процесса (первые месяцы). Однако при проницаемости пород порядка  $10^{-3}$  мД и ниже эффективность инфильтрации становится крайне незначительной, в этих условиях должен заметно преобладать диффузионный метасоматоз.

Как обсуждалось в главе 9, проявлению инфильтрационного метасоматоза должно способствовать разуплотнение пород при нагревании. По-видимому, геологическая роль эффекта разуплотнения может быть наиболее существенной в эндоконтактных зонах остывающих плутонов и на повышенных глубинах в условиях регионального метаморфизма, в особенности при гранитизации, когда признаки пластичности пород доказывают равенство флюидного и литостатического давления. Интересные данные, подтверждающие, на наш взгляд, роль разуплотнения в обеспечении межзерновой проницаемости, приведены Дж. Ферри [167], изучившим методом картирования распределение отношений флюид/порода в толще пород, претерпевших метаморфизм на глубине 13 км в условиях от хлоритовой ( $\sim 390^\circ C$ ) до силлиманитовой ( $\sim 530^\circ C$ ) фации. Им установлено, что с увеличением степени метаморфизма (температуры) флюидный поток возрастает и становится более однородным по площади. При более низких температурах поток высоко "канализирован" — сосредоточен вдоль плоскостей напластования, отдельных слоев. Отношение флюид/порода в пределах одного обнажения может варьировать в 50 раз и более. В то же время в высокотемпературной силлиманитовой зоне фильтрация происходит сквозь всю массу породы и отношение флюид/порода различается в пределах одного обнажения не более чем в 1,5 раза.

При температурах ниже 350–300°С на глубинах порядка 1 км и менее инфильтрационный метасоматоз может быть приурочен в основном к зонам тектонических нарушений, трещиноватости, расланцевания, а около-трещинные и околожильные метасоматические изменения пород должны иметь преимущественно диффузионную природу.

### К проблеме классификации метасоматических пород

Основы генетической классификации метасоматических пород, заложенные Д.С. Коржинским [77], получили дальнейшее развитие и оформление в трудах В.А. Жарикова [28–30 и др.], В.А. Жарикова и Б.И. Омеляненко [32, 33]. Предложенные В.А. Жариковым понятия "метасоматическая формация" и "метасоматическая фация" удачны и удобны в употреблении. Они имеют емкое содержание, подразумевающее как типы метасоматических пород, так и условия их образования. В свою очередь, условия формирования включают геологическую позицию и физико-химические параметры образования. Экспериментальными методами можно воспроизвести физико-химические условия процесса и таким образом получить метасоматические колонки, подобные природным, как это показано в I части книги. Однако с помощью эксперимента невозможно охарактеризовать геологическую обстановку, с которой связано протекание того или иного метасоматического процесса в природе. Это задача исключительно полевых исследований. С учетом указанного ограничения и следует подходить к использованию экспериментальных данных. Было бы ошибочным пытаться на основании результатов экспериментов выделять новые метасоматические формации или изменять содержание старых, хотя некоторые коррективы, по-видимому возможны. Главная же задача экспериментальных исследований состоит в той помощи, которую они могут оказать в разработке количественной основы для формационно-фациального анализа и классификации метасоматитов.

К сожалению, для метасоматических пород не может быть предложена универсальная диаграмма, которая отражала бы с необходимой полнотой и наглядностью все принципиальные взаимоотношения между главными метасоматическими формациями, подобно тому, как характеризует, например,  $P$ – $T$  диаграмма условия метаморфизма [91]. Причина заключается в самой сущности метасоматизма, сопровождающегося в отличие от метаморфизма значительными изменениями химического состава системы. Помимо температуры и давления, ведущую роль при метасоматизме играет состав воздействующего раствора, который в зависимости от типа процесса может изменяться в широких пределах. Поэтому полная количественная характеристика условий образования метасоматических пород требует применения многомерных диаграмм, неудобных для графического изображения. Наглядное представление возможно только при сильном упрощении состава системы либо при использовании серии ортогональных сечений или проекций. Современным примером такого подхода является работа И.П. Иванова [64], в которой для упрощенной модельной системы  $\text{Na}_2\text{O} - \text{K}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O} - \text{HCl}$  с помощью термодинамического моделирования на ЭВМ выполнен наиболее полный анализ фазо-

вых соотношений в приложении к проблеме окологрудного кислотного метасоматизма гранитоидных пород.

При фациальном анализе важное значение приобретает выбор в качестве координат физико-химических диаграмм ведущих параметров процесса (факторов метасоматизма), от которых в первую очередь зависит смена одних метасоматических формаций другими. В этом отношении наиболее информативны диаграммы в координатах температуры, рН и активности (концентрации) компонентов раствора. Флюидное давление для большей части метасоматитов играет второстепенную роль, поскольку его изменение в пределах наиболее характерного для гидротермального минералообразования диапазона 0,5–2,0 кбар [96] принципиально не сказывается на условиях стабильности породообразующих минералов. Более принципиальное значение для разграничения ряда формаций приобретают такие параметры, как  $P_{CO_2}$  ( $X_{CO_2}$ ),  $f_{O_2}$ ,  $f_S(m\Sigma S)$  и др.

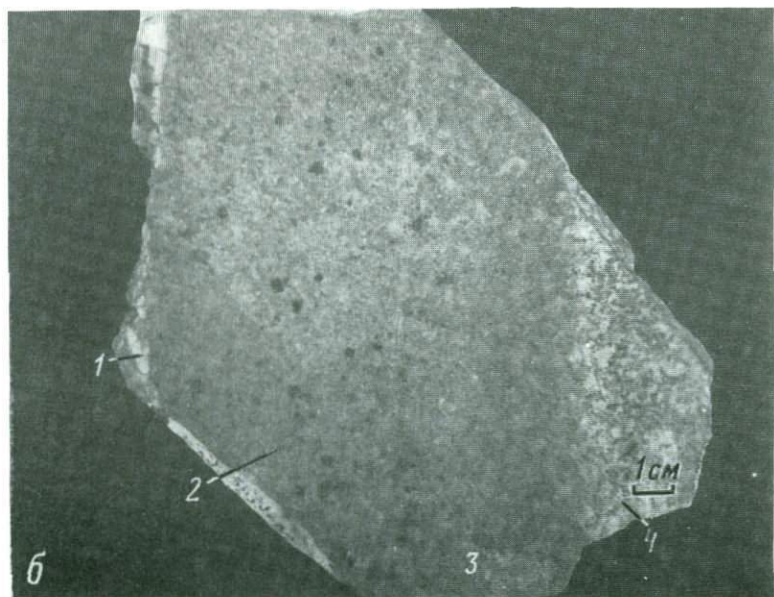
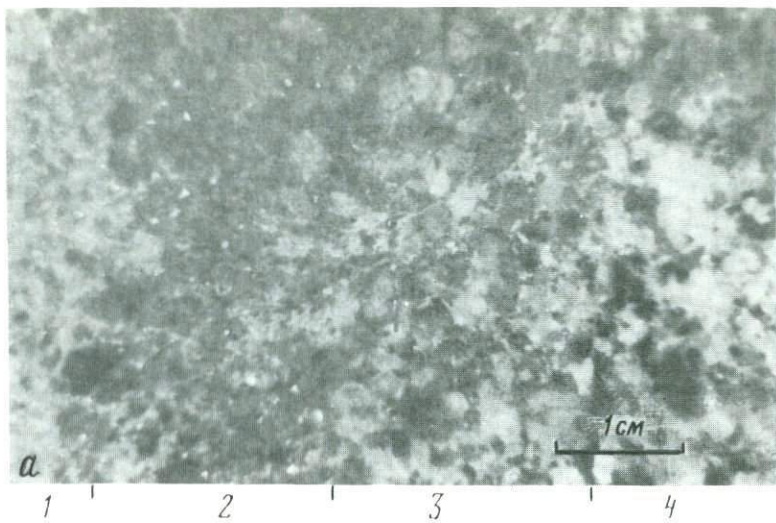
Во избежание повторений мы ограничимся этими общими соображениями, поскольку все установленные в работе количественные соотношения между конкретными метасоматическими формациями отражены на приведенных выше экспериментальных и расчетных диаграммах (см. рис. 13, 15, 28, 31, 41–46, 56, 62–67). В качестве одного из выразительных примеров обратим внимание на серию диаграмм, характеризующих граничные условия образования родственной группы средне-низкотемпературных кислотных метасоматитов по породам гранитоидного состава (см. рис. 42). Дополнительную информацию по влиянию изменения факторов метасоматизма на внутреннее строение метасоматических колонок могут дать предложенные нами диаграммы типа  $X$ – $\Phi M$  (см. рис. 79–81).

Анализ диаграмм показывает, что эмпирически сложившееся выделение метасоматических формаций не является случайным, а имеет под собой четкую физико-химическую основу. Расположение полей на диаграммах позволяет сделать заключение, что постепенные переходы и эволюционные взаимоотношения возможны только между теми формациями, поля которых граничат между собой. Например, правомерно предполагать, что аргиллизиты и березиты, березиты и гумбеиты, березиты и кварцсерицитовые метасоматиты могут встречаться совместно и сменять друг друга по мере изменения таких параметров, как температура, кислотность раствора, давление углекислоты.

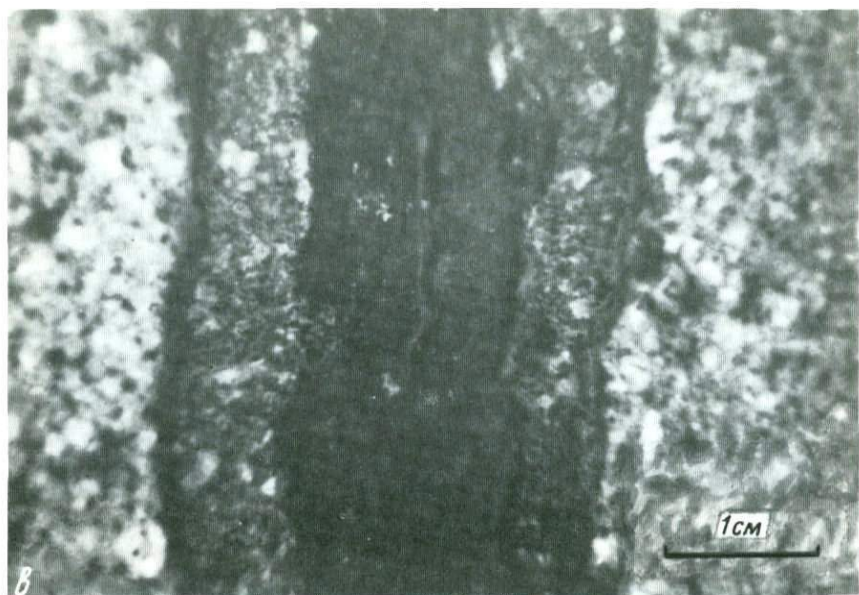
Состав исходных пород оказывает также существенное влияние на вид возникающих метасоматических колонок, отражаясь преимущественно на образовании фациальных разновидностей, но иногда может являться причиной смены формационных типов, например известковых и магниевых скарнов при контактовом взаимодействии алюмосиликатных пород соответственно с известняками и доломитами. Во всех случаях отчетливо выражено буферное влияние состава исходной породы на минеральные парагенезисы передовых зон колонок, полученных при воздействии растворов различного состава. В этом отношении показательно образование устойчивого парагенезиса  $Q + Ab + Ksp + Aam$  в передовых зонах колонок щелочного метасоматоза биотитового гранита независимо от того, был ли воздействующий раствор чисто натриевым (NaF),

смешанным ( $\text{NaF} + \text{KF}$ ) или даже чисто калиевым ( $\text{KF}$ ). Однако и в наиболее измененных тыловых зонах нередко проявляется влияние состава породы. Например, в широком диапазоне изменения  $m_{\text{NaCl}}/m_{\text{HCl}}$  в исходном растворе гранодиорит пропилитизируется (тыловая зона  $Q + Ab + Zo + Chl$ ), а лейкократовый гранит альбитизируется (тыловая зона  $Q + Ab$ ). При воздействии на гранит кислых хлоридных калиевых растворов тыловые зоны колонок обычно имеют двуминеральный состав:  $Q + Kl$ ,  $Q + Pri$ ,  $Q + Ms$ ,  $Q + Ksp$  (в зависимости от величины отношения  $m_{\text{KCl}}/m_{\text{HCl}}$  и температуры). В аналогичных условиях в тыловых зонах колонок, полученных по гранодиориту, наряду с указанными минералами присутствует хлорит (см. рис. 43). Классический геологический пример образования березитов по породам гранитоидного состава и листовитов по ультрабазитам [14] при воздействии одних и тех же растворов также получил однозначное экспериментальное подтверждение.

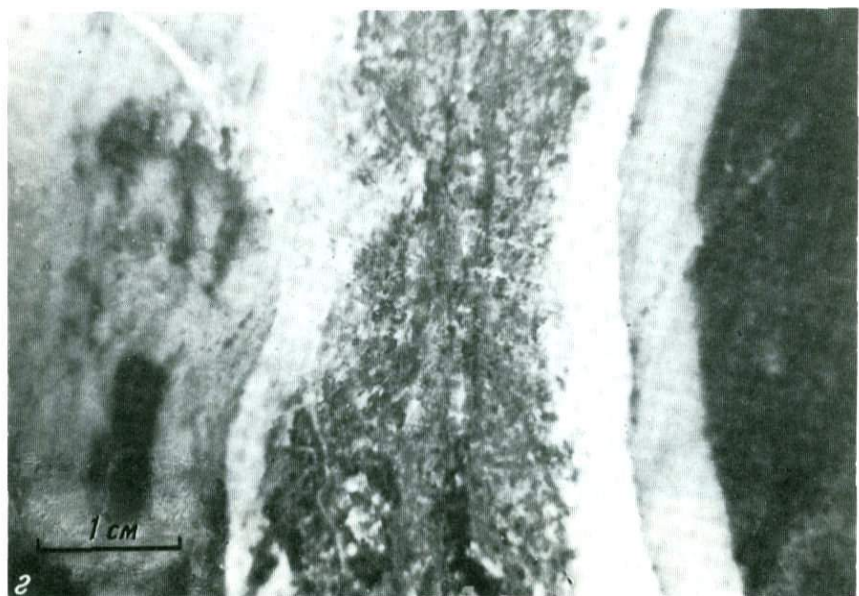
ФОТОГРАФИИ  
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ  
КОЛОНОК  
И ОБЪЯСНЕНИЯ К НИМ



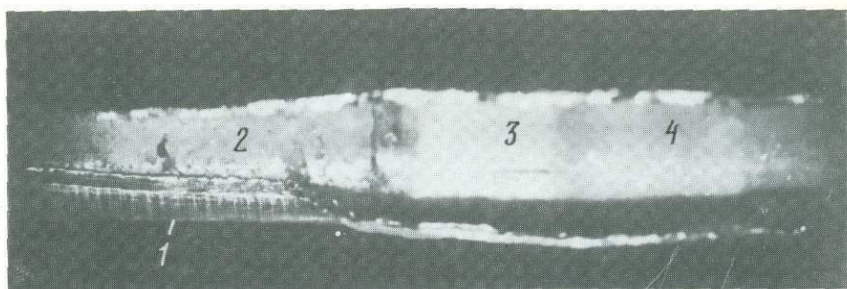
Фиг. 1



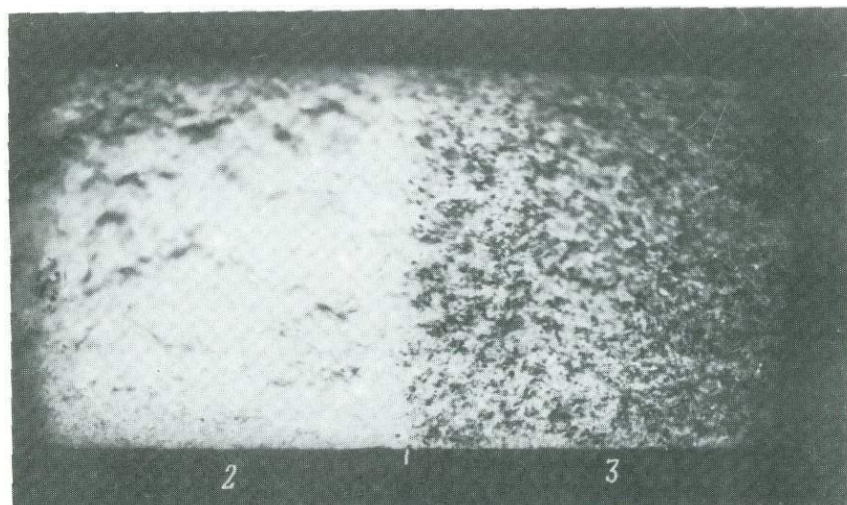
4 | 3 | 2 | 1 | 2 | 3 | 4



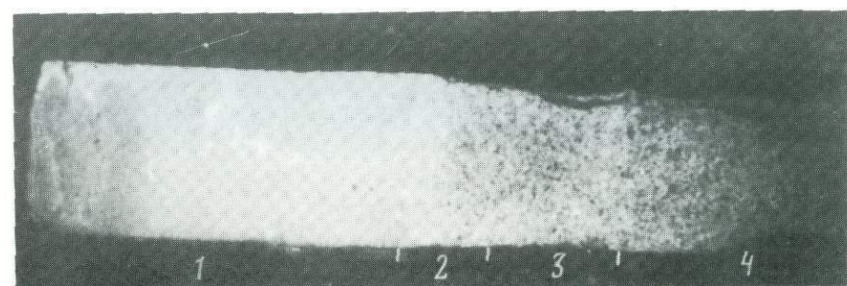
5 | 4 | 3 | 2 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5



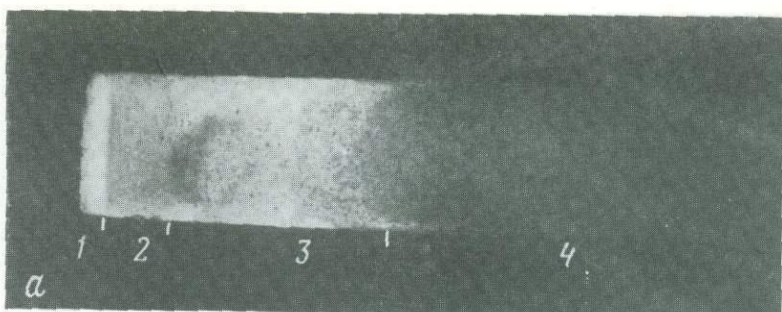
Фиг. 2



Фиг. 3



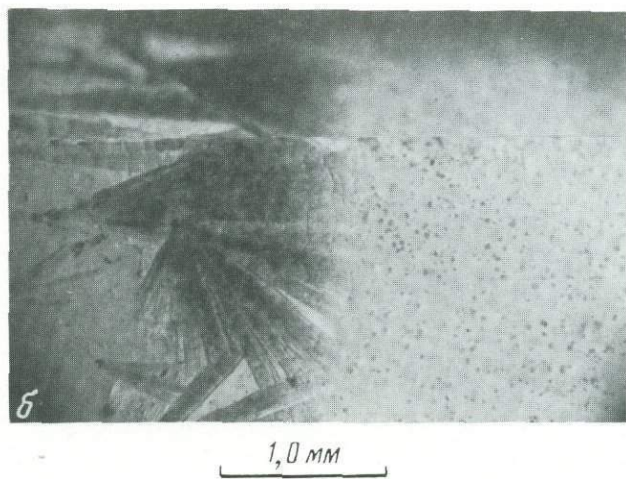
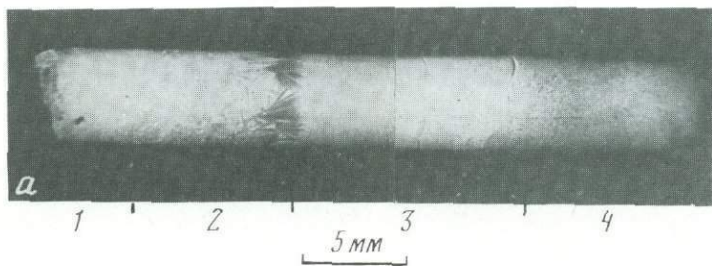
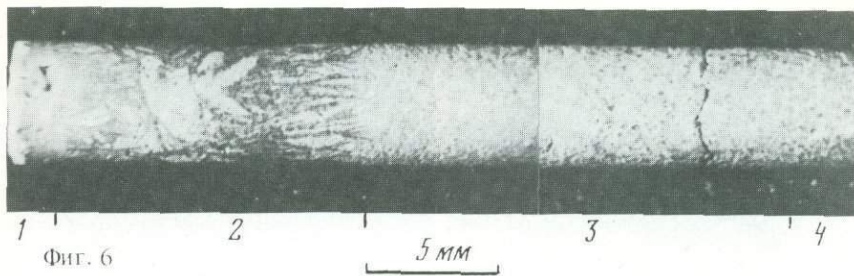
Фиг. 4



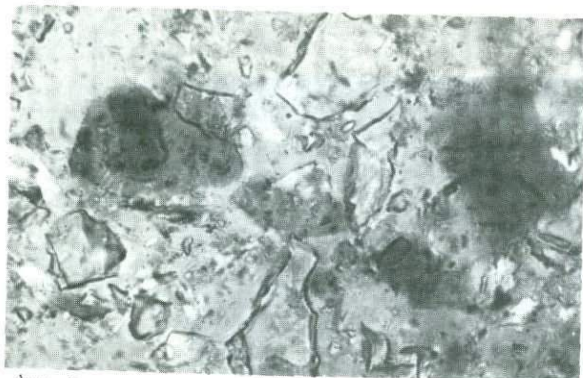
5 mm



Фиг. 5



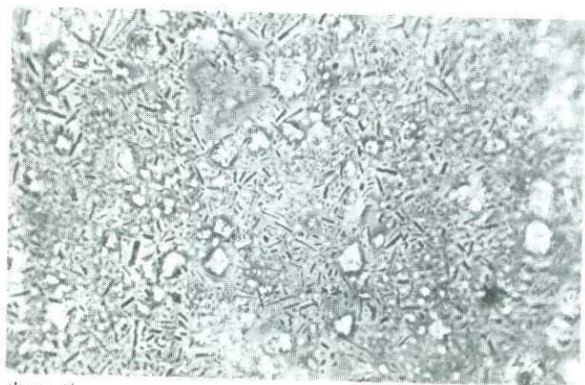
Фиг. 7



Фиг. 8



Фиг. 10

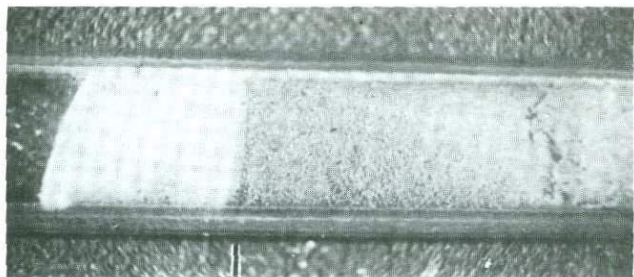


Фиг. 9



Фиг. 11

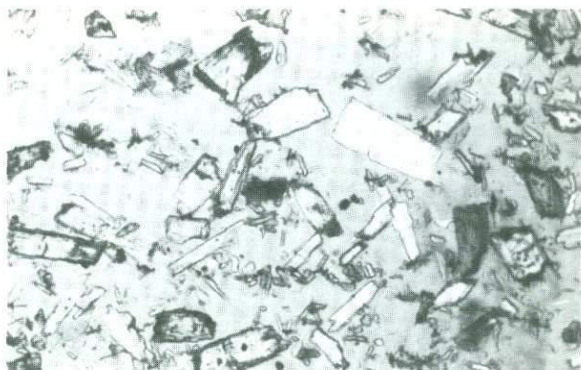
0,1 mm



Фиг. 12 1

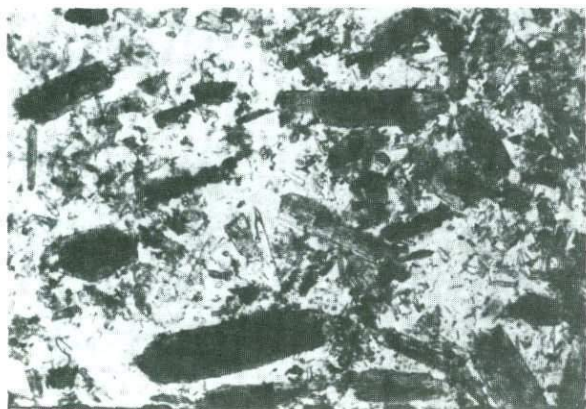
2

5 mm



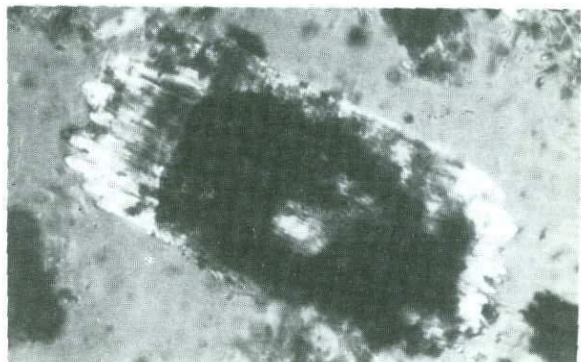
Фиг. 13

0,1 mm



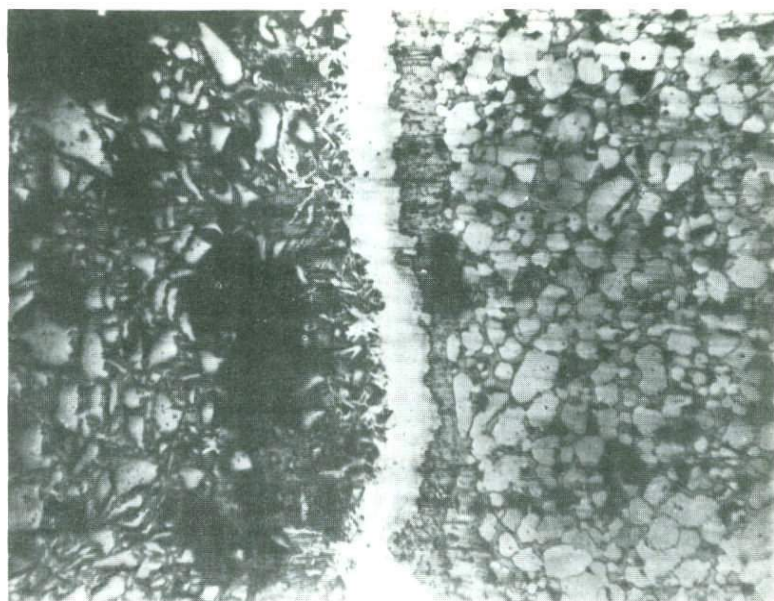
Фиг. 14

0,1 mm

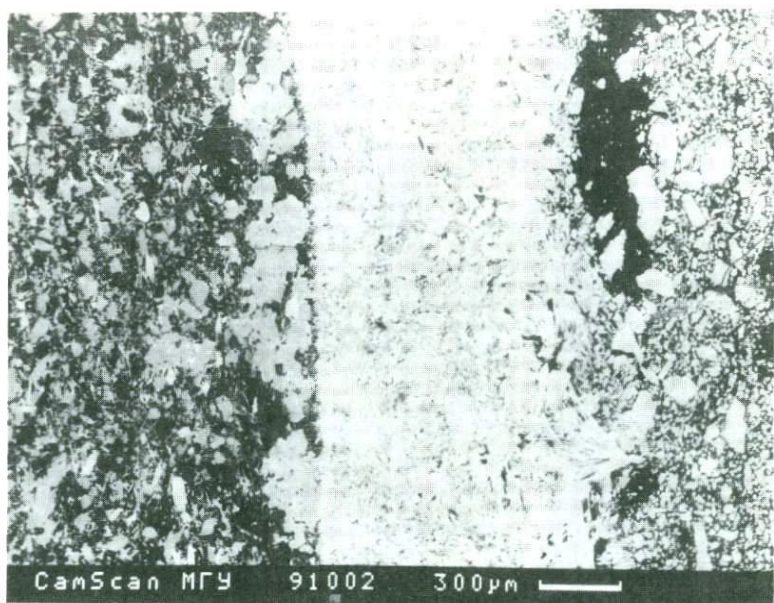


Фиг. 15

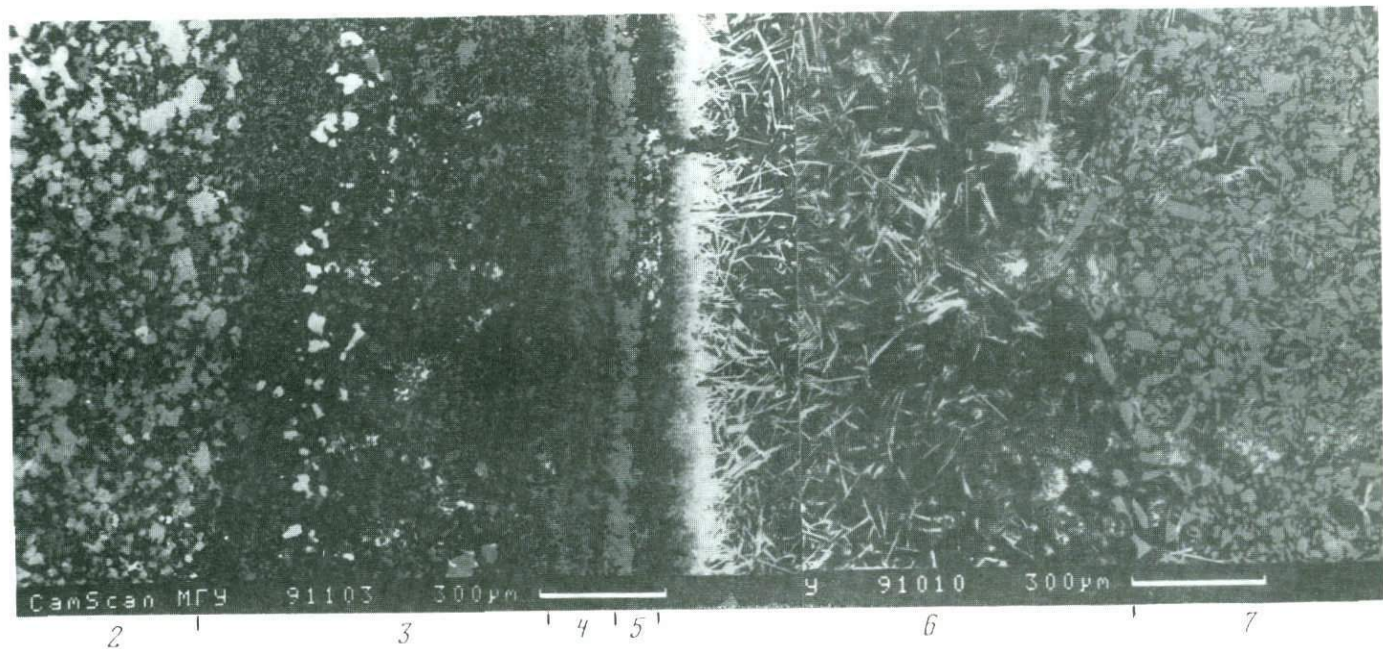
0,1 mm



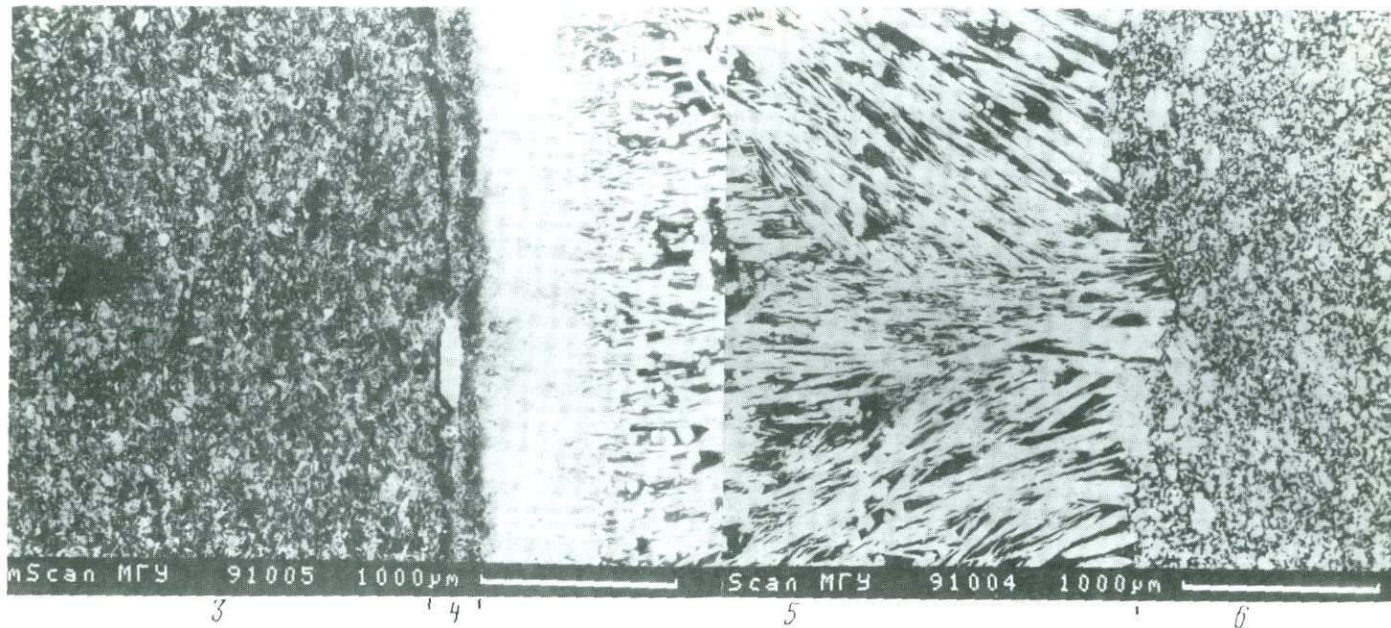
Фиг. 16  
1 2 3 4 5  
0,5 mm



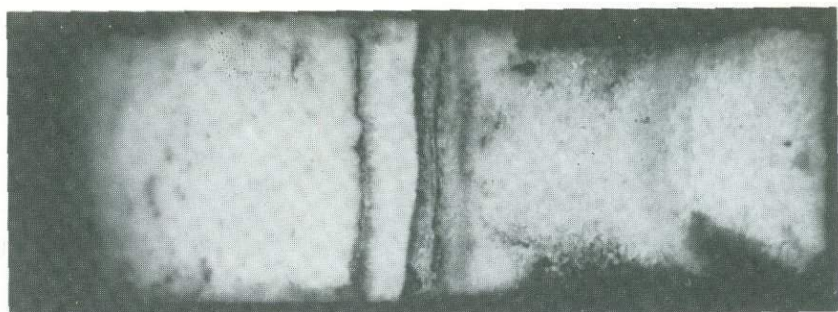
CamScan MГУ 91002 300 μm  
1 2 3 4 5  
Фиг. 17



Фиг. 18



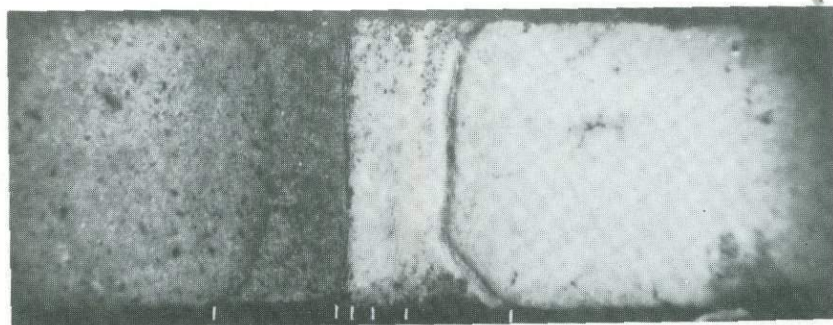
Фиг. 19



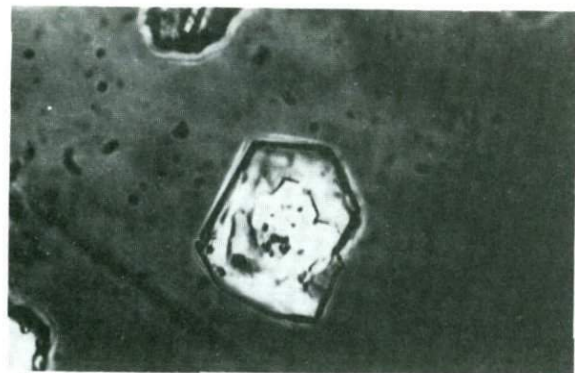
Фиг. 20 1 2 3 4 5 6  
1mm



Фиг. 21 3 4 5 6 7  
0,1mm



Фиг. 22 1 2 3 4 5 6 7  
1,0mm



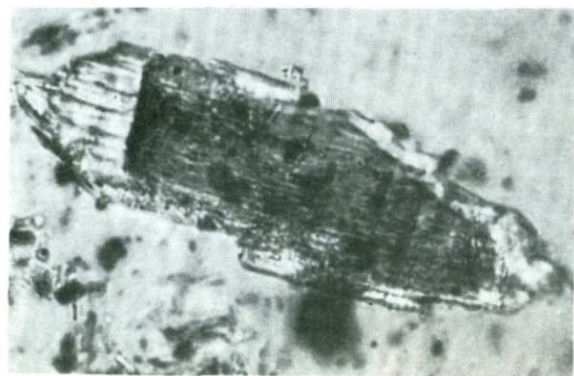
Фиг. 23

0,1 мм



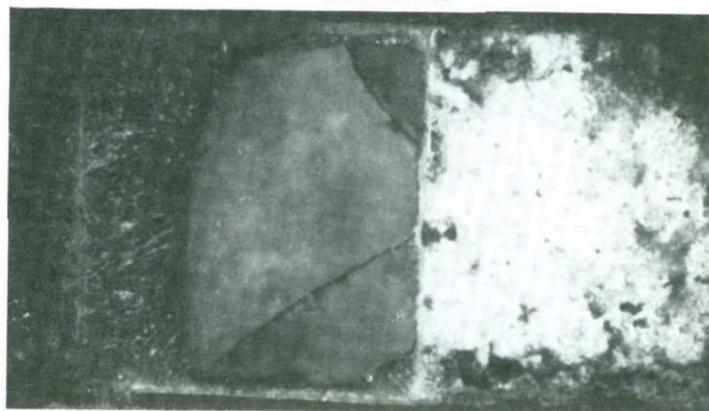
Фиг. 24

0,1 мм



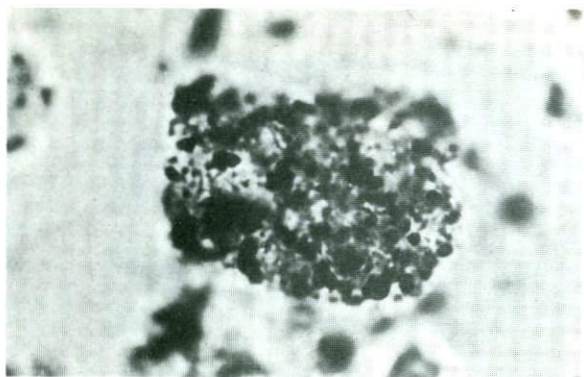
Фиг. 25

0,1 мм



Фиг. 26

5,0 мм



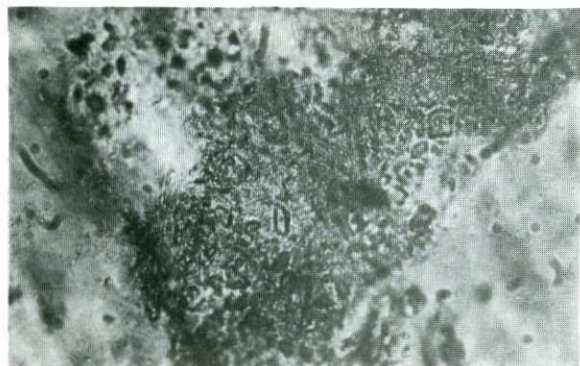
Фиг. 27

0,1 mm



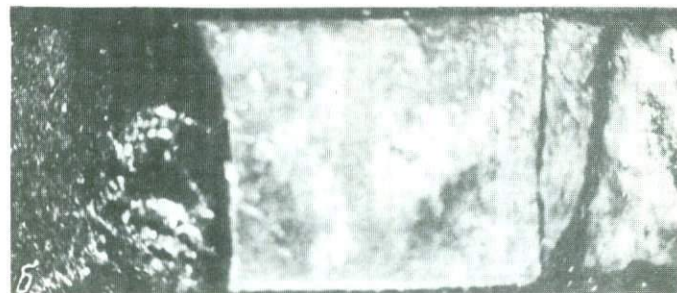
a

1 2 3 4 5  
1 mm



Фиг. 28

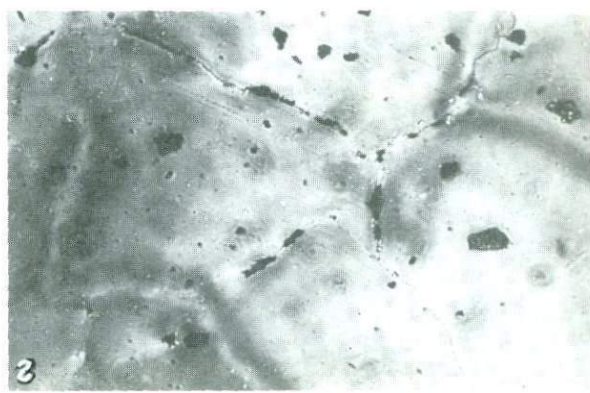
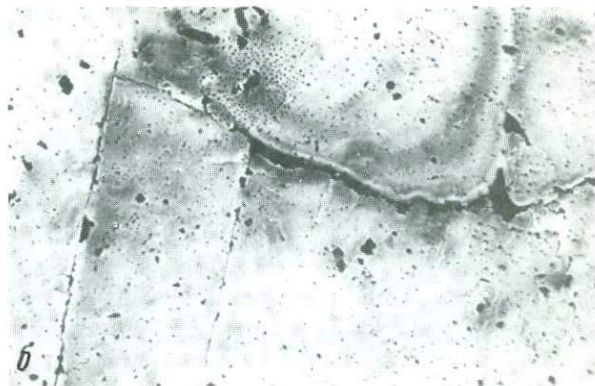
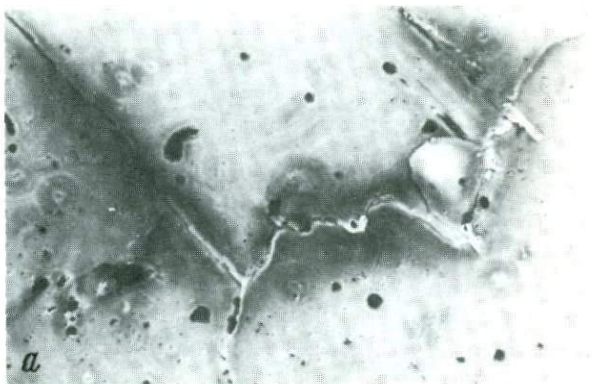
0,1 mm



b

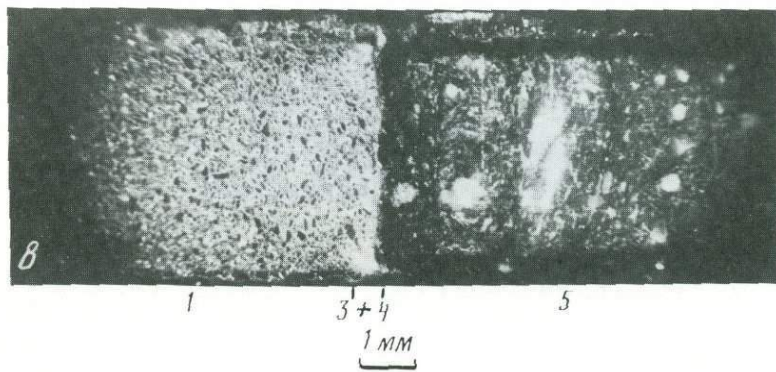
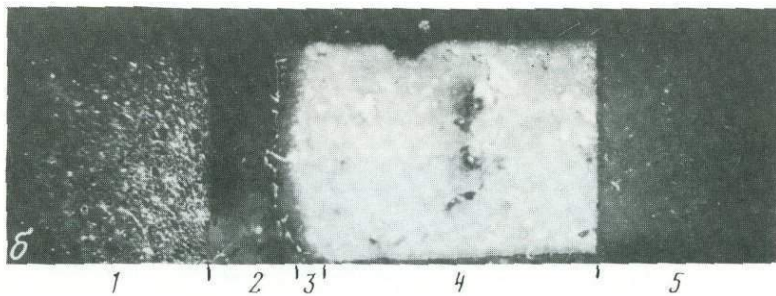
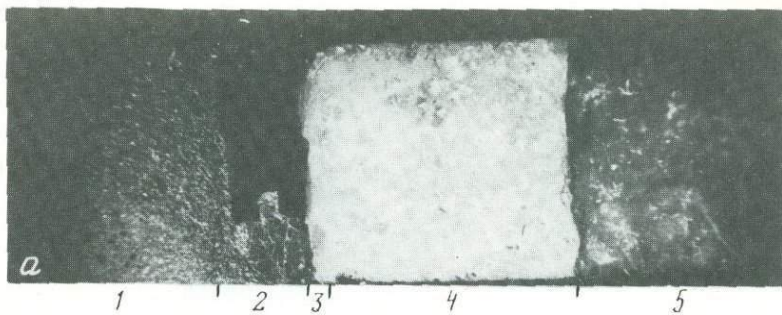
1 2 3 4 5  
1 mm

Фиг. 29

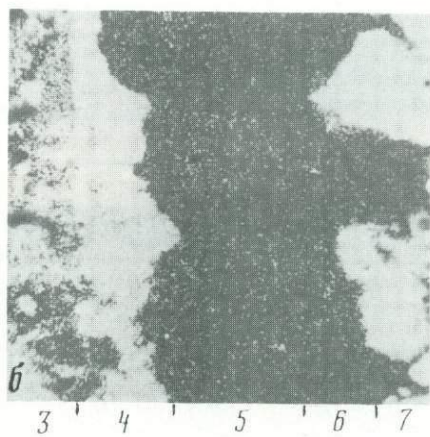
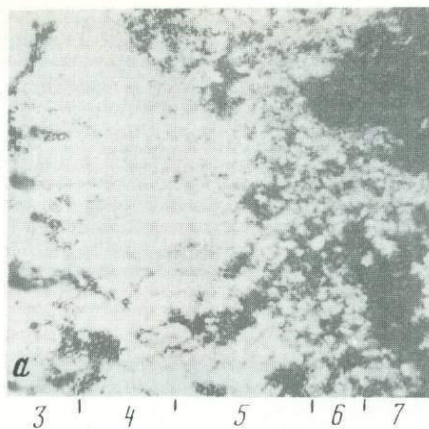


Фил. 31

0,1 mm



Фиг. 30



0,1 мм

Фиг. 32

Ф и г. 1. Примеры природной диффузионной метасоматической зональности

*a* – зональность грейзенов топазовой фации (Центральный Казахстан, Акчатау): 1 – кварц-топазовый грейзен, 2 – кварц-мусковитовый грейзен, 3 – мусковитизированный гранит, 4 – слабо измененный гранит; *б* – березитовая зональность (Средний Урал, Шарташ): 1 – кварц-карбонатная жила, 2 – березит ( $Q + Ser + Ank + Py$ ), 3 – березитизированный гранит-порфир, 4 – слабо измененный гранит-порфир; *в* – симметричная скарновая зональность в гранитах (Южный Урал, Магнитогорск): 1 – гранатовый прожилок, 2 – клинопироксен-гранатовый скарн, 3 – клинопироксен-плагиоклазовая околоскарновая порода, 4 – гранит; *г* – симметричная скарновая зональность в известняках (Северный Кавказ, Тырынауз): 1 – гранатовый прожилок, 2 – клинопироксеновый скарн, 3 – волластонитовый скарн, 4 – осветленный мраморизованный известняк, 5 – исходный темно-серый известняк

Ф и г. 2. Вскрытая платиновая пробирка с экспериментальной колонкой после опыта

1 – пробирка; 2 – кварц; 3 – контактовые биметасоматические зоны; 4 – брусит (оп. QV-4, контакт  $Q/Brc$ ,  $T = 600^\circ C$ ,  $P = 1,0$  кбар,  $H_2O$  (дист.),  $t = 168$  ч)

Ф и г. 3. Высокотемпературный кислотный метасоматоз: граница между зонами  $Q + Ms$  (2) и  $Q + Ab + Bi + Ms$  (3) в экспериментальной колонке андалузитовых вторичных кварцитов (оп. 232,  $T = 500^\circ C$ ,  $P = 1,0$  кбар, 0,1 *m* KCl + 0,1 *m* HCl, pH = 1,16/1,90,  $t = 686$  ч); фото под бинокуляром

Ф и г. 4. Общий вид колонки среднетемпературных кварц-пироксилитовых вторичных кварцитов по гранодиориту (оп. 509,  $T = 350^\circ C$ ,  $P = 1,0$  кбар, 0,3 *m* HCl + [Q], pH = 0,67/0,80,  $t = 334$  ч); фото под бинокуляром

1–4 – метасоматические зоны: 1 –  $Q + Prl + Am$ , 2 –  $Q + Prl + Ms + Am + (Pl)$ , 3 –  $Q + Pl + Ksp + Am + Ms + Chl$ , 4 –  $Q + Pl + Ksp + Bi + Am$  (гранодиорит)

Ф и г. 5. Экспериментальная колонка среднетемпературного кислотного метасоматоза латита (оп. Б-1,  $T = 400^\circ C$ ,  $P = 0,2$  кбар, 1,0 *m* KCl + 0,1 *m* HCl,  $t = 336$  ч)

*a* – общий вид колонки; фото под бинокуляром: 1 – мономинеральная мусковитовая зона, 2 – мономинеральная калишпатовая зона, 3 – зона  $Ksp + (Bi)$ , 4 – зона  $Ksp + Bi + (Pl)$ ; *б* – тыловая часть колонки: фото на РЭМ в отраженных электронах; 1 – мономинеральная мусковитовая зона, 2 – мономинеральная калишпатовая зона

Ф и г. 6. Экспериментальная колонка щелочного натриевого метасоматоза кварц-биотитовой смеси, полученная в результате воздействия раствора 0,2 *m* NaCl + 0,6 *m* Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (оп. 13/1,  $T = 500^\circ C$ ,  $P = 1,0$  кбар,  $t = 257$  ч); фото под бинокуляром

1–4 – метасоматические зоны: 1 –  $Aeg + Aam$ , 2 –  $Can + Aeg + Aam$ , 3 –  $Ab + Ksp + Aeg + Aam$ , 4 –  $Q + Ksp + Aam + Aeg + (Bi)$

Фиг. 7. Экспериментальная метасоматическая колонка щелочного натриевого метасоматоза кварц-биотитовой смеси, полученная в результате воздействия раствора  $0,6 \text{ m NaOH} + 0,3 \text{ m Na}_2\text{CO}_3$  (оп. 24/2,  $T = 500^\circ\text{C}$ ,  $P = 1,0$  кбар,  $t = 166$  ч); фото под бинокляром

*a* – общий вид колонки; *b* – резкая граница между канкринитовой (2) и полевошпатовой (3) метасоматическими зонами, крупные призматические кристаллы канкринита в зоне (2) с заключенным в промежутках между ними тонкозернистым агрегатом эгирина и щелочного амфибола, видны контакты с зонами (1) и (3); составы зон (1)–(4) см. фиг. 19

Фиг. 8. Исходная кварц-биотитовая смесь; фото в иммерсии с фазово-контрастным устройством

Фиг. 9. Тонкозернистый агрегат таблитчатых кристаллов *Ab*, *Ksp* и игольчатых кристаллов *Aeg*, *Aam* в зоне (3); фото в иммерсии с фазово-контрастным устройством (оп. 13/1)

Фиг. 10. Канкринитовая зона (2), видны крупные светлые призматические кристаллы канкринита и мелкие темные – эгирина и щелочного амфибола; фото в иммерсии с фазово-контрастным устройством (оп. 19/1)

Фиг. 11. Тыловая эгирин-амфиболовая зона (1), видны более светлые длинно-призматические кристаллы эгирина и более темные и мелкие – щелочного амфибола; фото в иммерсии с фазово-контрастным устройством (оп. 13/1)

Фиг. 12. Общий вид экспериментальной колонки щелочного натриевого метасоматоза куммингтонитовых сланцев (оп. 22/1,  $T = 500^\circ\text{C}$ ,  $P = 1,0$  кбар,  $0,2 \text{ m NaCl} + 0,6 \text{ m Na}_2\text{CO}_3 + 0,01 \text{ m H}_2\text{O}_2$ ,  $t = 136$  ч); фото под бинокляром  
*1, 2* – метасоматические зоны: *1* – *Aeg + Hm*, *2* – *Aam + Mt + (Cum)*

Фиг. 13. Начальная стадия замещения куммингтонита щелочным амфиболом с торцов зерен; фото в иммерсии при одном никеле

Фиг. 14. Полные псевдоморфозы щелочного амфибола с пылевидным магнетитом по кристаллам куммингтонита в тыловые части зоны (2); фото в иммерсии при одном никеле

Фиг. 15. Замещение кристаллов новообразованного щелочного амфибола эгирин при наступлении зоны (1) на зону (2); фото в иммерсии при одном никеле

Фиг. 16. Образование биметасоматической волластонитовой зоны при контактовом взаимодействии кальцита и кварца (оп. 1123/26,  $T = 600^\circ\text{C}$ ,  $P = 1,0$  кбар,  $1,0 \text{ m NaCl}$ ,  $t = 523$  ч); оптический микроскоп, полированный шлиф

*1* – исходный измельченный кварц; *2* – зона выноса с игольчатыми кристалликами волластонита; *3* – контактовая зона плотного волластонита; *4* – зона выноса со стороны кальцита; *5* – исходный порошок кальцита

Фиг. 17. Общий вид экспериментальной колонки, полученной в результате контактового взаимодействия гранодиорита и известняка (кальцитового мрамора) в оп. БМ-4 с раствором  $1,0 \text{ m NaCl} + 0,1 \text{ m NaOH}$  ( $T = 500^\circ\text{C}$ ,  $P = 1,0$  кбар,  $\text{pH} = 12,66/11,12$ ,  $t = 336$  ч); фото на РЭМ в отраженных электронах

*1–4* – биметасоматические зоны: *1* – *Pl + Aam + (Q, Am)*, *2* – *Pl + Aam + (Am)*, *3* – *Sod + Aam*, *4* – *Wo + (Ce)*; *5* – *Cc*

Фиг. 18. Экспериментальная колонка известковых биметасоматических скарнов (оп. 136/4,  $T = 600^\circ\text{C}$ ,  $P = 1,0$  кбар,  $1,0 \text{ m NaCl}$ ,  $\text{pH} = 5,9/5,4$ ,  $t = 671$  ч); фото на РЭМ в отраженных электронах

*1–6* – биметасоматические зоны: *1* – *Pl + Am* (за пределами снимка), *2* – *Pl + Cpx*, *3* – *Cpx + Pl + Pow*, *4* – *Cpx + Gr*, *5* – *Adr*, *6* – *Wo + Di*; *7* – *Cc*

Фиг. 19. Экспериментальная колонка с мощной экзоскарновой андрадит-волластонитовой зоной, полученная при контактовом взаимодействии гранодиорита

с известняком в оп. БМ-6 с раствором 0,9 *m* NaCl + 0,1 *m* HCl ( $T = 500^{\circ}\text{C}$ ,  $P = 1,0$  кбар,  $\text{pH} = 1,17/2,50$ ,  $t = 336$  ч); фото в отраженных электронах

3-5 - биметасоматические зоны: 3 - *Pl* + *Cpx*, 4 - *Cpx* + *Gr*, 5 - *Wo* + *Adr*; 6 - *Cc*

Фиг. 20. Биметасоматическая зональность, полученная в результате контактового взаимодействия кварца с доломитом (оп. 197/1,  $T = 600^{\circ}\text{C}$ ,  $P = 1,0$  кбар, 1,0 *m* NaCl,  $\text{pH} = 7,10/5,00$ ,  $t = 2512$  ч); фото под бинокуляром

1-6 - зоны: 1 - *Q*, 2 - *Wo*, 3 - *Di*, 4 - *Fo*, 5 - *Cc* + *Fo*, 6 - *Cc* + *Brc*

Фиг. 21. Распределение железа в приконтактных зонах кол. 132/12; фото на микронде в характеристических лучах Fe

3-7 - биметасоматические зоны, соответствующие рис. 77: 3 - *Pl* + *Cpx*, 4 - *Cpx*, 5 - *Fo*, 6 - *Fo* + *Mt*, 7 - *Cc* + *Fo*

Фиг. 22. Общий вид экспериментальной колонки биметасоматических Mg-скарнов, полученной при давлении  $P = 2,0$  кбар (оп. 141/6,  $T = 600^{\circ}\text{C}$ , 1,0 *m* NaCl,  $\text{pH} = 5,90/3,80$ ,  $t = 386$  ч); фото под бинокуляром

1-7 - зоны колонки: 1 - *Q* + *Pl* + *Am*, 2 - *Pl* + *Cpx*<sub>55</sub>, 3 - *Cpx*, 4 - *Plc*, 5 - *Fo*, 6 - *Cc* + *Fo* + *Mt*, 7 - *Cc* + *Brc*

Фиг. 23. Огранка мелких зерен при образовании альбита по калиевому полевому шпату в условиях щелочного натриевого метасоматоза (оп. 43/1,  $T = 500^{\circ}\text{C}$ ,  $P = 1,0$  кбар, 1,0 *m* NaF,  $t = 95$  ч); в центральной части кристалла виден сохранившийся *Ksp*, окруженный каймой *Ab*; фото в иммерсии при одном никеле

Фиг. 24. Зерно куммингтонита, замещенное по периферии щелочным амфиболом (оп. 22/1, зона (2),  $T = 500^{\circ}\text{C}$ ,  $P = 1,0$  кбар, 0,2 *m* NaCl + 0,6 *m* Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> + 0,06 *m* H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>,  $t = 136$  ч); фото в иммерсии при одном никеле

Фиг. 25. Развитие эгирина по щелочному амфиболу (оп. 22/1, зона (1)); фото в иммерсии при одном никеле

Фиг. 26. Замещение массивного кварца тонкопризматическим агрегатом волластонита с сохранением квадратного контура образца (оп. 003/2,  $T = 600^{\circ}\text{C}$ ,  $P = 1,0$  кбар, 1,0 *m* CaCl<sub>2</sub>,  $t = 717$  ч)

Фиг. 27. Полиминеральные псевдоморфозы *Q* + *Ser* + *Chl* + *Py* по зернам плагиоклаза в тыловых зонах березитовых колонок

Фиг. 28. Полиминеральный агрегат *Ab* + *Ksp* + *Aam* + *Aeg*, развивающийся по биотиту при щелочном натриевом метасоматозе гранита в передовой зоне колонки

Фиг. 29. Общий вид биметасоматических колонок, формирующихся в результате контактового взаимодействия кварца с бруситом в опытах продолжительностью 50 (а) и 356 ч (б) ( $T = 600^{\circ}\text{C}$ ,  $P = 1,0$  кбар, 10<sup>-3</sup> *m* HCl); фото под бинокуляром

1 - кварц; 2 - пустота; 3 - зона талька; 4 - зона форстерита; 5 - брусит

Фиг. 30. Общий вид биметасоматических колонок, формирующихся при контактовом взаимодействии кварца с бруситом в опытах с чистой H<sub>2</sub>O (а) и раствором 0,1 *m* NaOH (б) и 0,1 *m* HCl (в); фото под бинокуляром

1 - кварц; 2 - пустота; 3 - зона талька; 4 - зона форстерита; 5 - брусит

Фиг. 31. Тепловое разуплотнение новоукраинского гранита; микрофотополированных шлифов

а - исходный образец гранита; б, в - образцы после нагревания в автоклаве при  $P_{\text{H}_2\text{O}} = 1,0$  кбар и температуре 250 (б) и 500 °C (в); г - образец после нагревания до 500 °C в атмосферных условиях; выдержка при температуре опыта 20 ч

Фиг. 32. Распределение Si (а) и Ca (б) в биметасоматических зонах кол. 132/12, полученной в результате контактового взаимодействия гранодиорита с доломитом (см. рис. 77)

3-7 - зоны колонки: 3 - *Pl* + *Cpx*, 4 - *Cpx*, 5 - *Fo*, 6 - *Fo* + *Mt*, 7 - *Cc* + *Fo*; фото на микронде в характеристических лучах элементов

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Сформулируем главные принципиально новые результаты проведенных исследований.

1. Основной задачей работы являлось изучение фундаментальных проблем метасоматизма с помощью экспериментальных методов. Для этой цели была создана специальная аппаратура и комплексная методика, позволяющая исследовать процессы диффузионного и инфильтрационного транспорта с химическим взаимодействием в поровых растворах горных пород. Результаты прямого экспериментального моделирования доказали возможность воспроизведения практически любых метасоматитов и наглядно продемонстрировали, что каждому набору условий экспериментов (составу породы, раствора, величинам  $T$  и  $P$ ) отвечает своя метасоматическая колонка, характеризующаяся определенным минеральным и химическим составом, последовательностью зон, режимом подвижности компонентов.

Развитие нового направления — экспериментального исследования метасоматизма — открывает широкие возможности для получения необходимой геологам количественной информации о равновесных и динамических физико-химических параметрах метасоматических процессов.

2. С помощью экспериментального моделирования в сочетании с исследованием минеральных равновесий и термодинамическими расчетами впервые удалось охарактеризовать условия образования (по  $T$ ,  $P$ ,  $P_{CO_2}$ , составу и концентрации раствора,  $pH$ ,  $f_{O_2}$  и другим параметрам) всех главных типов околорудных метасоматических пород: грейзенов, кварц-полевошпатовых, кварц-турмалиновых метасоматитов, вторичных кварцитов, березитов, гумбеитов, кварц-серицитовых метасоматитов, аргиллизитов, пропилитов, щелочных альбититов, эгирин-рибекитовых апогранитов, щелочных натриевых метасоматитов докембрия, известковых и магнезиальных скарнов.

3. Исследованы общие закономерности метасоматической зональности. Установлено, что все главные особенности состава и строения высокотемпературных экспериментальных колонок хорошо согласуются с теорией метасоматической зональности Д.С. Коржинского. С понижением температуры наблюдаются признаки отклонения от локального равновесия. Разработана наиболее общая макрокинетическая модель метасоматичес-

кой зональности, включающая как кинетическое, так и локально-равновесное описание процесса. По этой модели получены численные решения для конкретного экспериментального случая контактового взаимодействия кварца с бруситом при  $T = 600^\circ\text{C}$ . Результаты численного моделирования адекватно описывают экспериментальные данные и демонстрируют высокую степень приближения экспериментальной зональности к локальному равновесию. На основе численного моделирования на ЭВМ получен важный общий вывод о том, что на ранних стадиях развития процесса и в более низкотемпературных условиях могут преобладать кинетические соотношения, однако с течением времени строение любой метасоматической колонки асимптотически приближается к локально-равновесному виду.

4. Впервые в гидротермальных условиях ( $T = 250\text{--}500^\circ\text{C}$ ,  $P = 1$  кбар) экспериментально определены скорости диффузии главных породообразующих компонентов ( $\text{KCl}$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{FeCl}_2$ ,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ) в поровых растворах горных пород. При  $250^\circ\text{C}$  значения коэффициентов диффузии в пересчете на свободный раствор составляют от  $1,4 \cdot 10^{-4}$   $\text{см}^2/\text{с}$  у  $\text{AlCl}_3$  до  $2,1 \cdot 10^{-4}$   $\text{см}^2/\text{с}$  у  $\text{KCl}$  и незначительно возрастают с температурой — до  $(2,0\text{--}5,0) \cdot 10^{-4}$   $\text{см}^2/\text{с}$  при  $500^\circ\text{C}$ . Таким образом, коэффициенты диффузии породообразующих компонентов различаются между собой не более чем в 1,5–2,5 раза и в наиболее реальном температурном диапазоне гидротермального минералообразования ( $250\text{--}500^\circ\text{C}$ ) все лежат в пределах  $(1,4\text{--}5,0) \cdot 10^{-4}$   $\text{см}^2/\text{с}$ .

5. Экспериментально обнаружено и исследовано неизвестное ранее явление сильного увеличения межзерновой проницаемости горных пород при нагревании. Причиной этого эффекта является образование связанной сети микротрещин по границам минеральных зерен в результате их анизотропного теплового расширения. В условиях равенства или близости литостатического и флюидного давления повышение температуры до  $500\text{--}600^\circ\text{C}$  вызывает увеличение проницаемости практически непроницаемых пород ( $\leq 10^{-5}$  мД) на 3–5 порядков, что достаточно для обеспечения инфильтрационного транспорта сквозь породу по межзерновым границам. Разработанная количественная модель позволяет рассчитывать тепловое разуплотнение любых пород при хорошем согласовании с экспериментом.

6. По экспериментальным и расчетным данным оценено соотношение скоростей распространения диффузионного и инфильтрационного метасоматоза в природе. Показано, что инфильтрационный метасоматоз может преобладать над диффузионным при проницаемости пород выше  $10^{-3}$  мД. Мощностные околотрещинные ореолы диффузионного метасоматоза при продолжительности процесса до 10 тыс. лет не может превышать нескольких метров. За это же время сплошной инфильтрационный метасоматоз может распространиться на несколько десятков метров, если проницаемость пород достигает  $10^{-2}$  мД и на сотни метров при проницаемости около 1 мД.

Автор надеется, что полученные результаты окажутся полезны геологам и будут способствовать дальнейшему прогрессу в области исследования метасоматизма.

## ЛИТЕРАТУРА

1. *Алехин Ю.В., Вакуленко А.Г., Лакштанов Л.З.* Фильтрационный эффект и его связи с конвективным и диффузионным массопереносом в пористых средах // *Динамические модели физической геохимии.* Новосибирск: Наука, 1982. С. 144–162.
2. *Анфилогов В.Н., Глюк Д.С., Труфанова Л.Г.* Фазовые отношения в системе гранит– $H_2O$ – $HF$  при давлении паров воды 1000 кг/см<sup>2</sup> // *Геохимия.* 1973. № 1. С. 44–48.
3. *Аранович Л.Я.* Фазовое соответствие в системе эгидот–гранат по экспериментальным данным // *Очерки физико-химической петрологии.* М.: Наука, 1976. Вып. 6. С. 14–33.
4. *Балашов В.Н.* О математическом описании одной модели метасоматической зональности с многокомпонентными минералами // *Докл. АН СССР.* 1985. Т. 280, № 3. С. 746–750.
5. *Балашов В.Н., Зарайский Г.П.* Экспериментальное и теоретическое исследование процесса разуплотнения горных пород при нагревании // *Очерки физико-химической петрологии.* М.: Наука, 1982. Вып. 10. С. 69–109.
6. *Балашов В.Н., Зарайский Г.П., Тихомирова В.Н., Постнова Л.Е.* Экспериментальное исследование диффузии породообразующих компонентов в поровых растворах при  $T = 250^\circ C$  и  $P = 100$  МПа // *Геохимия.* 1983. № 1. С. 30–42.
7. *Балашов В.Н., Коротаев М.Ю., Зарайский Г.П.* Стационарная фильтрация растворов системы  $H_2O$ – $NaCl$  в условиях гетерогенизации // *Там же.* 1988. № 11. С. 1602–1611.
8. *Балицкий В.С., Комова В.В.* О взаимодействии щелочных натриевых кремнеземсодержащих растворов с различными породами и минералами при высоких температурах и давлениях // *Докл. АН СССР.* 1968. Т. 179, № 6. С. 1444–1447.
9. *Барсуков В.Л., Клицкова А.П.* Экспериментальное моделирование постмагматических процессов изменения гранитов // *Геохимия.* 1969. № 4. С. 404–411.
10. *Белоножко А.Б., Шмулович К.И.* Исследование плотного флюида в микропорах методом молекулярной динамики // *Там же.* 1986. № 11. С. 1523–1534.
11. *Берч Ф., Шерер Дж., Спайсер Г.* Справочник для геологов по физическим константам. М.: Изд-во иностр. лит., 1949. 304 с.
12. *Беус А.А., Северов Э.А., Ситнин А.А., Субботин К.Д.* Альбитизированные и грейзенизированные граниты (апограниты). М.: Изд-во АН СССР, 1962. 196 с.
13. *Боголепов В.Г., Кузнецова (Гукова) В.Д., Гуляев А.П.* Грейзены Казахстана и критерии оценки их перспективности // *Критерии рудоносности метосоматитов.* Алма-Ата: КазИМС, 1972. С. 1. С. 220–255.
14. *Бородаевский Н.И., Бородаевская М.Б.* Березовское рудное поле. М.: НИГРИЗолото, 1947. 265 с.
15. *Витовтова В.М., Шмонов В.М.* Проницаемость горных пород при давлениях до 2000 кг/см<sup>2</sup> и температурах до 600 °C // *Докл. АН СССР.* 1982. Т. 266, № 5. С. 1244–1248.
16. *Волостных Г.Т.* Аргиллизация и оруденение. М.: Недра, 1972. 239 с.
17. *Воскресенская И.Е., Барсукова Н.А.* Синтез и свойства некоторых железистых и безжелезистых турмалинов // *Гидротермальный синтез кристаллов.* М.: Наука, 1968. С. 175–192.
18. *Глебовицкий В.А., Бушмин С.А.*

Послемигматитовый метасоматоз. Л.: Наука, 1983. 216 с.

19. *Говоров И.Н.* Термодинамика ионно-минеральных равновесий и минералогия гидротермальных месторождений. М.: Наука, 1977. 239 с.

20. *Голубев В.С.* Динамика геохимических процессов. М.: Недра, 1981. 208 с.

21. *Горская М.Г., Франк-Каменецкая О.В., Рождественская И.В., Франк-Каменецкий В.А.* Уточнение кристаллической структуры богатого алюминием альбита и некоторые вопросы кристаллохимии турмалинов // Кристаллография. 1982. Т. 27, № 1. С. 107–112.

22. *Грабежев А.И.* Метасоматизм, рудообразование и гранитный магматизм. М.: Наука, 1981. 292 с.

23. *Граменицкий Е.Н., Зиновьева Н.Г., Кононов О.В., Нестеров И.В.* Основные черты минералогии и зональности послескарновых продуктивных метасоматитов Тырныауза // Очерки физико-химической петрологии. М.: Наука, 1978. Вып. 7. С. 13–27.

24. *Демин Ю.И., Дмитриев В.И., Жариков В.А.* Математическая модель диффузионного метасоматоза с взаимодействием зон // Проблемы физико-химической петрологии. М.: Наука, 1979. Т. 2. С. 97–118.

25. *Добровольский Е.В.* Роль экспериментальных кинетических исследований при моделировании метасоматических процессов // Метасоматизм и рудообразование. М.: Наука, 1984. С. 320–329.

26. *Дорошенко Ю.П., Павлунь Н.И.* Физико-химические особенности генезиса месторождения Акчатау // Минерал. сб. 1981. № 35, вып. 2. С. 44–51.

27. *Евтехов В.Д., Зарайский Г.П., Балашов В.Н., Валеев О.К.* Зональность натриевых метасоматитов в железистых кварцитах Северного Криворожья // Очерки физико-химической петрологии. М.: Наука, 1988. Вып. 15. С. 17–37.

28. *Жариков В.А.* Кварцево-полевошпатовые метасоматиты в скарных месторождениях // Докл. АН СССР. 1961. Т. 138, № 3. С. 671–673.

29. *Жариков В.А.* Скарновые месторождения // Генезис эндогенных рудных месторождений. М.: Недра, 1968. С. 220–302.

30. *Жариков В.А.* Физико-химические исследования околорудного метасоматизма // Геохимия. 1982. № 12. С. 1754–1787.

31. *Жариков В.А., Зарайский Г.П.* Экспериментальные исследования метасоматизма: Состояние, перспективы // Геология руд. месторождений. 1973. № 4. С. 3–18.

32. *Жариков В.А., Омельяненко 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.

33. *Жариков В.А., Омельяненко Б.И.* Классификация метасоматитов // Метасоматизм и рудообразование. М.: Наука, 1978. С. 9–28.

34. *Жариков В.А., Шмонов В.М.* Экспериментальное моделирование иттильцитационных известковых экзокскаринов // Докл. АН СССР. 1987. Т. 295, № 1. С. 200–203.

35. *Жариков В.А., Шмулович К.И.* Высокотемпературные минеральные равновесия в системе  $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{CO}_2$  // Геохимия. 1969. № 1. С. 1039–1056.

36. *Жариков В.А., Аксют А.М., Зарайский Г.П.* Физико-химические условия скарнообразования // Условия образования рудных месторождений: Тр. VI симпози. МАГРМ, Тбилиси, 6–12 сент. 1982. М.: Наука, 1986. Т. 2. С. 560–582.

37. *Жариков В.А., Иванов И.П., Зарайский Г.П.* Экспериментальные исследования физико-химических условий метасоматизма // XXVII Междунар. геол. конгр. Доклады. М.: Наука, 1984. Т. 9: Петрология. С. 68–84.

38. *Жариков В.А., Иванов И.П., Фонарев В.И.* Минеральные равновесия в системе  $\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ . М.: Наука, 1972. 160 с.

39. *Жариков В.А., Эпельбаум М.Б., Зарайский Г.П., Симакин А.Г., Балашов В.Н.* Моделирование процессов тепло- и массопереноса на грейзеновом месторождении Акчатау // Очерки физико-химической петрологии. М.: Наука, 1988. Вып. 15. С. 38–69.

40. *Жданов В.В., Беляев Г.М., Блюман Б.А.* и др. Региональные метаморфотетасоматические формации. Л.: Недра, 1983. 280 с.

41. *Зарайский Г.П.* Экспериментальное моделирование диффузионной зональности при щелочном метасоматозе // Докл. АН СССР. 1969. Т. 184. № 6. С. 1409–1412.

42. *Зарайский Г.П.* Задачи экспери-

ментального моделирования метасоматической зональности // Кинетика и динамика геохимических процессов. М.: ВИМС, 1971. С. 117–196.

43. *Зарайский Г.П.* О дифференциальной подвижности компонентов при экспериментальном диффузионном метасоматозе // Проблемы физико-химической петрологии. М.: Наука, 1979. Т. 2. С. 118–145.

44. *Зарайский Г.П.* Влияние кислотности—щелочности растворов на миграцию компонентов в экспериментальных метасоматических колонках // Кислотно-основные свойства химических элементов, минералов, горных пород и природных растворов. М.: Наука, 1982. С. 158–173.

45. *Зарайский Г.П., Балашов В.Н.* О разуплотнении горных пород при нагревании // Докл. АН СССР. 1978. Т. 240, № 4. С. 926–929.

46. *Зарайский Г.П., Балашов В.Н.* Тепловое разуплотнение горных пород как фактор формирования гидротермальных месторождений // Геология руд. месторождений. 1981. № 6. С. 19–35.

47. *Зарайский Г.П., Балашов В.Н.* Горные породы как среда транспорта гидротермальных растворов // Геол. журн. 1983. № 2. С. 29–38.

48. *Зарайский Г.П., Балашов В.Н.* Механизмы транспорта гидротермальных растворов // Там же. С. 38–49.

49. *Зарайский Г.П., Балашов В.Н.* Тепловое разуплотнение горных пород и его роль в формировании гидротермальных рудных систем // Условия образования рудных месторождений: Тр. VI симпоз. МАГРМ, Тбилиси, 6–12 сент. 1982. М.: Наука, 1986. Т. 2. С. 694–700.

50. *Зарайский Г.П., Балашов В.Н.* Метасоматическая зональность: Теория, эксперимент, расчеты // Очерки физико-химической петрологии. М.: Наука, 1987. Вып. 14. С. 136–182.

51. *Зарайский Г.П., Балашов В.Н.* К структуре количественной генетической модели грейзенового месторождения // Геология руд. месторождений. 1988. № 6. С. 3–13.

52. *Зарайский Г.П., Зырянов В.Н.* Экспериментальное исследование щелочного метасоматоза гранитов // Фазовые равновесия и процессы минералообразования. М.: Наука, 1973. С. 119–156.

53. *Зарайский Г.П., Стояновская Ф.М.*

Экспериментальное изучение зональности и физико-химических условий образования биметасоматических скарнов // Метасоматизм и рудообразование. М.: Наука, 1984. С. 283–309.

54. *Зарайский Г.П., Шаповалов Ю.Б.* Экспериментальное исследование физико-химических условий березитизации // Докл. АН СССР. 1978. Т. 238, № 1. С. 207–210.

55. *Зарайский Г.П., Жариков В.А., Стояновская Ф.М.* Экспериментальное моделирование биметасоматической скарновой зональности // I Междунар. геохим. конгр. Доклады. М.: ВИНТИ, 1972. Т. 3, кн. 1: Метаморфизм и метасоматоз. С. 38–56.

56. *Зарайский Г.П., Кропачев В.Д., Семенов Ю.Н.* Гидротермальная инфильтрационная установка // Современная техника и методы экспериментальной минералогии. М.: Наука, 1985. С. 44–50.

57. *Зарайский Г.П., Рядчикова Е.В., Шаповалов Ю.Б.* Экспериментальное моделирование натриевого метасоматоза гранодиорита // Очерки физико-химической петрологии. М.: Наука, 1984. Вып. 12. С. 84–118.

58. *Зарайский Г.П., Шаповалов Ю.Б., Беляевская О.Н.* Экспериментальное исследование кислотного метасоматоза. М.: Наука, 1981. 218 с.

59. *Зарайский Г.П., Жариков В.А., Стояновская Ф.М., Балашов В.Н.* Экспериментальное исследование биметасоматического скарнообразования. М.: Наука, 1986. 232 с.

60. *Зарайский Г.П., Шаповалов Ю.В., Балашов В.Н., Стояновская Ф.М., Рядчикова Е.В., Мартынов К.В.* Экспериментальное исследование зональности и условий формирования рудноосных метасоматитов стадии кислотного выщелачивания // Эксперимент в решении актуальных задач геологии. М.: Наука, 1986. С. 250–278.

61. *Иванов И.П.* Эксперименты по гидротермальному метаморфизму слюдяных сланцев в динамических условиях // Тр. VI совещ. по экспериментальной и технической минералогии и петрографии. М.: Изд-во АН СССР, 1962. С. 53–60.

62. *Иванов И.П.* Экспериментальное воспроизведение зональности при гидротермальном метаморфизме амфиболовых сланцев // Изв. АН СССР. Сер. геол. 1968. № 2. С. 134–138.

63. *Иванов И.П.* Проблемы экспериментального изучения минеральных

- равновесий метаморфических и метасоматических процессов. М.: ФИХФ АН СССР, 1970. 248 с.
64. *Иванов И.П.* Фациальный анализ колоридных изменений. М.: Наука, 1984. 174 с.
65. *Казанский В.И., Омеляненко Б.И., Прохоров К.В.* О вертикальной зональности ураноносных натриевых метасоматитов // *Метасоматизм и рудообразование*. М.: Наука, 1974. С. 92–100.
66. *Казыцын Ю.В.* Метасоматизм в земной коре. Л.: Недра, 1979. 208 с.
67. *Казыцын Ю.В., Чернорук С.Г., Нечипоренко Г.О., Дубик О.Ю.* Диффузионная метасоматическая колонка аргиллизации // *Докл. АН СССР*. 1967. Т. 173, № 1. С. 181–184.
68. *Калинин Д.В.* Экспериментальные исследования физико-химических условий скарирования. Новосибирск: Наука, 1969. 112 с.
69. *Ковалев Г.Н.* О диффузии по границам зерен в горной породе в присутствии воды // *Докл. АН СССР*. 1971. Т. 197, № 6. С. 1410–1412.
70. *Коваленко В.И., Ковалев П.И., Пополитов Э.И.* и др. Генетические типы апогранитов, их зональность, условия формирования и связь с ними редкоземельной минерализации // *Проблемы метасоматизма*. М.: ВСЕГЕИ, 1969. С. 218–228.
71. *Коваль П.В.* Петрология и геохимия альбитизированных гранитов. Новосибирск: Наука, 1975. 258 с.
72. *Коржинский Д.С.* Подвижность и инертность компонентов при метасоматозе // *Изв. АН СССР. Отд. мат. и естеств. наук*. 1936. № 1. С. 35–59.
73. *Коржинский Д.С.* Контактные реакционно-метасоматические месторождения // *Докл. АН СССР*. 1941. Т. 33, № 2. С. 143–145.
74. *Коржинский Д.С.* Петрология Турьинских скарновых месторождений меди. М.: Изд-во АН СССР, 1948. 148 с. (Тр. ИГН; Вып. 68).
75. *Коржинский Д.С.* Вывод уравнения инфильтрационной метасоматической зональности // *Докл. АН СССР*. 1951. Т. 77, № 2. С. 305–308.
76. *Коржинский Д.С.* Вывод уравнения простой диффузионной метасоматической зональности // *Там же*. 1952. Т. 84, № 4. С. 761–764.
77. *Коржинский Д.С.* Очерк метасоматических процессов // *Основные проблемы в учении о магматогенных рудных месторождениях*. 2-е изд. М.: Изд-во АН СССР, 1955. С. 335–456.
78. *Коржинский Д.С.* Теоретические основы анализа парагенезисов минералов. М.: Наука, 1973. 288 с.
79. *Коржинский Д.С.* Условно-стационарные системы // *Зап. ВМО*. 1979. Ч. 108, вып. 5. С. 522–523.
80. *Коржинский Д.С.* Теория метасоматической зональности. 2-е изд. М.: Наука, 1982. 104 с.
81. *Коржинский М.А.* Диоксид-волластонитовое равновесие в хлоридном надкритическом флюиде // *Геохимия*. 1985. № 10. С. 1430–1440.
82. *Коржинский М.А.* Растворимость корунда и возможные формы нахождения алюминия в солянокислом растворе // *Там же*. 1987. № 4. С. 580–585.
83. *Кудрин В.С.* Редкометалльные щелочные кварц-альбит-микроклиновые метасоматиты (квальмиты) зон регионального метаморфизма // *Метасоматизм и оруденение*. М.: Наука, 1978. С. 183–194.
84. *Куршакова Л.Д.* Физико-химические условия образования скарновоборосиликатных месторождений. М.: Наука, 1976. 276 с.
85. *Кушев В.Г.* Щелочные метасоматиты докембрия. Л.: Недра, 1972. 190 с.
86. *Лапухов А.С.* О диффузионном переносе вещества в трещинных полях и сквозь межзерновое пространство водонасыщенных горных пород // *Геология и геофизика*. 1966. № 12. С. 56–64.
87. *Лебедева М.И., Зарайский Г.П., Балаиов В.Н.* Применение метода малого параметра для исследования модели диффузионного метасоматоза в случае обратимых реакций // *Геохимия*. 1987. № 3. С. 459–464.
88. *Летников Ф.А., Медведев В.Я., Иванова Л.А.* Взаимодействие гранитного расплава с карбонатами и силикатами. Новосибирск: Наука, 1978. 152 с.
89. *Лихойдов Г.Г.* Термодинамические свойства синтетического эгирина // *Минерал. журн.* 1984. № 2. С. 35–42.
90. *Макарова Т.И., Сидоров Ю.И., Наумов В.Б.* Условия образования железистых минералов в урановых щелочных метасоматитах // *Геохимия*. 1984. № 1. С. 70–82.
91. *Маракушев А.А.* Петрология метаморфических горных пород. М.: Изд-во МГУ, 1973. 321 с.

92. Мейер Ч., Хемли Дж. Околорудные изменения вмещающих пород // Геохимия гидротермальных рудных месторождений. М.: Мир, 1970. С. 148–210.
93. Мусаев А.М., Хамрабаев И.Х. Результаты экспериментального моделирования процесса турмалинизации гранитоидных пород // Проблемы метасоматизма. Л.: ВСЕГЕИ, 1969. С. 290–294.
94. Наковник Н.И. Вторичные кварциты СССР и связанные с ними месторождения полезных ископаемых. 2-е изд. М.: Недра, 1968. 335 с.
95. Наковник Н.И. Об основах теории рудообразования // Зап. ВМО. 1973. Ч. 102, вып. 4. С. 481–485.
96. Наумов В.Б., Наумов Г.Б. Минералообразующие флюиды и физико-химические закономерности их эволюции // Геохимия. 1980. № 10. С. 1450–1460.
97. Наумов Г.Б., Рыженко Б.М., Ходаковский И.Л. Справочник термодинамических величин. М.: Атомиздат, 1971. 239 с.
98. Овчинников Л.Н., Максенов В.Г. Экспериментальное изучение контактовых процессов // Экспериментальные исследования в области глубинных процессов. М.: Изд-во АН СССР, 1962. С. 34–42.
99. Ольшанский Я.И., Брусловский С.А. Простые лабораторные опыты, демонстрирующие явления инфильтрационной метасоматической зональности // Изв. АН СССР. Сер. геол. 1958. № 10. С. 102–103.
100. Омеляненко Б.И. Околорудные гидротермальные изменения пород. М.: Недра, 1978. 216 с.
101. Омеляненко Б.И., Лисицина Г.А., Наумов С.С. О формационной самостоятельности низкотемпературных натровых метасоматитов (эйситов) // Метасоматизм и рудообразование. М.: Наука, 1974. С. 160–171.
102. Остапенко Г.Т., Горогоцкая Л.И., Степченко С.Б., Тимошкова Л.П., Шарик О.П., Геворкян С.В. О природе х-андалузита // Минерал. журн. 1982. Т. 4, № 2. С. 3–13.
103. Перцев Н.Н. Высокотемпературный метаморфизм и метасоматизм карбонатных пород. М.: Наука, 1977. 256 с.
104. Плюснина Л.П. Экспериментальное исследование метаморфизма базитов. М.: Наука, 1983. 160 с.
105. Плющев Е.В., Ушаков О.П., Шатов В.В., Беляев Г.М. Методика изучения гидротермально-метасоматических образований. Л.: Недра, 1981. 264 с.
106. Подлесский К.В. Скарны и околорудные метасоматиты железорудных месторождений Урала и Кавказа. М.: Наука, 1979. 204 с.
107. Пожарицкая Л.К., Самойлов В.С. Петрология, минералогия и геохимия карбонатитов Восточной Сибири. М.: Наука, 1972. 264 с.
108. Поспелов Г.Л. Парадоксы, геолого-физическая сущность и механизмы метасоматоза. Новосибирск: Наука, 1973. 356 с.
109. Пуртов В.К., Ятлук Г.М. Геохимия петрогенных элементов в скарно-образующих растворах. М.: Наука, 1987. 110 с.
110. Пэк А.А. О динамике ювенильных растворов. М.: Наука, 1968. 148 с.
111. Рафальский Р.П. К проблеме кислотности гидротермальных растворов // Геохимия. 1987. № 3. С. 402–415.
112. Рафальский Р.П., Присягина Н.И., Алексеев В.А. и др. Экспериментальное изучение взаимодействия амфиболита с водными растворами при 250 °С // Там же. 1986. № 11. С. 1570–1587.
113. Ребиндер П.А., Шукун Е.Д. Поверхностные явления в твердых телах в процессах их деформаций и разрушения // Успехи физ. наук. 1972. Т. 108, вып. 1. С. 3–42.
114. Редькин А.Ф. Экспериментальное и термодинамическое изучение реакций, контролирующих условия образования околорудных безрезитов: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. М., 1983. 28 с.
115. Робиксон Р., Стокс Р. Растворы электролитов. М.: Изд-во иностр. лит., 1963. 646 с.
116. Роз А.У., Берг Д.М. Гидротермальные изменения пород // Геохимия гидротермальных рудных месторождений. М.: Мир, 1982. С. 148–199.
117. Рундквист Д.В. О влиянии распределения температур горных пород на процессы метасоматического гидротермального минералообразования // Зап. ВМО. 1966. Ч. 95, вып. 5. С. 509–525.
118. Рундквист Д.В., Денисенко В.К., Павлова И.Г. Грейзеновые месторождения. М.: Недра, 1971. 328 с.
119. Русинов В.Л. Геологические и физико-химические закономерности пропилитизации. М.: Наука, 1972. 204 с.
120. Рябчиков И.Д. Термодинамика флюидной фазы гранитоидных магм. М.: Наука, 1975. 232 с.
121. Рядчикова Е.В., Зарайский Г.П.

- Экспериментальная метасоматическая колонка турмалинизации // Очерки физико-химической петрологии. М.: Наука, 1988. Вып. 15. С. 143–148.
122. *Сазонов В.Н.* Березит-лиственитовая формация и сопутствующее ей оруденение. Свердловск: УНЦ АН СССР, 1984. 208 с.
123. *Самойлович Л.А.* Зависимость между давлением, температурой и плотностью водно-солевых растворов. М.: ВНИИСИМС, 1969. 47 с.
124. *Скиннер Б.Дж.* Тепловое расширение // Справочник физических констант горных пород. М.: Мир, 1969. С. 79–98.
125. *Смирнов В.И.* Геология полезных ископаемых. 4-е изд. М.: Недра, 1982. 670 с.
126. *Соболева Ю.Б., Зарайский Г.П., Шаповалов Ю.Б.* Экспериментальное моделирование диффузионной зональности топазовых грейзенов // Очерки физико-химической петрологии. М.: Наука, 1988. Вып. 15. С. 148–160.
127. *Соколов П.Б., Горская М.Г., Гордиенко В.В.* и др. Оленит  $\text{Na}_{1-x}\text{Al}_3\text{Al}_6\text{B}_3\text{Si}_6\text{O}_{27}(\text{O}, \text{OH})_4$  — новый высокоглиноземистый минерал группы турмалинов // Зап. ВМО. 1986. Ч. 115. вып. 1. С. 119–123.
128. *Сорокин В.И. Дадзе Т.П.* Растворимость аморфного  $\text{SiO}_2$  в воде и водных растворах  $\text{HCl}$  и  $\text{HNO}_3$  при температурах 100–400 °С и давлении 101,3 МПа // Докл. АН СССР. 1980. Т. 254, № 3. С. 735–739.
129. *Старостин В.И.* Структурно-петрофизический анализ эндогенных рудных полей. М.: Недра, 1979. 240 с.
130. *Сыромятников Ф.В., Воробьев И.М.* Опыт экспериментального моделирования процесса образования известковых скарнов // Докл. АН СССР. 1969. I. 84, № 3. С. 690–693.
131. *Такеноучи С., Кеннеди Дж.К.* Растворимость углекислоты в растворах  $\text{H}_2\text{O}$ – $\text{NaCl}$  при высоких температурах и давлениях // Термодинамика постмагматических процессов. М.: Мир, 1968. С. 137–149.
132. *Тугаринов А.И., Наумов В.Б., Чжань Ень.* Экспериментальное воспроизведение щелочно-карбонатного метасоматоза // Геохимия. 1963. № 6. С. 570–580.
133. *Файф У., Прайс Н., Томпсон А.* Флюиды в земной коре. М.: Мир, 1981. 438 с.
134. *Фонарев В.И.* Минеральные равновесия железистых формаций докембрия. М.: Наука, 1987. 296 с.
135. *Хитаров Н.И., Лебедев Е.Б., Лебедева Р.В.* Экспериментальные данные по характеристике образования скарнов, содержащих волластонит // Экспериментальные исследования в области глубинных процессов. М.: Изд-во АН СССР, 1962. С. 43–54.
136. *Царовский И.Д., Шпигун А.А.* Искусственная нефелинизация альбита и возможные петрогенетические выводы // Геохимия. 1970. № 12. С. 1411–1422.
137. *Чеквадзе В.Б.* Околорудные метасоматиты колчеданно-полиметаллических месторождений и их поисковое значение. М.: Недра, 1981. 240 с.
138. *Шабьинин Л.И.* Формация магнетитовых скарнов. М.: Наука, 1973. 214 с.
139. *Шаповалов Ю.Б.* Минеральные равновесия в системе  $\text{K}_2\text{O}$ – $\text{Al}_2\text{O}_3$ – $\text{SiO}_2$ – $\text{H}_2\text{O}$ – $\text{HF}$  при  $T = 300$ – $600$  °С и  $P = 1000$  бар // Очерки физико-химической петрологии. М.: Наука, 1988. Вып. 15. С. 160–167.
140. *Шаповалов Ю.Б., Зарайский Г.П.* Экспериментальное исследование диффузионной метасоматической зональности при кислотном выщелачивании гранитов // Метасоматизм и рудообразование. М.: Наука, 1974. С. 314–329.
141. *Шаповалов Ю.Б., Зарайский Г.П.* Экспериментальное моделирование средне-низкотемпературных метасоматитов кислотного выщелачивания гранитоидных пород // Метасоматизм и рудообразование. М.: Наука, 1978. С. 129–138.
142. *Шарапов В.Н., Голубев В.С., Рыбалкина Р.Д.* Экспериментальное изучение элементов динамики формирования биметасоматических и диффузионных известковых скарнов // Тр. ИГГ СО АН СССР. 1973. Вып. 35. С. 115–133.
143. *Шмулович К.И.* Двуокись углерода в высокотемпературных процессах минералообразования. М.: Наука, 1988. 184 с.
144. *Шмулович К.И., Шмонов В.М., Мазур В.А., Калинин А.Г.* Соотношение  $P$ – $V$ – $T$  и активность–концентрация в системе  $\text{H}_2\text{O}$ – $\text{CO}_2$  (гомогенные растворы) // Геохимия. 1980. № 12. С. 1807–1824.
145. *Щерба Г.Н.* Грейзеновые месторождения // Генезис эндогенных рудных месторождений. М.: Недра, 1968. С. 378–400.
146. *Щербань И.П.* Условия образования низкотемпературных околоруд-

ных метасоматитов. Новосибирск: Наука, 1975. 162 с.

147. *Шур А.С., Елькина Н.Т.* Некоторые особенности формирования ультра- и микропор в горных породах и минералах при гидротермальном метасоматозе // Геология и геофизика. 1967. № 7. С. 15–24.

148. *Этельбаум М.Б.* Силикатные расплавы с летучими компонентами. М.: Наука, 1980. 256 с.

149. *Abdel-Gawad, Bulau J., Tittmann B.* Quantitative characterization of microcracks at elevated pressure // J. Geophys. Res. B. 1987. Vol. 92, N 12. P. 12911–12916.

150. *Ames L.L. (Jr.)*. The metasomatic replacement of limestones by alkaline, fluoride-bearing solutions // Econ. Geol. 1961. Vol. 56, N 4. P. 730–739.

151. *Anderson G.M., Burnham C.W.* Reactions of quartz and corundum with aqueous chloride and hydroxide solutions at high temperatures and pressures // Amer. J. Sci. 1967. Vol. 265. P. 12–27.

152. *Anderson G.M., Burnham C.W.* Feldspar solubility and the transport of aluminum under metamorphic conditions // Amer. J. Sci. A. 1983. Vol. 238. P. 283–297.

153. *Applin K.R.* The diffusion of dissolved silica in dilute aqueous solution // Geochim. et cosmochim. acta. 1987. Vol. 51, N 8. P. 2147–2151.

154. *Aramaki S., Poy R.* A new polymorph of  $Al_2SiO_5$  and further studies in the system  $Al_2O_3-SiO_2-H_2O$  // Amer. Miner. 1963. Vol. 48, N 11/12. P. 1322.

155. *Barker D.S.* Phase relations in the system  $NaAlSi_3O_8-SiO_2-NaCl-H_2O$  at 400–800 °C and 1 kilobar, and petrologic implications // J. Geol. 1976. Vol. 84, N 1. P. 97–106.

156. *Barton M.D.* The thermodynamic properties of topaz solid solutions and some petrologic applications // Amer. Miner. 1982. Vol. 67, N 9/10. P. 956–974.

157. *Becker K.H., Cemic L., Lager K.E.O.E.* Solubility of corundum in supercritical water // Geochim. et cosmochim. acta. 1983. Vol. 47, N 9. P. 1573–1578.

158. *Bennington K.O., Brown R.R.* Thermodynamic properties of synthetic acmite ( $NaFeSi_2O_6$ ) // US Dep. Interior. Bureau Mines Rept. Invest. 1982. N 8621. 12 p.

159. *Birchall C.E.* Diffusion in sulfides // Geochemical transport and kinetics. Wash. (D.C.), 1974. P. 53–59.

160. *Boettcher A.L.* The system  $CaO-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$  at high pressures and temperatures // J. Petrol. 1970. Vol. 11, N 2. P. 337–379.

161. *Brace W.F.* Permeability from resistivity and pore shape // J. Geophys. Res. 1977. Vol. 82, N 23. P. 3343–3349.

162. *Brace W.F., Walsh J.B., Fran- gos W.T.* Permeability of granite under high pressure // Ibid. 1968. Vol. 73, N 6. P. 2225–2236.

163. *Brady J.B.* Intergranular diffusion in quartz-periclase reaction couples // Carnegie Inst. Wash. Geophys. Lab. Yb. 1979. Vol. 78. P. 577–580.

164. *Burt D.M.* Acidity-salinity diagrams-application to greisen and porphyry deposits // Econ. Geol. 1981. Vol. 76, N 4. P. 832–843.

165. *Cooper H.W., Simmons G.* The effect of cracks on the thermal expansion of rocks // Earth and Planet. Sci. Lett. 1977. Vol. 36, N 3. P. 404–412.

166. *Fell C.L.D., Hutchison H.P.* Diffusion coefficients for sodium and potassium chlorides in water at elevated temperatures // J. Chem. and Eng. Data 1971. Vol. 16, N 4. P. 427–429.

167. *Ferry J.M.* Metamorphic hydrology at 13-km depth and 400–550 °C // Amer. Miner. 1987. Vol. 72, N 1. P. 39–58.

168. *Fletcher R.C., Hofmann A.W.* Simple models of diffusion and combined diffusion-infiltration metasomatism // Geochemical transport and kinetics. Wash. (D.C.), 1974. P. 245–261.

169. *Frantz J.D., Mao H.K.* Bimetasomatism resulting from intergranular diffusion. 1. A theoretical model for monomineralic reaction zone sequences // Amer. J. Sci. 1976. Vol. 276. N 7. P. 817–840.

170. *Frantz J.D., Mao H.K.* Bimetasomatism resulting from intergranular diffusion. 2. Prediction of multiminerale zone sequences // Ibid. 1979. Vol. 279, N 3. P. 302–323.

171. *Frantz J.D., Popp R.K.* Mineral-solution equilibria: An experimental study of complexing and thermodynamic properties of aqueous  $MgCl_2$  in the system  $MgO-SiO_2-H_2O-HCl$  // Geochim. et cosmochim. acta. 1979. Vol. 43, N 8. P. 1223–1239.

172. *Franz J.D., Weisbrod A.* Infiltration metasomatism in the system  $K_2O-SiO_2-Al_2O_3-H_2O-HCl$  // Geochemical transport and kinetics. Wash. (D.C.), 1974. P. 261–271.

173. *Fron- del C., Collette R.Y.* Synt-

- hesis of tourmaline by reaction of mineral grains with  $\text{NaCl-H}_3\text{BO}_3$  solution and its implication in rock metamorphism // *Amer. Miner.* 1957. Vol. 42, N 11/12. P. 754-758.
174. *Freer R.* Diffusion in silicate minerals and glasses: A data digest and guide to the literature // *Contrib. Miner. and Petrol.* 1981. Vol. 76, N 4. P. 440-454.
175. *Garrels R.M., Stine L.O.* Replacement of calcite by atacamite // *Econ. Geol.* 1948. Vol. 43, N 1. P. 153-168.
176. *Garrels R.M., Dreyer R.N., Howland A.L.* Diffusion of ions through intergranular spaces in water-saturated rocks // *Bull. Geol. Soc. Amer.* 1949. Vol. 60, N 12. P. 1809-1829.
177. *Giggenbach W.F.* Geothermal mineral equilibria // *Geochim. et cosmochim. acta.* 1981. Vol. 45, N 3. P. 393-410.
178. *Gustafson W.L.* The stability of andradite, hedenbergite, and related minerals in the system  $\text{Ca-Fe-Si-O-H}$  // *J. Petrol.* 1974. Vol. 15. P. 455-496.
179. *Hadley K.* Comparison of calculated and observed crack densities and seismic velocities in westerly granite // *J. Geophys. Res.* 1976. Vol. 81, N 20. P. 3484-3494.
180. *Haselton H.T.(Jr.), Cygan G.L., D'Angelo W.M.* Chemistry of aqueous solutions coexisting with fluoride buffers in the system  $\text{K}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O-F}_2\text{O}_{-1}$  (1 kbar, 400-700 °C) // *Econ. Geol.* 1988. Vol. 83, N 1. P. 163-173.
181. *Heimann R.B.* Hydrothermale Verdugundreaktionen an alkalifeldspaten der Zurransensetzungen  $\text{Or}_3\text{Ab}$ , and  $\text{Ab}_{96}\text{Or}_4$  // *Neues Clb. Miner. Abh.* 1979. Bd. 137, H. 1. S. 1-19.
182. *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.
183. *Helgeson H.C., Kirkham D.H.* Theoretical prediction of the thermodynamic behavior of aqueous electrolytes at high pressures and temperatures. 2. Debye-Hückel parameters for activity coefficients and relative partial molal properties // *Ibid.* P. 1199-1261.
184. *Helgeson H.S., Kirkham D.H., Flowers G.C.* Theoretical prediction of the thermodynamic behaviour of aqueous electrolytes at high pressures and temperatures. 4. Calculation of activity coefficients, osmotic coefficients, and apparent molal and standard and relative partial molal properties to 600 °C and 5 kb // *Ibid.* 1982. Vol. 281, N 10. P. 1249-1516.
185. *Helgeson H.C., Delany J.M., Nesbitt H.W., Bird D.K.* Summary and critique of the thermodynamic properties of rockforming minerals // *Amer. J. Sci.* A. 1978. Vol. 278. P. 1-229.
186. *Hemley J.J.* Some mineralogical equilibria in the system  $\text{K}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$  // *Amer. J. Sci.* 1959. Vol. 257, N 4. P. 241-270.
187. *Hemley J.J.* Stability limit of analcite-quartz at 1000 bars total pressure // *Geol. Soc. Amer. Spec. Pap.* 1966. N 87. P. 78.
188. *Hemley J.J., Jones W.R.* Chemical aspects of hydrothermal alteration with emphasis on hydrogen metasomatism // *Econ. Geol.* 1964. Vol. 59, N 4. P. 238-369
189. *Hemley J.J., Meyer C., Richter D.H.* Some alteration reactions in the system  $\text{Na}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$  // *US Geol. Surv. Prof. Pap.* 1961. Vol. 424-D. P. 338-340.
190. *Hemley J.J., Montoya J.W., Christ C.L., Hostetler P.B.* Mineral equilibria in the  $\text{MgO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$  system. 1. Talc-chrysothile-forsterite-brusite stability relations // *Amer. J. Sci.* 1977. Vol. 277, N 3. P. 322-351.
191. *Hemley J.J., Montoya J.W., Marinenko J.W., Luce R.W.* Equilibria in the system  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$  and some general implications for alteration/mineralization processes // *Econ. Geol.* 1980. Vol. 75, N 2. P. 210-228.
192. *Hemley J.J., Montoya J.W., Shaw D.R., Luce R.W.* Mineral equilibria in the  $\text{MgO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$  system: Talc-anthophyllite-forsterite-anthophyllite-enstatite stability relations and some geologic implications in the system // *Amer. J. Sci.* 1977. Vol. 277, N 4. P. 353-383.
193. *Hofmann A.* Chromatographic theory of infiltration metasomatism and its application to feldspars // *Ibid.* 1972. Vol. 272, N 1. P. 69-90.
194. *Hofmann A.W.* Diffusion in natural silicate melts: A critical review // *The physics of magmatic processes.* Princeton: Univ. press, 1980. P. 385-417.
195. *Holdaway M.* Thermal stability of Al-Fe epidote as a function of  $f_{\text{O}_2}$  and Fe-content // *Contrib. Miner. and Petrol.* 1972. Vol. 37, N 4. P. 301-340.
196. *Hoschek G.* Gehlenite stability in the system  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O-CO}_2$  // *Ibid.* 1974. Vol. 47. P. 245-254.
197. *Huckenholz H.G.* Gehlenite stability

- lity relations in the join  $\text{CaAl}_2\text{SiO}_7\text{-H}_2\text{O}$  up to 10 kbar // Neues Jb. Miner. Abh. 1977. Bd. 130, H. 3. S. 169-186.
198. *Ildefonse J.P., Gabis V.* Experimental study of silica diffusion during metasomatic reactions in the presence of water at 550° and 100 bars // Geochim. et cosmochim. acta. 1976. Vol. 40, N 3. P. 291-303.
199. *Johannes W.* An experimental investigation of system  $\text{MgO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O-CO}_2$  // Amer. J. Sci. 1969. Vol. 267, N 9. P. 1083-1104.
200. *Kerrick D.M.* Review of metamorphic mixed-volatile ( $\text{H}_2\text{O-CO}_2$ ) equilibrium // Amer. Miner. 1974. Vol. 59. P. 729-762.
201. *Kim K.-T., Buerley S.J.* A further study of analcime solid solutions in the system  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8\text{-NaAlSiO}_4\text{-H}_2\text{O}$ , with particular note of an analcime phase transformation // Miner. Mag. 1980. Vol. 43, N 4. P. 1035-1045.
202. *Lasaga A.C.* Rate laws of chemical reactions // Rev. Miner. Miner. Soc. Amer. 1981. Vol. 8. P. 1-68.
203. *Lichtner P.C.* Continuum model for simultaneous chemical reactions and mass transport in hydrothermal system // Geochim. et cosmochim. acta. 1985. Vol. 49, N 3. P. 779-800.
204. *Lindgren W.* Metasomatism // Bull. Geol. Soc. Amer. 1925. Vol. 36. P. 247-261.
205. *Liou J.G.* Analcime equilibria // Lithos. 1971. Vol. 4, N 4. P. 389-402.
206. *Liou J.G.* Synthesis and stability relations of prehnite,  $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_{10}(\text{OH})_2$  // Amer. Miner. 1971. Vol. 56, N 3/4. P. 507-532.
207. *Liou J.G.* Synthesis and stability of epidote,  $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{FeSi}_2\text{O}_{12}(\text{OH})$  // J. Petrol. 1973. Vol. 14. P. 381-413.
208. *Luce R.W., Cygan G.L., Hemley J.J., D'Angelo W.M.* Some mineral stability relations in the system  $\text{CaO-MgO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O-HCl}$  // Geochim. et cosmochim. acta. 1985. Vol. 49, N 2. P. 525-538.
209. *Mackin J.E., Aller R.C.* The infinite dilution diffusion coefficient for  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$  at 25 °C // Ibid. 1983. Vol. 47, N 5. P. 959-961.
210. *Marshall W.L., Frank E.U.* Ion product of water substance, 0-1000 °C, 1-10000 bars: New international formulation and its background // J. Phys. and Chem. Ref. Data. 1981. Vol. 10, N 2. P. 295-304.
211. *Maxwell J.C., Verrall P.* Expansion and increase in permeability of carbonate rocks on heating // Trans. Amer. Geophys. Union. 1953. Vol. 34, N 1. P. 101-106.
212. *Michel-Levy M.C.* Synthèse de la tourmaline et de la jermeywite // C. r. Acad. sci. 1949. Vol. 228. P. 1814.
213. *Montgomery C.W., Brace W.F.* Micropores in plagioclase // Contrib. Miner. and Petrol. 1975. Vol. 52, N 1. P. 17-28.
214. *Montoya J.W., Hemley J.J.* Activity relations and stabilities in alkali feldspar and mica alteration reactions // Econ. Geol. 1975. Vol. 70, N 3. P. 577-599.
215. *Morey G.W., Hesselgesser J.M.* The solubility of some minerals in superheated steam at high pressures // Ibid. 1951. Vol. 46, N 8. P. 821-835.
216. *Neretnieks I.* Diffusion in rock matrix: An important factor in radionuclide retardation // J. Geophys. Res. B. 1980. Vol. 85, N 8. P. 4379-4397.
217. *Newton R.G.* Some calc-silicate equilibrium relations // Amer. J. Sci. 1966. Vol. 264. P. 204-222.
218. *Nigrini A.* Diffusion in rock alteration systems. 1. Prediction of limiting equivalent ionic conductances at elevated temperatures // Ibid. 1970. Vol. 269, N 1. P. 65-91.
219. *Nokleberg W.J.*  $\text{CO}_2$  as a source of oxygen in the metasomatism of carbonates // Ibid. 1973. Vol. 273, N 6. P. 498-514.
220. *Norton D., Knapp R.* Transport phenomena in hydrothermal systems: Nature of porosity // Ibid. 1977. Vol. 277, N 8. P. 913-936.
221. *Norton D., Knight J.* Transport phenomena in hydrothermal systems: cooling plutons // Ibid. P. 937-981.
222. *Oelkers E.H., Helgeson H.C.* Calculation of the thermodynamic and transport properties of aqueous species at high pressures and temperatures: Aqueous tracer diffusion coefficients of ions to 1000 °C and 5 kbar // Geochim. et cosmochim. acta. 1988. Vol. 52, N 1. P. 63-85.
223. *O'Neil J.R., Taylor H.P. (Jr.)* The oxygen isotope and cation exchange chemistry of feldspar // Amer. Miner. 1967. Vol. 52, N 9/10. P. 1414-1437.
224. *Popp K.K., Frantz J.D.* Mineral-solution equilibria. 3. The system  $\text{Na}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O-HCl}$  // Geochim. et cosmochim. acta. 1980. Vol. 44, N 7. P. 1029-1037.
225. *Posey-Dowty J., Crerar D., Hellmann R.* Kinetics of mineral-water reactions: theory, design and application of

- circulating hydrothermal equipment // *Amer. Miner.* 1986. Vol. 71, N 1/2. P. 85-94.
226. *Quist A.S., Marshall W.L.* Assignment of limiting equivalent conductances for single ions // *J. Phys. Chem.* 1965. Vol. 69, N 9. P. 2984-2987.
227. *Ragnarsdottir K.V., Walther J.V.* Experimental determination of corundum solubilities in pure water between 400-700 °C and 1-3 kbar // *Geochim. et cosmochim. acta.* 1985. Vol. 49, N 10. P. 2109-2115.
228. *Richter D., Simmons G.* Thermal expansion behavior of igneous rocks // *Inter. J. Rock Mech. and Mining Sci.* 1974. Vol. 11, N 10. P. 403-411.
229. *Rimstidt J.D., Barnes H.L.* The kinetics of silica-water reactions // *Geochim. et cosmochim. Acta.* 1980. Vol. 44, N 11. P. 1683-1699.
230. *Robie R.A., Hemingway B.S., Fischer J.R.* Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298,15K and 1 bar ( $10^5$  Pascals) pressure and at higher temperatures, Wash. (D.C.), 1978. 456 p.
231. *Roedder E.* Fluid inclusions // *Rev. Miner. Miner. Soc. Amer.* 1984. Vol. 12. 644 p.
232. *Rosenberg P.E.* Subsolidus relations in the system  $\text{CaCO}_3\text{-MgCO}_3\text{-FeCO}_3$  between 350 and 550 °C // *Amer. Miner.* 1967. Vol. 52, N 5/6. P. 787-796.
233. *Rosenberg P.E.* Compositional variations in synthetic topaz // *Ibid.* 1972. Vol. 57, N 1/2. P. 168-187.
234. *Rosenberg P.E.* Pyrophyllite solid solution in the system  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$  // *Ibid.* 1974. Vol. 59, N 3/4. P. 254-260.
235. *Rosenberg P.E., Foit F.F. (Jr.)* Synthesis and characterization of alkali-free tourmaline // *Ibid.* 1979. Vol. 64, N 1/2. P. 180-186.
236. *Rosenberg P.E., Foit F.F. (Jr.)* Tourmaline solid solutions in the system  $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$  // *Ibid.* 1985. Vol. 70, N 11/12. P. 1217-1223.
237. *Rosenberg P.E., Foit F.F. (Jr.), Ekambaram V.* Synthesis and characterization of tourmaline in the system  $\text{Na}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$  // *Ibid.* 1986. Vol. 71, N 7/8. P. 971-976.
238. *Schiffman P., Liou J.G.* Synthesis and stability relations of Mg-Al pumpellyite  $\text{Ca}_4\text{Al}_5\text{MgSi}_6\text{O}_{21}(\text{OH})_7$  // *J. Petrol.* 1980. Vol. 21, N 3. P. 441-474.
239. *Shade Y.W.* Hydrolytic reactions in  $\text{SiO}_2$  - excess portion of the system  $\text{H}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$  in chloride fluids at magmatic conditions // *Econ. Geol.* 1974. Vol. 69, N 2. P. 218-228.
240. *Skippen G.* An experimental model for low pressure metamorphism of siliceous dolomitic marble // *Amer. J. Sci.* 1974. Vol. 274, N 5. P. 487-509.
241. *Smith F.Y.* Transport and deposition of the non-sulfide vein minerals. 4. Tourmaline // *Econ. Geol.* 1949. Vol. 44, N 3. P. 186-192.
242. *Sourirajan S., Kennedy G.C.* The system  $\text{H}_2\text{O-NaCl}$  at elevated temperatures and pressures // *Amer. J. Sci.* 1962. Vol. 260. P. 115-141.
243. *Storre B., Johannes W., Nitsch K.H.* The stability of zoisite in  $\text{H}_2\text{O-CO}_2$  mixtures // *Neues Jb. Miner. Monatsh.* 1982. H. 9. S. 395-406.
244. *Strens R.G.J.* Stability and relation of the Al-Fe epidotes // *Miner. Mag.* 1965. Vol. 35, N 271. P. 464-475.
245. *Summers R., Winkler K., Byerlee J.* Permeability changes during the flow of water through Westerly granite at temperatures of 100-400 °C // *J. Geophys. Res. B.* 1978. Vol. 83, N 1. P. 399.
246. *Suzuki Y., Kirino Y.* Reactions between natural serpentinite and quartz under hydrothermal conditions. 2. On migration of  $\text{SiO}_2$  and calcium through serpentinite under hydrothermal conditions // *Miner. J.* 1984. Vol. 12, N 2. P. 64-71.
247. *Tanner S.B., Kerrick D.M., Lasaga A.C.* Experimental kinetic study of the reaction: calcite + quartz = wollastonite + carbon dioxide, from 1 to 3 kilobars and 500 to 850 °C // *Amer. J. Sci.* 1985. Vol. 285, N 7. P. 577-620.
248. *Taylor B.E., Liou J.G.* The low-temperature stability of andradite in C-O-H fluids // *Amer. Miner.* 1978. Vol. 63, N 3/4. P. 378-393.
249. *Taylor B.E., O'Neil J.R.* Stable isotope studies of metasomatic Ca-Fe-Al-Si skarns and associated metamorphic and igneous rocks, Osgood Mountains, Nevada // *Contrib. Miner. and Petrol.* 1977. Vol. 63, N 1. P. 1-49.
250. *Taylor A.M., Terrell B.C.* Synthetic tourmalines containing elements of first transition series // *J. Cryst. Growth.* 1967. Vol. 1, N 4. P. 238-244.
251. *Vidale R.J.* Metasomatism in a chemical gradient and the formation of calc-silicate bands // *Amer. J. Sci.* 1969. Vol. 267, N 8. P. 857-874.
252. *Wadden M.M., Katsube T.J.* Radioisotope diffusion rates in igneous crys-

taline rocks // Chem. Geol. 1982. Vol. 36. P. 191-214.

253. *Walter L.S.* Experimental studies on Bowen's decarbonation series *P-T* univariant equilibria of the "monticellite" and "akermanite" reactions // Amer. J. Sci. 1963. Vol. 261. P. 488-500.

254. *Walther J.V., Helgeson H.C.* Calculation of the thermodynamic properties of aqueous silica and the solubility of quartz and its polymorphs of high pressures and temperatures // Ibid. 1977. Vol. 277, N 10. P. 1315-1351.

255. *Walther J.V., Wood B.J.* Mineral-fluid reaction rates // Fluid-rock interaction metamorphism. N.Y. etc., 1986. P. 194-211.

256. *Wehrenberg J.P., Silverman A.* Studies of base metal diffusion in experimental and natural system // Econ. Geol. 1965. Vol. 60. P. 317-350.

257. *Wellman T.R.* The stability of sodalite in synthetic syenite plus aqueous chloride fluid system // J. Petrol. 1970. Vol. 11, N 1. P. 49-71.

258. *Werding G., Schreyer W.* Alkali-free tourmaline in the system  $MgO-Al_2O_3-B_2O_3-SiO_2-H_2O$  // Geochim. et cosmochim. acta. 1984. Vol. 48. P. 1331-1344.

259. *Winkler H.G.F., Johannes W.* Experimentelle Metasomatose an einem Granitcontact // Naturwissenschaften. 1963. Bd. 24. S. 730-731.

260. *Woodland A.B., Walther J.V.* Experimental determination of the solubility of the assemblage paragonite, albite, and quartz in supercritical  $H_2O$  // Geochim. et cosmochim. acta. 1987. Vol. 51. P. 365-372.

261. *Wintsch R.P.* Solid-fluid equili-

bria in the system  $KAlSi_3O_8-Al_2SiO_5-SiO_2-H_2O-HCl$  // J. Petrol. 1975. Vol. 16, Pt 1. P. 57-79.

262. *Zaraisky G.P., Balashov V.N.* Thermal deconsolidation of rocks and its effect upon formation of hydrothermal ore systems // Intern. assoc. on the genesis of ore deposits (VI Symp., Tbilisi, 1982): Coll. abstr. Tbilisi, 1982. P. 279-280.

263. *Zaraysky G.P., Zharikov V.A., Stoyanovskaya F.M., Balashov V.N.* The experimental study of bimetasomatic skarn formation // Intern. Geol. Rev. 1987. Vol. 29, N 7. P. 761-858.

264. *Zharikov V.A., Saratsky G.P.* Experimentelle untersuchung der Metasomatose: Zustand, Perspektiven // Ztsch. angew. Geol. 1975. Bd. 21, H. 9.

265. *Zharikov V.A., Aksyuk A.M., Zaraysky G.P.* Physico-chemical conditions of skarn formation // Intern. assoc. on the genesis ore deposits (VI Symp., Tbilisi, 1982): Coll. abstr. Tbilisi, 1982. P. 253-254.

266. *Zharikov V.A., Ivanov I.P., Zaraisky G.P.* Experimental investigation of the physico-chemical conditions of the metasomatic processes // Proc. XXVII Intern. geol. congr. Moscow, 1984. Vol. 9: Petrology. P. 151-180.

267. *Zharikov V.A., Shmulovich K.I., Bulatov V.K.* Experimental studies in the system  $CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2-CO_2-H_2O$  and conditions of high-temperature metamorphism // Tectonophysics. 1977. Vol. 43. P. 145-162.

268. *Zobac M.D., Byerlee J.D.* The effect of microcrack dilatancy on the permeability of Westerly granite // J. Geophys. Res. 1975. Vol. 8, N 5. P. 752-755.

Приложение  
ТАБЛИЦЫ I—VII  
УСЛОВИЯ И РЕЗУЛЬТАТЫ ОПЫТОВ

Таблица I

Условия и результаты опытов по моделированию кислотного метасоматоза под действием хлоридных растворов

№ п/п	№ опыта	Исходная порода	T, °C	Состав и концентрация раствора, моль/кг H <sub>2</sub> O	pH до/после опыта	Прочие условия	Фазовый состав тыловой зоны	Тип колонки
1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	226	Ві-гранит	600	0,3 м HCl	0,65/0,90		<i>x-And-Mul</i>	<i>SQ</i>
2	1161/1	Гранодиорит	600	0,8 м NaCl+0,2 м CaCl <sub>2</sub>	6,10/5,80		<i>Pl + Cpx</i>	<i>PP</i>
3	1161/2	Долерит	600	0,8 м NaCl+0,2 м CaCl <sub>2</sub>	6,10/5,80		<i>Pl + Cpx</i>	<i>PP</i>
4	235	Ві-гранит	500	1,0 м HCl	0,05/0,10		<i>x-And</i>	<i>SQ</i>
5	251	"	500	1,0 м HCl	0,10/0,10		<i>x-And</i>	<i>SQ</i>
6	210	Микроклин	500	1,0 м HCl	0,10/0,20	168 ч	<i>Hds</i>	<i>SQ</i>
7	261	Ві-гранит	500	1,0 м HCl + [SiO <sub>2</sub> ]	0,10/0,10		<i>Q + Prl + x-And</i>	<i>SQ</i>
8	260	"	500	0,3 м HCl	0,65/0,68		<i>x-And</i>	<i>SQ</i>
9	209/3	"	500	0,3 м HCl	0,65/1,20	168 ч	<i>Q + x-And</i>	<i>SQ</i>
10	209/1	Микроклин	500	0,3 м HCl	0,65/1,20	168 ч	<i>Hds + x-And</i>	<i>SQ</i>
11	211/1	Альбит	500	0,3 м HCl	0,40/0,80	170 ч	<i>x-And</i>	<i>SQ</i>
12	Д-6*	Гранодиорит	500	0,1 м HCl	1,11/1,70		<i>x-And</i>	<i>SQ</i>
13	242	Ві-гранит	500	0,1 м HCl	1,10/1,38		<i>x-And</i>	<i>SQ</i>
14	249	"	500	0,1 м HCl	1,12/1,35		<i>x-And</i>	<i>SQ</i>
15	227	"	500	0,1 м HCl + [Q]	1,10/1,70		<i>Q + x-And</i>	<i>SQ</i>
16	М-10	"	500	0,1 м HCl + [Q]	1,23/1,38		<i>Q + Prl</i>	<i>SQ</i>
17	252	"	500	1,0 м HCl + 0,1 м KCl	0,10/0,20		<i>x-And</i>	<i>SQ</i>
18	220	"	500	0,1 м HCl + 0,01 м KCl	1,35/He ан.		<i>x-And</i>	<i>SQ</i>
19	230	"	500	0,1 м HCl + 0,01 м KCl	1,10/2,20		<i>x-And</i>	<i>SQ</i>
20	264	"	500	0,1 м HCl + 0,01 м KCl + [SiO <sub>2</sub> ]	1,10/1,50		<i>Q + Prl</i>	<i>SQ</i>
21	225	"	500	0,1 м HCl + 0,017 м KCl	1,10/1,80		<i>x-And</i>	<i>SQ</i>
22	238	"	500	0,1 м HCl + 0,05 м KCl	1,10/1,50		<i>x-And</i>	<i>SQ</i>
23	212/1	Микроклин	500	0,15 м HCl + 0,05 м KCl	0,80/3,70	Нерж., 720 ч	<i>Chl + Ms</i>	<i>QS</i>
24	212/2	Альбит	500	0,15 м HCl + 0,05 м KCl	0,80/3,70	Нерж., 720 ч	<i>Chl + Ms</i>	<i>QS</i>
25	212/3	Ві-гранит	500	0,15 м HCl + 0,05 м KCl	0,80/3,70	Нерж., 720 ч	<i>Chl + Ms</i>	<i>QS</i>
26	212/4	Габбро	500	0,15 м HCl + 0,05 м KCl	0,80/3,70	Нерж., 720 ч	<i>Chl + Ms</i>	<i>QS</i>
27	236	Ві-гранит	500	0,1 м HCl + 0,1 м KCl	1,05/1,60		<i>x-And</i>	<i>SQ</i>
28	232	"	500	0,1 м HCl + 0,1 м KCl	1,16/1,90	686 ч	<i>x-And</i>	<i>SQ</i>
29	259	"	500	0,1 м HCl + 0,1 м KCl + [SiO <sub>2</sub> ]	1,16/1,48		<i>Q + x-And + Prl</i>	<i>SQ</i>
30	1231	Лейкогранит	500	0,1 м HCl + 0,1 м KCl + [Q]	1,30/1,50	450 ч	<i>Q + x-And</i>	<i>SQ</i>
31	1228	"	500	0,1 м HCl + 0,1 м KCl	1,30/1,26	ДУ, 96 ч	<i>x-And</i>	<i>SQ</i>
32	253	Ві-гранит	500	0,1 м HCl + 0,3 м KCl	1,20/1,30		<i>x-And</i>	<i>SQ</i>
33	271	"	500	0,1 м HCl + 0,4 м KCl	1,04/1,25		<i>Q + Ms</i>	<i>G, SQ</i>
34	231	"	500	0,1 м HCl + 0,5 м KCl	1,05/1,50		<i>Ms + x-And</i>	<i>SQ</i>
35	272	"	500	0,1 м HCl + 0,5 м KCl + [SiO <sub>2</sub> ]	1,07/1,20		<i>Q + Prl + Ms</i>	<i>SQ, G</i>
36	239	"	500	0,1 м HCl + 0,75 м KCl	1,07/1,40		<i>Ms</i>	<i>G</i>
37	203	Микроклин	500	0,1 м HCl + 1,0 м KCl	1,10/1,60	306 ч	<i>Ms</i>	<i>G</i>
38	207	Альбит	500	0,1 м HCl + 1,0 м KCl	1,10/1,45	168 ч	<i>Ms + (Ksp, Ab)</i>	<i>G</i>
39	229	Ві-гранит	500	0,1 м HCl + 1,0 м KCl	1,10/2,20		<i>Ms</i>	<i>G</i>
40	265	"	500	0,1 м HCl + 1,0 м KCl + [SiO <sub>2</sub> ]	1,10/1,25		<i>Q + Ms + (Ksp)</i>	<i>G, SQ</i>
41	237	"	500	0,1 м HCl + 1,5 м KCl	0,95/1,70		<i>Ms</i>	<i>G</i>
42	233	"	500	0,1 м HCl + 2,0 м KCl	0,90/2,35	350 ч	<i>Ms</i>	<i>G</i>
43	273	"	500	0,1 м HCl + 2,0 м KCl + [SiO <sub>2</sub> ]	0,90/1,00		<i>Q + Ksp + Ms</i>	<i>QF, G</i>
44	247	"	500	0,1 м HCl + 3,0 м KCl	0,85/1,00		<i>Ms</i>	<i>G</i>
45	262	"	500	0,1 м HCl + 3,0 м KCl + [SiO <sub>2</sub> ]	0,70/0,95		<i>Q + Ksp + Ms</i>	<i>QF, G</i>
46	274	"	500	0,1 м HCl + 4,0 м KCl	0,75/0,85		<i>Ms</i>	<i>G</i>
47	254	"	500	0,1 м HCl + 5,0 м KCl	1,20/0,90		<i>Ms</i>	<i>G</i>
48	263	"	500	0,1 м HCl + 5,0 м KCl + [SiO <sub>2</sub> ]	1,10/1,10		<i>Q + Ksp</i>	<i>QF</i>
49	202	Микроклин	500	0,05 м HCl + 0,5 м KCl	1,65/2,55	168 ч	<i>Ms + (Ksp)</i>	<i>G</i>
50	266	Ві-гранит	500	0,05 м HCl + 5,0 м KCl	0,90/1,60		<i>Ms</i>	<i>G</i>
51	269	"	500	0,02 м HCl + 0,1 м KCl	1,78/3,15		<i>Q + Ms + (Ksp)</i>	<i>G, SQ</i>
52	250	"	500	0,01 м HCl + 0,1 м KCl	2,17/3,20		<i>Ms + (Bi)</i>	<i>G</i>
53	270	"	500	0,005 м HCl + 0,1 м KCl	2,35/5,00		<i>Ms + Ksp + (Bi)</i>	<i>G, F</i>
54	256	"	500	0,003 м HCl + 0,1 м KCl	2,55/4,00		<i>Ksp + Ms + (Bi)</i>	<i>G, F</i>
55	257	"	500	0,002 м HCl + 0,1 м KCl	2,72/3,55		<i>Ms + Ksp + (Bi)</i>	<i>G, F</i>
56	1138	Лейкогранит	500	0,001 м HCl + 1,0 м KCl + [Q]	3,40/3,40		<i>Q + Ksp + (Bi)</i>	<i>QF</i>

Т а б л и ц а I (продолжение)

1	2	3	4	5	6	7	8	9
57	258	Ви-гранит	500	0,1 m HCl + 0,05 m K <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> + + [SiO <sub>2</sub> ]	1,68/2,33		Q + Ms	G, SQ
58	241	"	500	1,0 m KCl	6,50/4,70		Ksp + Ms + Bi	F, G
59	1248	Лейкогранит	500	1,0 m KCl + [Q]	6,00/2,35		Q + Ksp + Bi + (Pl)	QF
60	255	Ви-гранит	500	5,0 m KCl	6,40/5,00		Ksp + Bi	F
61	Д-66	Гранодиорит	500	0,1 m HCl + 1,0 m NaCl	1,11/1,80		x-And	SQ
62	Д-62	"	500	0,02 m HCl + 1,0 m NaCl	1,90/2,66		x-And + Chl + (Pl)	SQ
63	501	"	500	0,01 m HCl + 1,0 m NaCl	2,20/3,66	NNO	x-And + Chl + (Am)	SQ
64	1242	Лейкогранит	500	0,01 m HCl + 0,1 m NaCl + [Q]	2,06/3,10		Q + Prl	SQ
65	507	Гранодиорит	500	0,003 m HCl + 1,0 m NaCl	2,72/5,48	NNO	Pg + Chl + (Pl, Am)	Pg
66	Д-13	"	500	0,001 m HCl + 1,0 m NaCl	3,20/5,92	NNO	Ab + Am + Chl + Zo	P
67	Д-16	"	500	10 <sup>-4</sup> m HCl + 1,0 m NaCl	4,20/5,56	NNO, 766 ч	Ab + Am + Chl + Zo	P
68	1237	Лейкогранит	500	0,01 m NaCl + [Q]	6,05/4,89		Q + Ab + Ksp + (Bi)	QF
69	1235	"	500	0,05 m NaCl + [Q]	6,13/3,21		Q + Ab + (Bi)	QF
70	1226	"	500	0,1 m NaCl	5,60/5,00	ДУ, 166 ч	Ab + (Bi)	F
71	1224	"	500	0,1 m NaCl	5,60/4,44	ДУ, 236 ч	Ab + (Bi)	F
72	1209	"	500	0,1 m NaCl + [Q]	5,88/3,26		Q + Ab + (Bi)	QF
73	1220	"	500	1,0 m NaCl + [Q]	5,40/3,33		Ab	F
74	1219	"	500	5,0 m NaCl + [Q]	5,18/5,15	354 ч	Q + Ab	QF
75	1214	Гранодиорит	500	0,01 m HCl + 0,1 m CaCl <sub>2</sub>	1,93/4,54		Pl + Am + (Bi, Q)	PA
76	1218	"	500	0,001 m HCl + 0,1 m CaCl <sub>2</sub>	2,96/He ан.	408 ч	Ep + Am + Pl + (Q)	P
77	1073	"	500	0,1 m CaCl <sub>2</sub>	5,40/2,60		An + Am	PA
78	1125/1	"	500	0,05 m CaCl <sub>2</sub> + 0,95 m NaCl	7,90/3,80		Pl + Am	PA
79	Д-63	"	450	0,001 m HCl + 1,0 m NaCl	3,20/4,87		Ab + Chl + Zo + (Am)	P
80	К-37	"	400	0,1 m HCl	1,11/1,60		Prl + (Q)	SQ
81	М-9/1	Ви-гранит	400	0,1 m HCl + [Q]	1,23/1,40	167 ч	Q + Prl	SQ
82	М-8	"	400	0,1 m HCl + [Q]	1,23/1,24		Q + Prl	SQ
83	М-7	"	400	0,1 m HCl + [Q]	1,23/1,64	548 ч	Q + Prl	SQ
84	М-6	"	400	0,1 m HCl + [Q]	1,23/2,13	1008 ч	Q + Prl	SQ
85	М-9/2	Гранодиорит	400	0,1 m HCl + [Q]	1,13/1,40	167 ч	Q + Prl	SQ
86	М-9/3	Долерит	400	0,1 m HCl + [Q]	1,23/1,40	167 ч	Q + Prl	SQ
87	К-52	Лейкогранит	400	0,1 m HCl + 0,1 m KCl + [Q]	1,10/2,13		Q + Prl	SQ
88	1234	"	400	0,1 m HCl + 0,1 m KCl + [Q]	1,30/1,31		Q + Prl	SQ
89	К-49	"	400	0,1 m HCl + 0,3 m KCl + [Q]	1,25/1,62		Q + Prl	SQ
90	К-73	"	400	0,1 m HCl + 0,5 m KCl + [Q]	He ан./1,20	477 ч,	Q + Prl	SQ
91	Б-1	Латит	400	0,1 m HCl + 1,0 m KCl		P = = 0,2 кбар	Ms	G, QS
92	К-51	Лейкогранит	400	0,1 m HCl + 1,0 m KCl + [Q]	1,50/1,50	424 ч	Q + Prl	SQ
93	1157	"	400	0,1 m HCl + 1,0 m KCl + [Q]	1,40/1,45		Q + Prl	SQ
94	К-74	"	400	0,1 m HCl + 1,5 m KCl + [Q]	He ан.	477 ч	Q + Prl	SQ
95	К-76	"	400	0,1 m HCl + 3,0 m KCl + [Q]	"		Q + Ms	G, SQ, QS
96	К-75	Гранодиорит	400	0,1 m HCl + 5,0 m KCl + [Q]	He ан./0,52		Q + Ms	G, SQ, QS
97	1174	Лейкогранит	400	0,05 m HCl + 1,0 m KCl + [Q]	1,60/2,10	356 ч	Q + Ms	G, SQ, QS
98	М-16	Ви-гранит	400	0,05 m HCl + 1,0 m KCl + [Q]	1,40/1,39	49 ч	Q + Ms	G, SQ, QS
99	М-1	"	400	0,05 m HCl + 1,0 m KCl + [Q]	1,40/1,66	161 ч	Q + Ms	G, SQ, QS
100	М-15	"	400	0,05 m HCl + 1,0 m KCl + [Q]	1,40/1,49	338 ч	Q + Ms	G, SQ, QS
101	М-3	"	400	0,05 m HCl + 1,0 m KCl + [Q]	1,40/2,16	500 ч	Q + Ms	G, SQ, QS
102	М-5	"	400	0,05 m HCl + 1,0 m KCl + [Q]	1,41/1,91	666 ч	Q + Ms	G, SQ, QS
103	1146	"	400	0,01 m HCl + 1,0 m KCl + [Q]	2,40/3,25	218 ч	Q + Ms + (Ksp)	G, QF
104	К-96	Лейкогранит	400	0,0032 m HCl + 1,0 m KCl + [Q]	He ан.		Q + Ksp	QF
105	Г-11	"	400	0,1 m HCl + 0,01 m K <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> + [Q]	1,39/1,25		Q + Ms + (Ksp)	G, QF
106	1244	"	400	0,1 m HCl + 0,1 m NaCl + [Q]	1,30/1,60		Q + Prl	SQ
107	М-13	Ви-гранит	400	0,1 m HCl + 1,0 m NaCl + [Q]	1,02/1,14	239 ч	Q + Prl	SQ
108	1246	Лейкогранит	400	0,05 m HCl + 1,0 m NaCl + [Q]	1,85/3,50		Q + Prl + (Ab)	SQ
109	Д-33	Гранодиорит	400	0,01 m HCl + 1,0 m NaCl	2,20/5,80		Prl + Chl + (Pl, Am)	SQ
110	Д-25	"	400	0,001 m HCl + 1,0 m NaCl	3,20/8,95		Pg + Chl + (Pl, Am)	Pg
111	Д-32	"	400	0,0001 m HCl + 1,0 m NaCl	4,20/4,65		Ab + Am + Chl + Zo	P
112	1238	Лейкогранит	400	0,01 m NaCl + [Q]	6,30/5,80		Q + Ab + Ksp + Bi	QF
113	1236	"	400	0,05 m NaCl + [Q]	5,88/3,87		Q + Ab + (Bi)	QF
114	1204	"	400	0,1 m NaCl	5,50/6,66		Ab + (Bi, Q)	F
115	1193	"	400	0,1 m NaCl + [Q]	5,48/6,98		Ab + (Q)	F

Таблица I (окончание)

1	2	3	4	5	6	7	8	9
116	1208	Лейкогранит	400	0,1 м NaCl	5,80/6,10		Ab	F
117	1119/1	Гранодиорит	400	0,1 м NaCl + [Q]	5,80/6,10		Q+Ab+Am + Chl	P
118	1203	Лейкогранит	400	5,0 м NaCl	4,50/6,76		Ab + (Bi)	F
119	1196	"	400	5,0 м NaCl + [Q]	4,49/6,85		Ab + (Bi, Q)	F
120	M-2	Вi-гранит	400	0,0063 м HCl + 0,8 м NaCl + + 0,2 м KCl + [Q]	2,10/3,13	238 ч	Q + Pl + Ksp + Ms	QS, G
121	1079	Гранодиорит	400	0,1 м HCl + 0,1 м CaCl <sub>2</sub>	1,25/1,30	P = = 2,0 кбар	PrI	SQ
122	1212	"	400	0,01 м HCl + 0,1 м CaCl <sub>2</sub>	1,77/4,62		Chl+PrI+(Pl, Am)	SQ
123	1215	"	400	0,001 м HCl+0,1 м CaCl <sub>2</sub>	2,96/4,36		Pl+Chl + Am + (Q)	P
124	1211	"	400	0,1 м CaCl <sub>2</sub>	5,74/5,24		Pl+Am + Chl + (Q)	P
125	1093	"	400	1,0 м CaCl <sub>2</sub>	4,35/6,80		An + Am + (Q)	PA
126	1096	"	400	0,2 м CaCl <sub>2</sub> + 0,8 м NaCl	6,10/5,50	P = = 2,0 кбар	Pl <sub>40</sub> + Am	PA
127	1083	"	400	0,1 м CaCl <sub>2</sub> + 0,1 м FeCl <sub>2</sub>	1,20/1,36	P = = 2,0 кбар	PrI + Chl	SQ
128	509	"	350	0,3 м HCl	0,67/0,80		PrI + (Q, Chl)	SQ
129	1250	Лейкогранит	350	0,1 м HCl + 0,1 м KCl + [Q]	1,30/1,32		Q + PrI	SQ
130	Д-65	Гранодиорит	360	3·10 <sup>-4</sup> м HCl + 1,0 м NaCl	3,72/6,35		Ab+Chl+Zo+(Pl, Am)	P
131	Д-45	"	350	1,0 м NaCl	7,00/5,80		Ab+Am+Chl+Zo+(Pl)	P
132	1249	Лейкогранит	350	1,0 м NaCl + [Q]	5,80/6,14	P = = 2,0 кбар	Q + Ab + (Pl)	P
133	1082	Гранодиорит	350	1,0 м CaCl <sub>2</sub> + 0,1 м FeCl <sub>3</sub>	1,20/1,20	P = = 2,0 кбар	PrI + Chl	SQ
134	213	Вi-гранит	300	0,3 м HCl	0,35/1,10		Kl + Q	SQ, A
135	M-11	"	300	0,1 м HCl + [Q]	1,23/1,29		Q + Kl	SQ, A
136	Д-38	Гранодиорит	300	0,1 м HCl	1,11/2,65		Kl + Chl + (Q)	A, SQ
137	504	"	300	0,01 м HCl + 1,0 м NaCl	2,20/3,09		Kl+Chl + (Q, Pl)	A, SQ
138	Д-43	"	300	0,005 м HCl + 1,0 м NaCl	2,50/6,00		Kl+Chl + (Pl, Am)	A, SQ
139	Д-14	"	300	0,001 м HCl + 1,0 м NaCl	3,20/6,10	NNO	Kl+Chl + (Pl + Am)	A, SQ
140	Д-15	"	300	0,001 м HCl + 1,0 м NaCl	3,20/5,60	NNO, 767 ч	Kl+Chl + (Pl + Am)	A, SQ
141	Д-20	"	300	1,5·10 <sup>-4</sup> м HCl + 1,0 м NaCl	4,02/5,65		Pg+Chl + (Pl + Am)	Pg
142	Д-64	"	300	3·10 <sup>-5</sup> м HCl + 1,0 м NaCl	4,73/He ан.		Ab+Chl+Zo + (Pl+Am)	P
143	Д-36	"	300	1,0 м NaCl	7,00/7,50		Ab+Am+Chl+Zo+(Pl, Ksp)	P
144	1205	"	300	0,01 м HCl + 0,1 м CaCl <sub>2</sub>	1,94/5,53	400 ч	Q + Chl + (Pl, Am)	P
145	1192	"	300	0,001 м HCl + 0,1 м CaCl <sub>2</sub> + [Q]	2,92/5,88		Q+Chl+Ep+Pl + (Am)	P
146	1201	"	300	10 <sup>-4</sup> м HCl + 0,1 м CaCl <sub>2</sub>	4,30/6,19		Q + Chl + Ep+Pl+(Am)	P
147	1071	"	300	0,1 м CaCl <sub>2</sub>	6,85/5,75		Q+Chl+Ep+Pl+(Am)	P
148	1190	"	300	0,1 м CaCl <sub>2</sub> + [Q]	6,21/5,98		Q + Ep + Chl + Pl	P

\*Здесь и в других таблицах полужирным шрифтом выделены номера опытов, колонки которых исследованы на микрозонде.

Таблица II

Условия и результаты опытов по моделированию кислотного метасоматоза под действием хлоридных растворов

№ п/п	№ опыта	Исходная порода	T, °C	Состав и концентрация раствора, моль/кг H <sub>2</sub> O	pH до/после опыта	Прочие условия	Фазовый состав тыловой зоны	Тип колонки
1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	Г-1	Лейкогранит	600	1,5 м HF + 0,8 м [Q]	He ан.		Q + Fl + (Hrt, Fl)	G
2	Г-54*	"	600	1,5 м HF + 0,8 м [Q] + 0,1 м Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	"		Tz	G
3	Г-12*	"	600	1,0 м HF	"		Q + фториды	G
4	Г-53*	"	600	1,0 м HF + 0,8 м [Q] + 0,1 м [Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ]	"		Q + Tz + (Hrt)	G
5	Г-34	"	600	1,0 м HF + 0,8 м [Q] + 0,3 м [AlF <sub>3</sub> ]	"		Q + Fl + фториды	G
6	Г-52*	"	600	0,3 м HF + 0,08 м [Q] + + 0,1 м [Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ]	"		Q + Tz + Ms	G

Т а б л и ц а П (продолжение)

1	2	3	4	5	6	7	8	9
7	Г-45*	Лейкогранит	600	0,2 м HF + 0,08 м [Q] + 0,1 м [Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ]	Не ан.		Q + Ms + Ksp	G, QF
8	Г-51*	"	600	0,1 м HF + 0,08 м [Q] + 0,1 м [Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ]	"		Q + Ms + Pl + Ksp	QF
9	К-29	Ві-гранит	600	0,1 м HF + 0,5 м [Q]	Не ан./2,23	Нерж.	Q + Ms + Fl	G
10	К-35	"	600	0,1 м HF + 0,5 м [Q] + 0,05 м [Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ]	Не ан./2,29	"	Q + Ms + Fl	G
11	Г-33	Лейкогранит	600	0,1 м HF + 0,8 м [Q] + 0,3 м [AlF <sub>3</sub> ]	"		Q + Ms + Fl	G
12	Г-28*	"	600	0,1 м HF + 0,1 м [AlF <sub>3</sub> ]	Не ан.		Q + Tz + Ksp + Chi	G
13	Г-2	"	600	1,5 м HF + 0,001 м KF + 0,8 м [Q]	"		Q + фториды	G
14	Г-62*	"	600	1,5 м HF + 0,004 м KF + 0,08 м [Q] + 0,1 м [Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ]	"		Tz + (Hrt)	G
15	Г-61*	"	600	0,5 м HF + 0,004 м KF + 0,08 м [Q] + 0,1 м [Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ]	"		Q + Tz + Ms + Fl	G
16	Г-60*	"	600	0,1 м HF + 0,004 м KF + 0,08 м [Q] + 0,1 м [Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ]	"		Q + Ms + Pl + Ksp + Fl	QF
17	Г-50*	"	500	1,2 м HF + 0,05 м [Q] + 0,06 м [Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ]	"		Tz + фториды	G
18	К-19	Ві-гранит	500	1,0 м HF	1,2/1,4	Нерж.	Q + фториды	G
19	Г-30*	Лейкогранит	500	1,0 м HF + 0,1 м [Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ]	Не ан.		Q + Tz + (Hrt)	G
20	Г-31	"	500	1,0 м HF + 0,12 м [AlF <sub>3</sub> ]	"		Q + Tz + Fl + фториды	G
21	Г-32	"	500	1,0 м HF + 0,5 м [Q] + 0,08 м [Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ]	"		Q + Tz + Fl	G
22	Г-36	"	500	1,0 м HF + 0,5 м [Q] + 0,17 м [AlF <sub>3</sub> ]	"		Q + Fl + Chi	G
23	Г-15*	"	500	0,7 м HF	"		Q + Fl + фториды	G
24	Г-17	"	500	0,17 м HF + 0,5 м [Q]	"		Q + Fl + (Hrt, Fl)	G
25	Г-44*	"	500	0,7 м HF + 0,05 м [Q] + 0,06 м [Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ]	"		Tz + Q	G
26	К-16	Гранодиорит	500	0,5 м HF + 0,35 м [Q]	1,55/1,50	Нерж.	Q + фториды	G
27	Г-43*	Лейкогранит	500	0,5 м HF + 0,05 м [Q] + 0,06 м [Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ]	Не ан.		Q + Tz	G
28	Г-42*	"	500	0,3 м HF + 0,05 м [Q] + 0,06 м [Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ]	"		Q + Tz + Ms	G
29	Г-49*	"	500	0,1 м HF + 0,05 м [Q] + 0,06 м [Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ]	"		Q + Tz + Ms	G
30	К-3	Гранодиорит	500	0,1 м HF	"	Нерж.	Фториды	G
31	К-54	Лейкогранит	500	0,1 м HF + 0,05 м [Q]	Не ан./2,53	518 ч, нерж.	Q + фториды	G
32	Г-24*	"	500	0,1 м HF + 0,03 м [Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ]	Не ан.		Q + (Fl, Hrt)	G
33	Г-25*	"	500	0,1 м HF + 0,04 м [AlF <sub>3</sub> ]	"		Q + Ms + фториды	G
34	Г-26	"	500	0,1 м HF + 0,15 м [Q] + 0,03 м [Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ]	"		Q + Ms + Fl	G
35	К-53	"	500	0,1 м HF + 0,05 м [Q] + 0,03 м [Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ]	Не ан./2,88	408 ч, нерж.	Q + Tz + Fl	G
36	К-41	Гранодиорит	500	0,1 м HF + 0,05 м [Q] + 0,03 м [Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ]	Не ан./3,12	Нерж.	Q + Tz + Fl	G
37	К-40	Ві-гранит	500	0,1 м HF + 0,04 м [Q] + 0,02 м [Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ]	2,0/3,26	P = 2,0 кбар, нерж.	Q + Tz + Fl	G
38	Г-48*	Лейкогранит	500	0,08 м HF + 0,05 м [Q] + 0,06 м [Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ]	Не ан.		Q + Ms	G
39	Г-47*	"	500	0,06 м HF + 0,05 м [Q] + 0,06 м [Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ]	"		Q + Ms + Ksp	QF
40	К-39	Ві-гранит	500	0,01 м HF + 0,35 м [Q] + 0,08 м [Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ]	2,83/3,35	Нерж.	Q + Ksp + Ms + (Bi)	QF
41	Г-37	Лейкогранит	500	1,0 м HF + 0,001 м KF + 0,5 м [Q] + 0,1 м [Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ]	Не ан.		Q + Tz + Fl + (Hrt)	G
42	Г-16*	"	500	0,7 м HF + 0,001 м KF	"		Q + Ksp + Fl + (Hrt)	QF
43	Г-38	"	500	0,5 м HF + 0,001 м KF + 0,5 м [Q] + 0,1 м [Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ]	"		Q + Ms + Fl	G

Таблица II (окончание)

1	2	3	4	5	6	7	8	9
44	Г-58*	Лейкогранит	500	0,5 м HF + 0,004 м KF + + 0,05 м [Q] + 0,06 м [Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ]	He ан.		Q + Tz + Fl	G
45	К-15*	Гранодиорит	500	0,5 м HF + 0,1 м KF + 0,5 м [Q]	"		Q + Ksp + Bi + Fl	QF
46	Г-66*	Лейкогранит	500	0,2 м HF + 0,004 м KF + + 0,05 м [Q] + 0,06 м [Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ]	"		Q + Ms + Tz	G
47	Г-39	"	500	0,1 м HF + 0,001 м KF + + 0,5 м [Q] + 0,1 м [Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ]	"		Q + Ms + Ksp + Fl	QF
48	Г-65*	"	500	0,1 м HF + 0,004 м KF + + 0,05 м [Q] + 0,06 м [Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ]	"		Q + Ms + Ksp	QF
49	1229	"	500	0,1 м HF + 0,1 м KF + 0,2 м [Q]	4,8/He ан.	Нерж.	Q + Bi + Fl + + фториды	QF
50	Г-57*	"	500	0,08 м HF + 0,004 м KF + + 0,05 м [Q] + 0,06 м [Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ]	He ан.		Q + Ms + Ksp	QF
51	1233	"	500	0,1 м K <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub> + 0,1 м [Q]	"	Нерж.	Q + Ms + Fl + + (Hrt)	G
52	1227	"	500	0,1 м Na <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub> + 0,1 м [Q]	3,30/He ан.	"	Q + Bi + Fl + Cry	G
53	1225	"	500	0,4 м Na <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub> + 0,1 м [Q]	3,30/He ан.	"	Q + Bi + Fl + Cry	G
54	Г-90-11	"	500	0,5 м HF + 2,0 м NaCl + + 0,56 м [Q] + 0,13 м [Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ]	He ан.	P = 0,5 кбар	Ab + (Q)	F
55	Г-4	"	400	0,7 м HF + 0,3 м [Q]	"		Q + фториды	G
56	К-17	"	400	0,5 м HF + 0,25 м [Q]	1,55/1,50	Нерж.	Q + фториды	G
57	К-45	Ви-гранит	400	0,1 м HF + 0,04 м [SiO <sub>2</sub> ]	He ан./1,60	"	Q + фториды	G
58	Г-5	Лейкогранит	400	0,7 м HF + 0,001 м KF + 0,3 м [Q]	He ан.		Q + Ms + Fl + (Hrt)	G
59	1230	"	400	0,1 м HF + 0,1 м KF + 0,1 м [Q]	He ан.	"	Q + Bi + Fl + + фториды	G
60	1200	"	400	0,1 м Na <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub> + 0,1 м [Q]	3,37/4,38	"	Q + Fl + Cry	G
61	К-26	Ви-гранит	300	1,0 м HF + 0,4 м [Q]	He ан.	"	Q + фториды	G
62	Г-6	Лейкогранит	300	0,2 м HF + 0,3 м [Q]	"	722 ч	Q + Ms + фториды	G
63	Г-7	"	300	0,2 м HF + 0,001 м KF + 0,3 м [Q]	"	722 ч	Q + Ms + Fl + (Hrt)	G

\*Опыты без пробирок с малой навеской лейкократового гранита (60 мг) в свободном объеме раствора  $V = 7 \text{ см}^3$ .

Таблица III

Условия и результаты опытов по моделированию кислотного метасоматоза гранодиорита под действием хлоридно-борнокислых растворов

№ п/п	№ опыта	T, °C	Состав и концентрация раствора, моль/кг H <sub>2</sub> O	pH до/после опыта	Прочие условия	Фазовый состав тыловой зоны	Тип колонки
1	2	3	4	5	6	7	8
1	K-139	600	2,0 м H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> + 0,01 м FeCl <sub>2</sub> + 0,01 м HCl + [Q]	Не ан.		Q + Tu + Am + (Bi)	QT
2	K-64	600	1,0 м H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> + 0,01 м FeCl <sub>2</sub> + [Q]	3,70/2,52	х/ан*	Tu + Q + (Pl)	QT
3	K-71	600	0,6 м H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> + 0,01 м FeCl <sub>2</sub> + [Q]	3,05/1,80	1320 ч	Tu + Q + (Pl)	QT
4	K-65	600	0,5 м H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> + 0,01 м FeCl <sub>2</sub> + [Q]	3,85/2,30		Q + Crd + Tu + (Pl)	QC
5	K-130	600	0,4 м H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> + 0,01 м FeCl <sub>2</sub> + 0,01 м HCl + [Q]	Не ан.	х/ан	Q + Crd + (Tu, Pl)	QC
6	K-91	600	0,4 м H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> + 0,01 м FeCl <sub>2</sub> + 0,01 м HCl + [Q]	1,80/1,84	х/ан, 864 ч	Q + Crd + (Tu, Pl)	QC
7	K-58	600	0,01 м H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> + 0,05 м FeCl <sub>2</sub> + [Q]	3,40/1,88		Q + Crd + (Pl)	QC
8	K-48	600	0,001 м H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> + 0,05 м FeCl <sub>2</sub> + [Q]	2,80/2,00		Q + Crd + An + (Am)	QC
9	K-102	570	0,4 м H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> + 0,01 м FeCl <sub>2</sub> + 0,01 м HCl + [Q]	2,50/1,93	284 ч	Q + Crd + (An, Chl)	QC
10	K-103	550	1,0 м H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> + 0,01 м FeCl <sub>3</sub> + 0,01 м HCl + [Q]	Не ан./1,99	284 ч	Tu + Q + (Bi, Pl)	QT
11	K-105	550	0,5 м H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> + 0,01 м FeCl <sub>3</sub> + 0,01 м HCl + [Q]	2,55/2,27	х/ан	Tu + Crd + x-And	TC
12	K-99	550	0,4 м H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> + 0,01 м FeCl <sub>3</sub> + 0,01 м HCl + 0,001 м NaCl + [Q]	1,64/1,73		x-And + Crd + (An)	SQ
13	K-127	550	0,2 м H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> + 0,01 м FeCl <sub>3</sub> + 0,01 м HCl + [Q]	Не ан./2,60	х/ан	Q + x-And + Crd	SQ
14	K-55	500	2,0 м H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> + [Q]	Не ан./4,80		Pl + Am + (Bi, Q)	P
15	K-1	500	0,1 м H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	5,55/7,65		Pl + Am + Bi	P
16	K-6	500	1,5 м H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> + 0,001 м HCl	3,35/5,65		Pl + Am + Bi	P
17	K-4	500	1,0 м H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> + 0,1 м HCl	1,17/1,90		x-And	SQ

Таблица III (продолжение)

1	2	3	4	5	6	7	8
18	K-121	500	2,5 m H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> + 1,5 m NaCl + [Q]	He ан./5,17		Q + Ab + Am + Chl	P
19	K-37	500	2,0 m H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> + 0,01 m NaCl + [Q]	He ан./3,50		Q + Tu + Am + (Bi)	QT
20	K-79	500	2,0 m H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> + 1,0 m NaCl + [Q]	He ан./4,38	x/ан	Q + Tu + Ab	QT
21	K-82	500	2,0 m H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> + 1,5 m NaCl + [Q]	He ан./4,04	x/ан	Q + Ab + Chl + Am	P
22	K-87	500	1,8 m H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> + 1,0 m NaCl + [Q]	He ан./4,52	x/ан	Q + Ab + Chl + Am	P
23	K-83	500	1,5 m H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> + 0,1 m NaCl + [Q]	He ан./4,77	x/ан	Q + Tu + Am	QT
24	K-92	500	1,4 m H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> + 0,01 m NaCl + [Q]	He ан./4,81	x/ан	Q + Pl + Am + (Bi)	P
25	K-118	500	1,4 m H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> + 0,1 m NaCl + [Q]	He ан./4,44		Q + Ab + Am + Chl	P
26	K-7	500	1,0 m H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> + 0,1 m NaCl + 0,01 m HCl + [Q]	2,65/3,80		Q + Ab + Chl + Am	P
27	K-2	500	0,1 m H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> + 1,0 m NaCl	5,48/6,36		Ab + Am + Chl + (Bi)	P
28	K-44	500	2,0 m H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> + 0,05 m FeCl <sub>2</sub> + [Q]	He ан./3,00		Tu + (Q)	T
29	K-34	500	1,0 m H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> + 0,001 m FeCl <sub>2</sub> + [Q]	He ан./4,38		Q + Tu + (Pl, Am, Bi)	QT
30	K-56	500	1,0 m H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> + 0,01 m FeCl <sub>2</sub> + [Q]	He ан./2,65		Tu + Q + Chl	QT
31	K-70	500	1,0 m H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> + 0,01 m FeCl <sub>2</sub> + [Q]	3,70/2,60		Tu + Q + Chl	QT
32	K-200	500	1,0 m H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> + 0,01 m FeCl <sub>2</sub> + 0,01 m HCl	2,30/1,84		Tu	T
33	K-185	500	1,0 m H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> + 0,01 m FeCl <sub>2</sub> + 0,01 m HCl + [Q]	He ан./2,70	NNO	Tu + Q + Chl	QT
34	K-28	500	1,0 m H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> + 0,05 m FeCl <sub>2</sub> + [Q]	2,30/1,84		Tu + Q + (Bi)	QT
35	K-81	500	1,0 m H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> + 0,01 m FeCl <sub>3</sub> + [Q]	1,70/2,11	x/ан	Tu + Q + Chl	QT
36	K-84	500	1,0 m H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> + 0,01 m FeCl <sub>3</sub> + [Q]	He ан./3,51	NNO, x/ан	Tu + Q + (Bi)	QT
37	K-77	500	1,0 m H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> + 0,01 m FeCl <sub>3</sub> + [Q]	1,58/1,60	x/ан	Q + Tu + (Bi)	QT
38	K-18	500	1,0 m H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> + 0,01 m FeCl <sub>2</sub> + 0,1 m NaCl + [Q]	2,95/2,69		Q + Tu + (Bi)	QT
39	K-106	500	1,0 m H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> + 0,05 m FeCl <sub>2</sub> + 0,05 m HCl + 0,3 m NaCl + [Q]	He ан./1,83	x/ан	Q + Tu + (Pl)	QT
40	K-8	500	1,0 m H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> + 0,1 m FeCl <sub>2</sub> + 0,1 m NaCl + [Q]	2,00/2,00		Q + Tu	QT
41	K-21	500	1,0 m H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> + 0,1 m FeCl <sub>2</sub> + 1,0 m NaCl + [Q]	2,50/2,29		Q + Ab + Chl	QT
42	K-30	500	1,0 m H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> + 0,01 m FeCl <sub>2</sub> + 0,01 m MgCl <sub>2</sub> + [Q]	He ан./1,63		Q + Tu + Chl	QT
43	K-23	500	1,0 m H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> + 0,1 m MgCl <sub>2</sub> + 0,9 m NaCl + [Q]	3,10/1,48		Q + Tu + (Pl)	QT
44	K-31	500	1,0 m H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> + 0,1 m FeCl <sub>2</sub> + 0,1 m KCl + [Q]	2,36/1,80		Q + Tu	QT
45	K-36	500	1,0 m H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> + 0,1 m FeCl <sub>2</sub> + 0,5 m KCl + [Q]	2,30/2,20		Q + Ksp	QF
46	K-22	500	1,0 m H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> + 0,1 m FeCl <sub>2</sub> + 1,0 m KCl + [Q]	2,60/4,50	0,01 m H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Ksp + Bi + Tu + (Q)	FT
47	K-163	500	1,0 m H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> + 0,01 m FeCl <sub>2</sub> + 0,1 m HCl + 0,1 m KCl + [Q]	He ан./1,67		Tu + Q + (Ms)	QT
48	K-108	500	0,7 m H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> + 0,01 m FeCl <sub>2</sub> + 0,1 m HCl + 0,3 m NaCl + 0,1 m KCl + [Q]	1,10/1,68		Tu + Q + (Ms)	QT
49	K-68	500	0,7 m H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> + 0,01 m FeCl <sub>2</sub> + [Q]	2,98/2,70	x/ан	Q + Tu + Chl + (Pl)	QT
50	K-62	500	0,5 m H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> + 0,01 m FeCl <sub>2</sub> + [Q]	3,00/2,75	x/ан	Q + x-And + Chl	SQ
51	K-128	500	0,4 m H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> + 0,01 m FeCl <sub>2</sub> + [Q]	He ан./2,60	x/ан	Q + x-And + Chl	SQ
52	K-132	500	0,1 m H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> + 0,01 m FeCl <sub>2</sub> + 0,01 m HCl + [Q]	2,60/He ан.	0,01 m C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , x/ан	Q + x-And + Chl + (Bi)	SQ
53	K-120	500	0,1 m H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> + 0,01 m FeCl <sub>2</sub> + 0,01 m HCl + 0,1 m NaCl + [Q]	2,60/4,65		Q + Ab + Chl	P
54	K-42	500	0,1 m H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> + 0,05 m FeCl <sub>2</sub> + [Q]	2,90/2,23		Q + And + Chl	SQ
55	K-43	500	0,1 m H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> + 0,05 m MgCl <sub>2</sub> + [Q]	4,90/2,00		Q + Prl + Chl	SQ
56	K-63	450	1,0 m H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> + 0,01 m FeCl <sub>2</sub> + [Q]	3,70/3,30	x/ан	Q + Chl + Tu	QT
57	K-88	450	0,7 m H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> + 0,01 m FeCl <sub>2</sub> + 0,01 m HCl + [Q]	1,83/2,43	x/ан	Q + Prl + Tu	QT-SQ
58	K-104	460	0,5 m H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> + 0,01 m FeCl <sub>2</sub> + 0,01 m HCl + [Q]	He ан./2,58		Q + Chl + Prl	SQ
59	K-66	400	2,0 m H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> + 0,01 m FeCl <sub>2</sub> + [Q]	He ан./3,40	x/ан	Q + Tu + Chl	QT
60	K-162	400	2,0 m H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> + 0,01 m FeCl <sub>2</sub> + 0,01 m HCl + [Q]	He ан.	0,01 m C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Q + Tu + (Pl, Bi)	QT
61	K-69	400	1,4 m H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> + 0,01 m FeCl <sub>2</sub> + [Q]	He ан./3,40		Q + Tu + Chl	QT

Таблица III (окончание)

1	2	3	4	5	6	7	8
62	К-129	400	1,2 м H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> + 0,01 м FeCl <sub>2</sub> + 0,01 м HCl + [Q]	2,60/He ан.		Q + Tu + Prl	QT-SQ
63	К-61	400	1,0 м H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> + 0,01 м FeCl <sub>2</sub> + [Q]	3,45/3,35	х/ан	Q + Prl + Chl	SQ
64	К-60	400	0,01 м H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> + 0,01 м FeCl <sub>2</sub> + [Q]	He ан./2,98		Q + Prl + Chl	SQ
65	К-57	400	0,001 м H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> + 0,05 м FeCl <sub>2</sub> + [Q]	3,2/2,8		Prl + Chl + Q	SQ
66	К-89	330	1,4 м H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> + 0,01 м FeCl <sub>2</sub> + 0,01 м HCl + [Q]	He ан./1,97	х/ан	Q + Kl + Chl	SQ-A
67	К-67	300	2,0 м H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> + 0,01 м FeCl <sub>2</sub> + [Q]	He ан./2,65	х/ан	Q + Tu + Kl	QT, A
68	К-85	300	2,0 м H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> + 0,01 м FeCl <sub>2</sub> + 0,01 м HCl + [Q]	He ан./2,05	х/ан	Q + Tu + Kl	QT, A
69	К-131	300	1,7 м H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> + 0,01 м FeCl <sub>2</sub> + 0,01 м HCl + [Q]	He ан.	х/ан	Q + Kl + Chl + (Bi)	A
70	К-72	300	1,4 м H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> + 0,01 м FeCl <sub>2</sub> + [Q]	He ан./2,45	720 ч	Q + Kl + Chl	A, SQ
71	К-27	300	1,0 м H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> + 0,1 м FeCl <sub>2</sub> + 1,0 м NaCl + [Q]	2,50/4,00		Q + Ab + Chl + Ep	P
72	К-59	300	0,1 м H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> + 0,05 м FeCl <sub>2</sub> + [Q]	2,90/3,17	266ч, х/ан	Q + Kl + Chl	A, SQ
73	К-168	500	2,0 м H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> + 0,5 м NaCl + 0,01 м NaOH + [Q]		0,01 м H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Tu + Ab + (Q)	TF
74	К-9	500	0,7 м H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> + 0,07 м Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> · 10H <sub>2</sub> O + 0,17 м HCl + [Q]	6,50/6,55		Aeg + Aam + Ab	AA
75	К-115	500	0,6 м H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> + 0,1 м Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> · 10H <sub>2</sub> O + [SiO <sub>2</sub> ]	7,73/He ан.		Aeg + Aam + Ab	AA

\* х/ан — химический анализ закалочного раствора после опыта.

Таблица IV

Условия и результаты опытов по моделированию кислотного метасоматоза под действием хлоридных растворов, содержащих углекислоту и серу

№ п/п	№ опыта	Исходная порода	T, °C	Состав и концентрация раствора, моль/кг H <sub>2</sub> O	pH до/после опыта	X <sub>CO<sub>2</sub></sub>	Прочие условия	Фазовый состав тыловой зоны	Тип колонки
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Хлоридные растворы с углекислотой									
1	1154	Гранодиорит	500	0,1mHCl + 1,0mKCl + 0,1mMgCl <sub>2</sub> + [Q]	1,40/1,60	(0,1)	V = 39 см <sup>3</sup>	Q + Ser + (Ksp)	QS
2	1155	"	500	0,01mHCl + 1,0mKCl + 0,1mMgCl <sub>2</sub> + [Q]	2,35/1,65	(0,1)	V = 39 см <sup>3</sup>	Q + Phl + (Ksp)	GU
3	1103	"	500	0,001mHCl + 1,0mKCl + 0,1mMgCl <sub>2</sub> + [Q]	3,70/1,70	(0,1)		Q + Phl + (Ksp)	GU
4	1166	"	500	1,0mKCl + 0,1mMgCl <sub>2</sub> + [Q]	7,00/1,55	(0,1)		Q + Phl	GU
5	311	Q-диорит	450	10 <sup>-4</sup> mHCl + 1,0mKCl	4,10/6,00	0,05	P = 1,25 кбар, V = 61 см <sup>3</sup>	Ser + Cc + (Bi, Am)	QS
6	303	"	400	0,1mHCl + 1,0mKCl	Не ан./1,00	1,25	P = 1,6 кбар	Prl	SQ
7	401	"	400	0,05mHCl + 1,0mKCl + [SiO <sub>2</sub> ]	1,60/1,70	0,2		Q + Ksp + (Pl)	GU
8	1147	Гранодиорит	400	0,01mHCl + 1,0mKCl + 10 <sup>-1</sup> mMgCl <sub>2</sub> + [Q]	2,30/2,90	(0,1)	V = 39 см <sup>3</sup>	Q + Ser + (Ksp)	QS
9	1188	"	400	0,001mHCl + 1,0mKCl + [Q]	3,05/3,70	(0,1)		Q + Ksp + Dol + (Bi)	GU
10	1159	"	400	0,001mHCl + 1,0mKCl + 0,1mMgCl <sub>2</sub> + [Q]	2,40/3,10	(0,1)		Q + Phl + (Dol + Ksp)	GU
11	1149	"	400	10 <sup>-4</sup> mHCl + 1,0mKCl + 0,1mMgCl <sub>2</sub> + [Q]	5,20/3,10	(0,1)	V = 39 см <sup>3</sup>	Q + Phl + (Ksp)	GU
12	1075	"	400	1,0mKCl + 0,1mMgCl <sub>2</sub> + [Q]		(0,1)		Q + Phl	GU
13	407	Q-диорит	380	0,06mHCl + 1,0mKCl + SiO <sub>2</sub>	1,60/3,69	0,2		Q + Ser + (Chl, Pl)	QS
14	1168	Гранодиорит	350	0,1mHCl + 1,0mKCl + [Q]	1,30/1,60	(0,1)		Q + Prl + Chl	SQ
15	398	Q-диорит	350	0,1mHCl + 1,0mKCl + [SiO <sub>2</sub> ]	1,10/1,02	0,2		Q + Prl + Chl + (Pl)	SQ
16	1182	Гранодиорит	350	0,01mHCl + 1,0mKCl + [Q]	1,80/3,09	(0,1)		Q + Ser + Chl	B
17	393	Q-диорит	350	0,01mHCl + 1,0mKCl + [SiO <sub>2</sub> ]	2,10/2,60	0,2		Q + Ser + Chl + (Pl)	B
18	1189	Гранодиорит	350	0,001mHCl + 1,0mKCl + [Q]	3,05/3,43	(0,1)		Q + Ser + Chl	B
19	1186	"	350	10 <sup>-4</sup> mHCl + 1,0mKCl + [Q]	4,55/3,38	(0,1)		Q + Ksp + Ank	GU
20	314	Q-диорит	350	10 <sup>-4</sup> mHCl + 0,1mKCl + [SiO <sub>2</sub> ]	4,00/4,75	0,01		Q + Ser + Ank	B

Т а б л и ц а IV (продолжение)

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
21	307/1	Q-диорит	350	$10^{-4} \text{mHCl} + 0,1 \text{mKCl} + [\text{SiO}_2]$	3,90/5,10	0,05	$P = 1,85 \text{ кбар}$	$Ms + Chl + (Bi)$	B
22	320	"	350	$5 \cdot 10^{-5} \text{mHCl} + 5 \cdot 10^{-5} \text{mKCl} + [\text{SiO}_2]$	3,95/5,20	0,1	$P > 3,0 \text{ кбар}$	$Q + Hmc + Ank + (Bi)$	AH
23	1185	Гранодиорит	350	$0,1 \text{mKCl} + [Q]$	6,10/3,10	(0,1)		$Q + Ksp + Ank + (Bi)$	GU
24	400	Q-диорит	340	$0,02 \text{mHCl} + 1,0 \text{mKCl} + [\text{SiO}_2]$	He ан./2,32	0,1		$Q + Ser + (Pl, Bi)$	B
25	1158	Гранодиорит	340	$0,01 \text{mHCl} + 1,0 \text{mKCl} + 0,1 \text{mMgCl}_2 + [Q]$	2,40/3,60	(0,1)		$Q + Ser + Chl + (Pl, Ank)$	B
26	1142	"	340	$0,001 \text{mHCl} + 1,0 \text{mKCl} + 0,1 \text{mMgCl}_2 + [Q]$	3,40/3,50	(0,1)	$V = 39 \text{ см}^3$	$Q + Ser + Chl + (Pl, Ksp)$	B
27	1143	"	340	$10^{-5} \text{mHCl} + 1,0 \text{mKCl} + 0,1 \text{mMgCl}_2 + [Q]$	5,45/3,20	(0,1)	$V = 39 \text{ см}^3$	$Q + Ser + Chl + (Ksp)$	B
28	1144	"	340	$1,0 \text{mKCl} + 0,1 \text{mMgCl}_2 + [Q]$	6,05/3,10	(0,1)	$V = 39 \text{ см}^3$	$Q + Ser + Chl + (Ksp)$	B
29	19-П	Серпентинит	330	$0,08 \text{mHCl} + 0,03 \text{mK}_2 \text{SiO}_3$	1,84/2,75	0,1		$Q + Mgs + (Srp)$	L
30	18-П	"	330	$0,06 \text{mHCl} + 0,03 \text{mK}_2 \text{SiO}_3$	2,45/4,37	0,1		$Tlc + Mgs + (Srp)$	TCa
31	372	Q-диорит	330	$0,01 \text{mHCl} + 0,1 \text{mKCl} + [\text{SiO}_2]$	2,15/2,90	0,1		$Q + Ser + (Bi)$	QS
32	1184	Гранодиорит	330	$5 \cdot 10^{-4} \text{mHCl} + 1,0 \text{mKCl} + [Q]$	3,75/3,60	(0,1)		$Q + Ser + Chl$	B
33	402	Q-диорит	320	$0,01 \text{mHCl} + 0,1 \text{mKCl} + [\text{SiO}_2]$	2,10/2,80	0,1		$Q + Ser + Chl$	B, QS
34	395	"	320	$0,01 \text{mHCl} + 1,0 \text{mKCl} + [\text{SiO}_2]$	2,10/2,34	0,01		$Q + Ser + Chl + (Pl)$	QS
35	375	"	320	$0,005 \text{mHCl} + 1,0 \text{mKCl} + [\text{SiO}_2]$	2,40/4,13	0,1		$Q + Ser + Chl + (Bi)$	B
36	394	"	310	$0,01 \text{mHCl} + 1,0 \text{mKCl} + [\text{SiO}_2]$	2,10/2,36	0,01		$Q + Ser + Chl + (Pl)$	QS
37	1164	Гранодиорит	300	$0,5 \text{mHCl} + 1,0 \text{mKCl} + [Q]$	0,70/0,80	(0,1)		$Q + Kl$	A
38	1163	"	300	$0,1 \text{mHCl} + 1,0 \text{mKCl} + [Q]$	1,30/1,80	(0,1)		$Q + Kl + Hmc + Chl$	AH
39	14-П	Серпентинит	300	$0,08 \text{mHCl} + 0,025 \text{mK}_2 \text{SiO}_3$	1,70/5,65	0,1	720 ч	$Q + Ser$	L
40	397	Q-диорит	300	$0,06 \text{mHCl} + 1,0 \text{mKCl} + [\text{SiO}_2]$	He ан./1,33	0,1	$P = 0,5 \text{ кбар}$	$Q + Hmc + Chl + (Pl)$	AH
41	11-П	"	300	$0,06 \text{mHCl} + 0,025 \text{mK}_2 \text{SiO}_3$	1,84/2,94	0,1		$Q + Mgs + (Srp)$	L
42	21-П	"	300	$0,055 \text{mHCl} + 0,025 \text{mK}_2 \text{SiO}_3$	2,29/4,65	0,1		$Tlc + Mgs + (Srp)$	TCa
43	20-П	"	300	$0,05 \text{mHCl} + 0,025 \text{mK}_2 \text{SiO}_3$	2,55/3,96	0,2	504 ч	$Q + Mgs + (Srp)$	L
44	354	"	300	$0,01 \text{mHCl} + 0,1 \text{mKCl} + \text{SiO}_2$	2,20/2,92	0,1		$Q + Ser + Chl + (Bi)$	B
45	1110/1	Гранодиорит	300	$0,01 \text{mHCl} + 1,0 \text{mKCl} + [Q]$	2,50/3,80	(0,1)		$Q + Ser + Chl + (Bi)$	B
46	409	Верлит	300	$0,01 \text{mHCl} + 1,0 \text{mKCl} + \text{SiO}_2$	2,10/4,89	0,1		$Q + Ank + Ser + (Cpx, Ol)$	L
47	391/5	Серпентинит	300	$0,01 \text{mHCl} + 1,0 \text{mKCl} + \text{SiO}_2$	2,10/5,17	0,1		$Tlc + Mgs + (Srp)$	
48	399	Q-диорит	300	$0,01 \text{mHCl} + 1,0 \text{mKCl} + \text{SiO}_2$	2,10/2,29	0,01		$Q + Ser + Chl + (Pl, Am)$	QS
49	392	"	300	$0,01 \text{mHCl} + 1,0 \text{mKCl} + \text{SiO}_2$	2,10/2,50	0,05	$P = 0,5 \text{ кбар}$	$Q + Ser + Chl + (Pl)$	B

50	388	"	300	$0,001 \text{mHCl} + 1,0 \text{mKCl} + \text{SiO}_2$	He ан./3,98	0,01	$P = 0,5 \text{ кбар}$	$Q + Ser + Chl + (Pl, Bi)$	B
51	1109/1	Гранодиорит	300	$0,001 \text{mHCl} + 1,0 \text{mKCl} + [Q]$	3,40/3,95	(0,1)		$Q + Ser + Chl + (Ksp, Bi)$	B
52	1104	"	300	$0,001 \text{mHCl} + 1,0 \text{mKCl} + 0,1 \text{mMgCl}_2 + [Q]$	3,70/3,80	(0,1)		$Q + Ser + Chl + (Ksp)$	B
53	1118	"	300	$10^{-4} \text{mHCl} + 1,0 \text{mKCl} + [Q]$	4,00/5,15	(0,1)		$Q + Ser + Chl + (Am, Bi)$	B
54	1139	"	300	$10^{-4} \text{mHCl} + 1,0 \text{mKCl} + 0,1 \text{mMgCl}_2 + [Q]$	5,10/4,05	(0,1)	$V = 39 \text{ см}^3$	$Q + Ser + Chl + (Pl, Ksp)$	B
55	1167	"	300	$1,0 \text{mKCl} + 0,1 \text{mMgCl}_2 + [Q]$	7,00/3,85	(0,1)		$Q + Ser + Chl + (Pl, Ksp)$	B
56	357	Q-диорит	300	$1,0 \text{mKCl} + \text{SiO}_2$	5,95/4,95	0,1		$Q + Ser + Chl + (Pl, Bi)$	B
57	408	"	290	$0,01 \text{mHCl} + 1,0 \text{mKCl} + [Q]$	He ан./2,55	0,01		$Q + Ser + Chl + (Pl, Bi)$	QS
58	400	"	290	$0,01 \text{mHCl} + 1,0 \text{mKCl} + \text{SiO}_2$	2,10/3,00	0,01		$Q + Ser + Chl + (Pl, Bi)$	B
59	1181	Гранодиорит	280	$0,01 \text{mHCl} + 1,0 \text{mKCl} + [Q]$	1,80/2,97	(0,1)		$Q + Ser + Chl + (Pl, Bi)$	B
60	1179	"	280	$1,0 \text{mKCl} + [Q]$	6,30/3,25	(0,1)		$Q + Ser + Chl + (Pl, Bi)$	B
61	16-П	Серпентинит	270	$0,08 \text{mHCl} + 0,025 \text{mK}_2 \text{SiO}_3$	1,70/5,65	0,1	720 ч	$Q + Ser$	L
62	1165	Гранодиорит	250	$0,5 \text{mHCl} + 1,0 \text{mKCl} + [Q]$	0,70/0,80	(0,1)		$Q + Kl + (Ksp, Pl)$	A
63	1162	"	250	$0,1 \text{mHCl} + 1,0 \text{mKCl} + [Q]$	1,30/1,80	(0,1)		$Q + Kl + Chl + (Ksp, Pl)$	A
64	1180	"	250	$0,01 \text{mHCl} + 1,0 \text{mKCl} + [Q]$	1,80/2,88	(0,1)		$Q + Kl + Chl + (Ms, Ksp)$	A
65	389	Q-диорит	250	$0,01 \text{mHCl} + 1,0 \text{mKCl} + [\text{SiO}_2]$	He ан./2,31	0,01	$P = 0,5 \text{ кбар}$	$Q + Kl + Chl + (Pl, Am)$	A
66	387	"	250	$0,001 \text{mHCl} + 1,0 \text{mKCl} + [\text{SiO}_2]$	He ан./4,30	0,01	$P = 0,5 \text{ кбар}$	$Q + Ser + Chl + (Pl, Bi)$	B
67	1128	Гранодиорит	250	$0,001 \text{mHCl} + 1,0 \text{mKCl} + [Q]$	3,40/3,70	(1,0)	$V = 39 \text{ см}^3$	$Q + Ser + Chl + (Ksp, Bi)$	B
68	1113	"	250	$10^{-4} \text{mHCl} + 1,0 \text{mKCl} + [Q]$	4,10/3,55	(0,1)		$Q + Ser + Chl + (Ksp, Bi)$	B
69	1178	"	250	$1,0 \text{mKCl} + [Q]$	6,30/3,43	(0,1)		$Q + Ser + Chl + (Ksp, Bi)$	B
70	308	Q-диорит	200	$10^{-4} \text{mHCl} + 0,1 \text{mKCl}$	4,10/4,70	0,05	$P > 3,0 \text{ кбар}$	$Q + Hmc + Ank + (Pl, Bi)$	AH

№ п/п	№ опыта	Исходная порода	T, °C	Состав и концентрация раствора моль/кг H <sub>2</sub> O	[S], моль/кг H <sub>2</sub> O	X <sub>CO<sub>2</sub></sub>	pH до/после опыта	Прочие условия	Фазовый состав тьловой зоны	Тип колонки
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11

## Хлоридные растворы с углекислотой и серой

71	379	Q-диорит	360	$1,0 \text{mKCl} + [\text{SiO}_2]$	0,01	0,1	6,00/3,43		$Q + Ksp + Py + Dol$	GU
72	329	Q-диорит	350	$5 \cdot 10^{-4} \text{mHCl} + 0,05 \text{mKCl} + [\text{SiO}_2]$	0,3	0,1	3,30/1,75	$P > 3,0 \text{ кбар}$	$Hmc + Py + (Anh, Q)$	A
73	361	"	350	$0,1 \text{mKCl} + [\text{SiO}_2]$	0,02	0,1	6,10/2,55	$P = 2,0 \text{ кбар}$	$Hmc + Py + Q + (Anh)$	A
74	355	"	350	$0,1 \text{mKCl} + [\text{SiO}_2]$	0,02	0,1	6,10/3,04		$Py + Ser + (Anh, Q)$	QS

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
75	324	Q-диорит	350	$5 \cdot 10^{-4} mHCl + 0,07mKCl + [SiO_2]$	0,01mH <sub>2</sub> S	0,1	4,00/5,10	$P > 3,00$ кбар	$Q + Hmc + Chl + (Bi)$	A
76	374	"	350	1,0mKCl + [SiO <sub>2</sub> ]	0,004	0,1	5,90/4,80		$Ms + Ksp + Py + (Q, Pl)$	Gu
77	356	"	350	0,1mKCl + [SiO <sub>2</sub> ]	0,002	0,1	6,10/3,10		$Ksp + Ser + Py + (Anh, Pl)$	Gu
78	381	"	330	0,85mKCl + [SiO <sub>2</sub> ]	0,02	0,1	6,00/2,89		$Ser + Py + Q + (Anh, Bi)$	B
79	368	"	330	1,0mKCl + [SiO <sub>2</sub> ]	0,02	0,1	5,95/2,70		$Q + Ser + Py + (Anh, Pl)$	B
80	359	"	320	0,1mKCl + [SiO <sub>2</sub> ]	0,02	0,1	6,25/2,62		$Ser + Py + Q + (Anh, Pl)$	A
81	380	"	320	0,7mKCl + [SiO <sub>2</sub> ]	0,02	0,1	6,00/2,66		$Ser + Q + Py + (Anh, Pl)$	B
82	370	"	320	0,7mKCl + [SiO <sub>2</sub> ]	0,02	0,1	6,00/3,60		$Q + Ser + Py + Ksp + (Cc)$	B, Gu
83	366	"	320	1,0mKCl + [SiO <sub>2</sub> ]	0,02	0,1	5,95/2,64		$Q + Ser + Py + (Anh, Bi)$	A
84	366	"	310	1,0mKCl + [SiO <sub>2</sub> ]	0,02	0,1	6,10/2,68	572 ч	$Q + Hmc + Py + (Anh, Bi)$	A
85	362	"	310	0,1mKCl + [SiO <sub>2</sub> ]	0,02	0,1	6,00/2,86	402 ч	$Q + Sez + Py + (Anh, Bi)$	B
86	412	Гранодиорит	300	3,0mKCl + [SiO <sub>2</sub> ]	0,6	0,1	He ан./1,96	671 ч	$Q + Ser + Py + (Pl, Ksp)$	B
87	345	Q-диорит	300	0,1mKCl + [SiO <sub>2</sub> ]	0,3	0,1	5,98/4,73	$P = 2,2$ кбар, NNO	$Q + Ser + (Anh, Bi)$	B
88	328	"	300	$0,1mKCl + 5 \cdot 10^{-4} m HCl + 0,26 + [SiO_2]$		0,1	3,60/2,05	$P > 3,0$ кбар	$Q + Hmc + Py + (Anh)$	A
89	411	"	300	1,0mKCl + [SiO <sub>2</sub> ]	0,20	0,1	He ан./2,17	672 ч	$Q + Ser + Hmc + Py + (Anh)$	B
90	376	"	300	0,1mKCl + [SiO <sub>2</sub> ]	0,03	0,1	6,00/2,24		$Q + Kl + Py + (Anh, Bi)$	A
91	344	"	300	0,1mKCl + [SiO <sub>2</sub> ]	0,03	0,1	5,98/4,60	$P = 2,2$ кбар, NNO	$Q + Ser + Py + (Pl, Bi)$	B
92	338	"	300	0,1mKCl + $10^{-5} mHCl$	0,03	0,1	6,50/2,30	$P = 2,9$ кбар	$Py + Hmc + Q + (Anh, Bi)$	A
93	336	"	300	0,1mKCl + $10^{-5} mHCl + [SiO_2]$	0,03	0,2	6,65/2,40	$P > 3,0$ кбар	$Hmc + Py + (Anh)$	A
94	369	"	300	0,1mKCl + [SiO <sub>2</sub> ]	0,02	0,1	6,10/2,82	1344 ч	$Q + Ser + Py + Hmc + (Anh)$	B
95	348	"	300	0,1mKCl + [SiO <sub>2</sub> ]	0,02	0,1	6,10/3,02		$Q + Hmc + Ser + Py + (Anh)$	A, B
96	349	"	300	0,1mKCl + [SiO <sub>2</sub> ]	0,02	0,05	6,05/3,30		$Q + Hmc + Ser + Py + (Anh)$	A, B
97	377	"	300	0,9mKCl + [SiO <sub>2</sub> ]	0,02	0,1	6,00/2,84		$Q + Ser + Py + (Anh, Pl)$	B
98	353	"	300	1,0mKCl + [SiO <sub>2</sub> ]	0,02	0,1	5,95/3,04		$Q + Ser + Py + (Anh)$	B
99	358/I	"	300	1,0mKCl + [SiO <sub>2</sub> ]	0,02	0,1	5,95/4,90	2012 ч	$Q + Ser + Ksp + Py + (Anh)$	B, Gu
100	1105	Гранодиорит	300	1,0mKCl + [SiO <sub>2</sub> ]	0,02	(0,1)	5,90/4,55		$Q + Ser + Py$	B
101	350	Q-диорит	300	0,1mKCl + [SiO <sub>2</sub> ]	0,02	0,1	6,10/2,65	$P = 0,5$ кбар	$Q + Hmc + Py + (Anh, Bi)$	A
102	343	"	300	0,1mKCl + [SiO <sub>2</sub> ]	0,003	0,05	5,70/4,90	$P = 0,75$ кбар	$Q + Ser + Py + (Am, Bi)$	B
103	342	"	300	0,01mKCl + [SiO <sub>2</sub> ]	0,003	0,1	5,77/5,15	$P = 2,2$ кбар	$Q + Ser + Hmc + Chl + Py$	A, B
104	340	"	300	0,1mKCl + [SiO <sub>2</sub> ]	0,003	0,1	5,50/4,87	$P = 2,2$ кбар	$Q + Ser + Hmc + Chl + Py$	A, B
105	341	"	300	1,0mKCl + [SiO <sub>2</sub> ]	0,003	0,1	6,13/4,10	$P = 2,2$ кбар	$Q + Ser + Chl + Py + (Pl, Bi)$	B
106	335	"	300	0,1mKCl + $10^{-5} mHCl + [SiO_2]$	0,003	0,1	6,65/5,15	$P = 2,9$ кбар, 672 ч	$Q + Hmc + Py + (Bi)$	A
107	351	"	300	0,1mKCl + [SiO <sub>2</sub> ]	0,003	0,1	6,05/4,33		$Q + Ser + Ksp + (Bi)$	B, Gu
108	352	"	300	1,0mKCl + [SiO <sub>2</sub> ]	0,003	0,05	5,95/4,80		$Q + Ser + Py + Ksp + (Bi, Pl)$	B, Gu
109	382	"	280	1,0mKCl + [SiO <sub>2</sub> ]	0,01	0,1	6,00/4,05		$Q + Ser + Py + (Pl, Bi)$	B
110	378	"	280	1,0mKCl + [SiO <sub>2</sub> ]	0,01	0,1	6,00/5,07		$Q + Ser + Py + (Pl, Bi)$	B
111	326	"	250	0,05mKCl + $5 \cdot 10^{-4} mHCl + [SiO_2]$	0,05mH <sub>2</sub> S	0,1	3,50/5,13	$P > 3,0$ кбар	$Q + Hmc + Py + (Ank)$	A
112	363	"	250	0,07mKCl + [SiO <sub>2</sub> ]	0,02	0,1	5,85/2,46		$Q + Kl + Py + (Anh)$	A
113	367	"	250	1,0mKCl + [SiO <sub>2</sub> ]	0,02	0,1	5,95/2,50		$Q + Kl + Py + Chl + (Pl)$	A
114	405	"	250	1,0mKCl + [SiO <sub>2</sub> ]	0,018	0,1	He ан./2,65		$Q + Kl + Py + Chl + (Pl)$	A
115	373	"	250	1,0mKCl + [SiO <sub>2</sub> ]	0,01	0,1	5,90/3,79		$Q + Ser + Py + Chl + (Pl)$	B
116	406	"	250	1,0mKCl + [SiO <sub>2</sub> ]	0,004	0,1	He ан./4,32		$Q + Ser + Chl + (Pl, Bi)$	B
117	365	"	250	1,0mKCl + [SiO <sub>2</sub> ]	0,001	0,1	6,00/5,26		$Q + Ser + Chl + Ksp + (Pl, Bi)$	B
118	325	"	200	0,05mKCl + $5 \cdot 10^{-4} mHCl + [SiO_2]$	0,05	0,01	He ан./4,90	$P = 0,35$ кбар	$Q + Ser + Chl + (Pl, Am)$	B

Таблица V

Химический состав минералов экспериментальных колонок кислотного метасоматоза по данным локального анализа на микрозонде (в мас.%)

№ анализа	№ опыта	№ точек	Минерал	Фазовый состав зоны	SiO <sub>2</sub>
1	2	3	4	5	6

## Эксперименты в хлоридных растворах

1	Д-6	11	And	x-And	35,3
2	Д-6	19	And	x-And	35,3
3	Д-6	3	x-And	x-And	17,8
4	Д-6	14	x-And	x-And	18,5
5	Д-62	9	x-And	x-And+Chl+(Pg, Pl)	17,5
6	501	5	x-And	x-And+Chl+(Pg, Pl, Am)	19,0
7	230	6	x-And	x-And	19,5
8	230	6	x-And	x-And	21,7
9	230	5	x-And	x-And	21,2
10	230	10	x-And	x-And	20,8
11	М-8	1	Prl	Q+Prl	66,1
12	М-8	3	Prl	Q+Prl+Ms	63,5
13	509	1	Prl	Q+Prl+(Am)	64,8
14	509	19	Prl	Q+Prl+(Am)	61,7
15	М-13	1	Prl	Q+Prl	67,8
16	М-13	3	Prl	Q+Prl	67,9
17	М-13	19	Prl	Q+Ms+Prl+(Pl)	66,1
18	М-10	4	Prl	Q+Prl	63,6
19	М-10	11	Prl+Ms	Q+Ms+Prl	54,2
20	Д-6		(Prl)	And+(x-And, Q, Prl)	62,2
21	М-11	1	Kl+Q	Q+Kl	50,6
22	М-11	3	Kl+Q	Q+Kl	48,9
23	М-11	5	Hmc	Q+Ms+Kl+(Ksp, Pl)	53,3
24	Д-65	21	(Kl)	Ab+Chl+Zo+(Pl, Am)	46,7
25	Д-20	9	Pg	Ab+Chl+(Pl, Am)	45,6
26	Д-20	7	Pg	Pg+Chl+(Pl, Am)	44,2
27	Д-20	8	Pg+Chl	Pg+Chl+(Pl, Am)	43,9
28	Д-63	10	(Pg)→Chl	Pg+Chl+Zo+(Pl, Am)	37,8
29	501	16	Pg+Am	Pg+Am+Chl+(Q, Pl)	54,6
30	Д-64	18	(Pg)→Ab	Ab+Chl+Zo+(Pl, Am, Ksp)	60,7
31	Д-20	14	(Dsp)	Pg+Chl+(Pl, Am, Ksp)	0,0
32	М-10	6	Ms+Prl	Q+Ms+Prl	49,2
33	М-1	5	Ms	Q+Ms	50,0
34	М-1	20	Ms	Q+Ksp+Ms+Bi	45,2
35	М-1	30	Ms	Q+Ksp+Bi+Ms+(Pl)	49,8
36	М-2	5	Ms+Pl	Q+Pl+Ksp+Ms	49,9
37	М-2	10	Ms	Q+Pl+Ksp+Bi+Ms	45,2
38	М-13	8	Ms	Q+Ms+Prl	46,9
39	М-13	24	(Pl)→Ms	Q+Pl+Ms+(Prl)	51,2
40	М-13	26	Ms	Q+Pl+Ms+(Prl)	46,8
41	М-13	29	Ms	Q+Pl+Ksp+Ms+Bi	46,3
42	М-13	37	Ms	Q+Pl+Ksp+Bi+(Ms)	47,3
43	509	39	Ms	Q+Ms+Prl+(Chl)	48,3

TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	MnO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	Σ
7	8	9	10	11	12	13	14	15

## Эксперименты в хлоридных растворах

0,2	64,1	0,0	0,0	0,0	0,3	0,0	0,1	100,0
0,3	64,2	0,0	0,0	0,0	0,2	0,0	0,0	100,0
0,0	75,7	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	93,5
0,0	74,5	0,0	0,0	0,0	0,0	0,5	0,0	93,5
0,3	75,4	0,4	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	93,5
0,7	69,0	0,0	0,8	0,0	1,6	1,7	0,7	93,5
0,0	73,9	0,0	0,0	0,0	0,1	0,0	0,0	93,5
0,0	72,1	0,0	0,0	0,0	0,1	0,0	0,0	93,9
0,0	71,3	0,0	0,0	0,0	0,1	0,4	0,0	93,0
0,0	71,5	0,0	0,0	0,0	0,0	0,6	0,0	92,9
0,2	26,8	0,5	0,0	0,1	0,1	0,7	0,5	95,0
0,2	26,9	1,0	0,1	0,4	0,5	0,9	1,5	95,0
0,5	28,5	0,3	He ан.	0,3	0,2	0,2	0,2	95,0
2,4	29,2	0,7	"	0,4	0,2	0,2	0,2	95,0
0,1	25,6	0,0	0,1	0,1	0,1	0,8	0,4	95,0
0,1	25,7	0,0	0,2	0,1	0,1	0,7	0,3	95,0
1,6	22,5	0,4	0,0	0,0	0,8	2,1	1,5	95,0
2,9	27,7	0,0	0,1	0,1	0,1	0,3	0,2	95,0
0,2	29,8	1,0	0,0	2,0	0,5	1,4	5,9	95,0
0,5	32,0	0,0	0,0	0,0	0,1	0,0	0,2	95,0
0,0	34,5	0,0	0,1	0,6	0,0	0,0	0,2	86,0
0,0	35,4	0,7	0,1	0,7	0,0	0,1	0,1	86,0
1,0	30,7	0,9	0,1	1,3	0,2	0,0	5,5	93,0
0,0	38,5	0,8	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	86,0
0,6	40,6	0,7	0,6	0,6	3,4	3,2	0,0	95,3
0,0	41,6	0,6	0,0	0,0	5,1	3,8	0,0	95,3
1,0	35,6	4,2	0,6	3,1	1,1	5,1	0,7	95,3
0,8	21,9	9,6	0,3	13,8	1,0	4,2	0,6	90,0
0,9	12,6	2,5	1,1	18,4	2,9	3,4	0,6	97,0
0,0	26,8	0,0	0,0	0,0	0,3	10,2	0,0	98,0
0,2	84,0	0,0	0,2	0,0	0,6	0,0	0,0	85,0
0,9	32,1	1,3	0,0	1,9	0,0	0,5	9,7	95,5
0,0	31,8	0,3	0,0	1,9	1,6	1,3	8,6	95,5
0,3	32,5	1,3	0,0	2,4	0,4	2,0	11,4	95,5
0,9	28,6	1,3	0,0	2,0	0,2	1,6	11,1	95,5
0,9	28,3	1,0	0,1	3,0	0,8	3,8	7,6	95,5
0,8	32,1	1,4	0,1	3,3	0,1	2,1	10,4	95,5
0,5	33,6	1,4	0,1	0,8	0,1	0,5	11,6	95,5
0,7	31,6	0,7	0,0	1,1	0,6	2,6	7,0	95,5
0,8	33,0	1,1	0,1	1,8	0,1	1,5	10,3	95,5
0,7	33,3	1,7	0,1	1,3	0,0	0,9	11,2	95,5
1,1	32,5	1,5	0,2	1,7	0,0	0,4	10,8	95,5
0,3	37,0	0,5	He ан.	0,5	0,1	0,4	8,4	95,5

1	2	3	4	5	6
44	M-11	2	(Ms)	Q+Kl	45,7
45	Б-1	1	Ms	Ms	45,7
46	Д-63	11	Ms	Ab+Chl+Zo+Ms	46,9
47	Д-36	13	Ms+Ab	Ab+Am+Chl+Zo+Ms	51,4
48	Пр-19	33	(Pl)→Ms	Ab+Am+Chl+(Pl, Ms)	50,2
49	И-14	5	Ms+Ksp	Q+Ksp+Ms+Chl	57,3
50	И-14	3	Ms+Chl	Q+Chl+Ms	43,7
51	И-16	15	(Bi)→Chl	Q+Ksp+Chl	30,7
52	1218	6	(Chl)	Q+Pl+Am+Bi+(Ksp)	32,1
53	Д-62	8	Chl	x-And+Chl+(Pg, Pl)	32,5
54	Д-62	6	Chl	x-And+Chl+(Pg, Pl)	34,0
55	501	8	Chl	Pg+Am+Chl+(Q, Pl)	35,5
56	Д-13	15	(Bi)→Chl	Ab+Am+Chl+Zo+(Pl, Bi)	38,0
57	Д-63	13	(Pg)→Chl	Ab+Chl+Zo+(Pl, Am)	36,0
58	M-1	21	(Chl)	Q+Ms+Ksp+(Bi, Chl)	26,8
59	M-1	5	(Chl)	Q+Ms+Ksp+Bi+(Pl, Chl)	26,6
60	Д-33	14	Chl	Prl+Chl+(Pl, Am, Bi)	30,2
61	Д-65	10	Chl	Ab+Chl+Zo+(Pl, Am)	25,0
62	Д-65	34	Chl	Ab+Chl+Zo+(Pl, Am)	24,2
63	Д-65	11	Chl	Ab+Chl+Zo+(Pl, Am)	23,3
64	Д-65	27	Chl+Ab	Ab+Chl+Zo+(Pl, Am)	38,0
65	509	58	Chl	Q+Pl+Ksp+Am+Ms+Chl	30,9
66	Д-20	10	Chl	Pg+Chl+(Pl, Am, Ksp)	26,0
67	Д-20	17	Chl	Pg+Chl+(Pl, Am, Ksp)	27,2
68	Д-64	23	Chl	Ab+Chl+Zo+(Pl, Am, Ksp)	26,5
69	Д-36	3	Chl	Ab+Am+Chl+Zo+(Pl, Bi)	27,4
70	1190	8	Chl	Q+Ep+Chl+Pl	30,7
71	1190	21	Chl	Q+Pl+Ep+Chl+(Ksp)	26,0
72	1190	24	Chl	Q+Pl+Ep+Chl+(Ksp)	31,5
73	Пр-19	14	Chl	Am+Chl+Gr+(Pl)	26,0
74	Пр-19	21	Chl	Am+Chl+Gr+(Pl)	27,7
75	И-14	1	Chl	Q+Chl+(Ms)	24,3
76	Пр-19	3	Gr	Am+Chl+Gr	36,7
77	Пр-19	6	Gr	Am+Chl+Gr	37,8
78	Пр-19	18	Gr	Am+Chl+Gr	37,0
79	Пр-19	23	Zo	Ab+Am+Zo+Chl+(Pl)	39,3
80	1218	1	Ep	Ep+Pl+Am+(Q)	42,5
81	1218	2	Ep	Ep+Pl+Am+(Q)	38,9
82	1218	3	Zo	Ep+Pl+Am+(Q)	38,3
83	Д-65	6	Zo	Ab+Chl+Zo+(Pl, Am)	37,9
84	Д-65	7	Zo+Ab	Ab+Chl+Zo+(Pl, Am)	55,6
85	Д-36	7	Zo	Ab+Am+Chl+Zo+(Pl, Bi)	38,3
86	Д-36	8	Zo+Ab	Ab+Am+Chl+Zo+(Pl, Bi)	46,0
87	Д-13	3	Prh+Ab	Ab+Am+Chl+Zo+(Pl, Bi)	48,9
88	509	34	Prh	Q+Ms+Prl+Am+(Pl)	45,3
89	Д-45	10	Prh	Ab+Am+Chl+Zo+(Pl)	44,0
90	Д-45	7	Prh+Ab	Ab+Am+Chl+Zo+(Pl)	53,1
91	Д-64	4	Prh	Ab+Chl+Zo+(Pl, Am, Ksp)	43,6
92	M-10	12	Pl <sub>14</sub>	Q+Pl+Ms+Bi	64,5

7	8	9	10	11	12	13	14	15
0,1	36,8	0,3	0,0	0,6	0,0	0,5	11,5	95,5
0,4	35,1	1,6	0,2	0,7	0,1	0,5	11,2	95,5
1,1	35,3	1,4	0,2	0,0	0,2	0,0	10,4	95,5
0,0	31,6	0,3	0,2	0,0	0,4	3,8	7,8	95,5
0,1	33,5	He аН.	He аН.	He аН.	2,7	2,1	7,4	96,0
0,0	23,6	2,9	0,0	1,1	0,2	0,6	9,8	95,5
0,0	28,8	14,3	0,1	1,7	0,5	1,3	5,1	95,5
0,1	14,0	40,0	0,8	0,9	0,3	0,0	3,2	90,0
0,5	15,8	17,6	0,2	16,3	0,2	1,8	2,5	87,0
0,2	19,4	9,6	0,4	24,5	0,2	0,0	0,1	87,0
0,0	20,1	7,4	0,0	25,2	0,3	0,0	0,0	87,0
0,0	14,9	14,0	0,2	20,5	0,5	1,0	0,4	87,0
1,4	14,8	17,4	0,3	14,6	0,0	0,0	7,3	94,0
2,8	13,7	24,0	0,5	9,3	0,3	3,8	0,6	91,0
0,1	20,2	26,3	0,1	11,6	0,0	1,4	0,5	87,0
0,0	21,3	24,8	0,8	11,4	0,1	1,4	0,6	87,0
0,7	16,2	23,2	0,4	14,4	0,2	0,0	1,7	87,0
0,1	19,6	27,0	0,3	15,0	0,0	0,0	0,0	87,0
1,6	15,4	23,3	2,1	17,8	2,4	0,0	0,2	87,0
0,0	18,6	24,1	0,9	17,1	0,0	0,0	0,0	87,0
1,7	16,3	20,0	0,4	10,8	0,1	3,6	2,0	93,0
0,6	13,2	26,8	He аН.	14,2	0,5	0,2	0,6	87,0
0,0	21,1	25,5	0,4	13,9	0,1	0,0	0,0	87,0
0,2	19,7	24,7	0,4	14,7	0,1	0,0	0,0	87,0
0,3	17,3	25,7	1,0	14,7	1,2	0,0	0,6	87,0
0,0	16,4	28,3	0,4	14,4	0,0	0,0	0,1	87,0
2,3	18,3	12,7	0,2	20,2	0,4	1,9	0,3	87,0
0,2	20,6	23,0	0,4	15,2	0,1	1,5	0,0	87,0
1,8	17,1	17,4	0,0	16,9	0,5	1,4	0,4	87,0
0,3	16,7	23,1	He аН.	19,9	0,4	0,4	0,2	87,0
0,2	16,6	26,8	"	14,2	0,4	0,7	0,2	87,0
0,0	22,5	29,8	0,0	1,5	0,4	1,2	0,3	87,0
1,6	18,8	7,2	He аН.	0,4	35,0	0,2	0,1	100,0
1,8	18,8	8,1	"	0,9	32,2	0,3	0,0	100,0
2,6	20,7	7,4	"	1,4	30,4	0,5	0,0	100,0
0,2	32,9	0,7	"	0,2	24,4	0,2	0,1	98,0
0,9	17,1	13,6	0,8	2,5	19,9	0,5	0,2	98,0
0,8	18,8	14,8	0,7	2,1	21,3	0,5	0,1	98,0
0,2	30,3	2,6	0,5	2,0	23,2	0,7	0,2	98,0
0,0	33,7	0,8	0,2	0,0	25,4	0,0	0,0	98,0
0,0	24,7	1,5	0,0	0,0	9,9	7,3	0,0	99,0
0,2	33,9	0,2	0,0	0,0	25,4	0,0	0,0	98,0
0,0	30,6	0,3	0,0	0,0	19,2	2,9	0,0	99,0
0,0	23,6	0,0	0,2	0,0	22,4	2,9	0,0	98,0
0,3	22,6	0,3	He аН.	0,3	26,9	0,2	0,1	96,0
0,0	23,8	0,2	0,0	0,0	27,0	1,0	0,0	96,0
0,2	22,3	0,0	0,0	0,0	16,9	5,5	0,0	98,0
0,2	23,1	0,7	0,0	0,0	28,4	0,0	0,0	96,0
0,0	22,0	0,0	0,1	0,0	3,0	10,4	0,0	100,0

Таблица V (продолжение)

1	2	3	4	5	6
93	М-10	14	$Pl_{15}$	$Q+Pl+Ms+Bi$	64,8
94	Д-62	5	$(Pl_4)$	$x-And+Chl+(Pg, Pl)$	67,2
95	Д-62	3	$(Pl_7)$	$x-And+Chl+(Pg, Pl)$	66,4
96	501	2	$(Pl_6)$	$Pg+Am+Chl+(Q, Pl)$	67,6
97	501	10	$(Pl_{28})$	$Pg+Am+Chl+(Q, Pl)$	60,0
98	Д-16	44	$(Pl_{10})$	$Q+Ab+Am+Chl+Zo+(Bi)$	65,3
99	Д-16	24	$Ab+Zo$	$Q+Ab+Am+Chl+Zo+(Bi)$	59,9
100	1218	6	$Pl_{90}$	$Pl+Ep+Am$	46,2
101	1218	8	$Pl_{65}$	$Pl+Ep+Am+Q$	54,1
102	1218	3	$Pl_{30}$	$Q+Am+Pl+Bi$	60,3
103	Д-63	4	$Pl_{64}$	$Pl+Am+Chl$	51,3
104	Д-63	6	$Pl_{30}$	$Pl+Am+Chl$	60,7
105	Д-33	2	$(Pl_{45})$	$Ab+Chl+Zo+(Pl, Am)$	57,1
106	Д-33	8	$Pl_4$	$Ab+Chl+Zo+(Pl, Am)$	67,9
107	М-13	11	$(Pl_{13})$	$Q+Pph+(Ms, Pl)$	64,3
108	М-13	25	$(Pl) \rightarrow Ms$	$Q+Ms+(Pl, Ksp)$	63,9
109	М-13	33	$Pl_{21}$	$Q+Pl+Ksp+Ms$	62,3
110	М-1	32	$(Pl_{29})$	$Q+Ksp+Ms+Bi+(Pl)$	60,5
111	М-1	18	$Pl_{15}$	$Q+Ksp+Pl+Bi+Ms$	64,0
112	М-2	4	$Pl_{10}$	$Q+Pl+Ksp+Ms$	65,2
113	М-2	11	$Pl_{17}$	$Q+Pl+Ksp+Bi+Ms$	63,1
114	Г-11	3	$(Pl_1)$	$Q+Ms+(Ksp, Pl)$	67,3
115	Г-11	10	$Pl_0$	$Q+Ms+Ksp+Pl$	67,3
116	Б-1	11	$(Pl_{53})$	$Ksp+Bi+Mt+(Pl)$	54,3
117	509	78	$Pl_{28}$	$Q+Pl+Ksp+Am+Bi$	62,0
118	Д-65	45	$Pl_5$	$Ab+Chl+Zo+(Pl, Am)$	66,9
119	Д-45	8	$Pl_{15}$	$Ab+Am+Chl+Zo+(Pl)$	62,4
120	Д-20	6	$Pl_2$	$Ab+Chl+Zo+(Pl, Am)$	67,2
121	Д-64	15	$Pl_5$	$Ab+Chl+Zo+(Pl, Am, Ksp)$	66,7
122	Д-36	12	$Pl_6$	$Ab+Am+Chl+Zo+(Pl, Bi)$	67,3
123	Пр-19	12	$(Pl_{46})$	$Gr+Am+Chl+(Pl)$	57,1
124	Пр-19	28	$(Ksp) \rightarrow Ab$	$Ab+Am+Chl+Zo+(Pl)$	64,8
125	Пр-19	53	$Pl_7$	$Ab+Am+Chl+Zo+(Pl)$	67,6
126	230	3	$(Ksp)$	$x-And$	64,6
127	М-10	19	$Ksp$	$Q+Pl+Ksp+Bi+Ms$	64,9
128	1218	10	$(Ksp) \rightarrow Pl$	$Q+Pl+Am+Bi+(Ksp)$	60,1
129	М-13	7	$(Ksp)$	$Q+Pl+(Ms, Pl, Ksp)$	64,5
130	М-1	12	$(Ksp)$	$Q+Ms+(Ksp)$	62,7
131	М-2	7	$Ksp$	$Q+Ab+Ksp+Ms$	63,6
132	Б-1	4	$Ksp$	$Ksp+(Pl)$	63,8
133	Б-1	6	$(Pl) \rightarrow Ksp$	$Ksp+Mt+(Pl)$	55,2
134	М-11	4	$(Ksp)$	$Q+Ms+Kl+(Pl)$	64,2
135	Д-20	2	$(Ksp)$	$Pg+Chl+(Pl, Am, Ksp)$	64,8
136	Д-64	6	$(Ksp) \rightarrow Ab$	$Ab+Chl+Zo(Pl, Am, Ksp)$	66,4
137	Д-36	6	$(Ksp)$	$Ab+Am+Chl+Zo+(Pl, Ksp)$	64,4
138	501	13	$(Bi) \rightarrow Pg+Chl$	$Pg+Am+Chl+(Pl)$	40,2
139	Д-13	18	$(Bi) \rightarrow Chl$	$Ab+Am+Chl+Zo+(Pl, Bi)$	37,8
140	М-1	7	$(Bi) \rightarrow Ms$	$Q+Ms$	45,0
141	Б-1	9	$(Bi) \rightarrow Ksp + Mt$	$Kts+Mt+(Pl)$	45,5

7	8	9	10	11	12	13	14	15
0,0	22,2	0,0	0,0	0,3	3,0	9,7	0,0	100,0
0,0	20,5	0,0	0,2	0,0	0,9	11,2	0,0	100,0
0,0	21,1	0,2	0,0	0,0	1,5	10,7	0,1	100,0
0,2	20,2	0,0	0,0	0,0	1,3	10,6	0,0	100,0
0,0	24,7	0,0	0,0	0,0	6,3	9,0	0,0	100,0
He ан.	22,5	He ан.	He ан.	0,4	2,0	9,6	0,2	100,0
"	25,8	0,1	"	0,2	5,6	8,1	0,3	100,0
0,1	34,4	0,2	0,0	0,3	17,8	1,1	0,0	100,0
0,1	29,2	0,2	0,0	0,5	11,9	3,5	0,5	100,0
0,1	25,2	0,3	0,0	0,8	5,4	7,6	0,3	100,0
0,0	30,4	0,4	0,0	0,0	13,7	4,2	0,0	100,0
0,2	24,1	0,3	0,0	0,0	6,5	8,2	0,0	100,0
0,1	26,9	0,2	0,0	0,0	9,4	6,3	0,0	100,0
0,3	19,5	0,0	0,1	0,0	0,8	11,2	0,2	100,0
0,0	21,4	0,0	0,1	0,0	2,9	11,2	0,1	100,0
0,1	22,1	0,1	0,0	0,1	1,1	10,3	1,3	99,0
0,1	22,9	0,1	0,0	0,3	4,5	9,6	0,2	100,0
0,1	24,3	0,2	0,0	0,7	5,7	7,7	0,9	100,0
0,1	23,0	0,1	0,0	0,5	2,7	9,4	0,2	100,0
0,1	22,2	0,2	0,0	0,2	2,0	9,7	0,4	100,0
0,0	23,1	0,0	0,1	0,0	3,7	9,8	0,2	100,0
0,0	20,0	0,0	0,0	0,0	1,6	10,9	0,2	100,0
0,0	20,3	0,0	0,0	0,0	1,9	10,2	0,4	100,0
0,0	28,2	0,7	0,0	0,4	10,6	5,1	0,7	100,0
He ан.	23,3	He ан.	He ан.	He ан.	6,0	8,5	0,2	100,0
0,0	25,3	0,0	0,0	0,0	1,2	11,6	0,0	100,0
0,0	22,6	0,0	0,0	0,0	4,8	9,9	0,3	100,0
0,2	20,5	0,0	0,0	0,0	0,5	11,6	0,0	100,0
0,0	20,8	0,0	0,0	0,0	1,1	10,9	0,5	100,0
0,0	20,5	0,0	0,0	0,0	1,3	10,9	0,0	100,0
He ан.	27,5	He ан.	He ан.	He ан.	9,2	6,0	0,2	100,0
"	21,7	"	"	"	1,8	8,6	3,1	100,0
"	21,2	"	"	"	1,4	9,6	0,2	100,0
0,0	18,9	0,0	0,0	0,3	0,3	0,5	15,5	100,0
0,0	18,3	0,0	0,2	0,0	0,1	0,5	16,0	100,0
1,8	23,8	0,0	0,1	0,5	3,4	6,3	4,0	100,0
0,0	18,6	0,1	0,0	0,0	0,2	0,3	16,3	100,0
0,1	19,7	0,2	0,1	0,3	0,5	0,5	15,9	100,0
0,0	19,6	0,2	0,0	0,0	0,1	1,2	15,3	100,0
0,1	18,8	0,3	0,0	0,6	0,0	0,6	15,8	100,0
0,1	26,2	0,5	0,0	0,0	8,8	3,0	6,2	100,0
0,1	18,7	0,0	0,0	0,5	0,0	0,7	15,8	100,0
0,2	18,7	0,0	0,0	0,0	0,0	0,9	15,4	100,0
0,2	19,3	0,2	0,0	0,0	0,5	8,0	5,4	100,0
0,3	18,3	0,0	0,0	0,0	0,3	0,7	16,0	100,0
2,0	21,6	7,6	0,0	14,2	0,6	4,6	4,2	95,0
2,4	15,3	17,2	0,3	13,4	0,2	0,0	7,4	94,0
0,8	29,6	5,2	0,1	3,4	0,9	1,0	10,0	96,0
1,6	12,9	24,2	0,2	1,6	0,6	0,7	10,7	98,0

Таблица V (продолжение)

1	2	3	4	5	6
142	Б-1	17	Bi	$Kfs + Bi + Mt + (Pl)$	35,2
143	Д-65	33	(Bi)→Chl + + Ab	$Ab + Chl + Zo + (Pl, Am)$	37,2
144	М-1	17	Bi	$Q + Ksp + Ms + Bi + (Pl)$	37,0
145	М-13	17	(Bi)	$Q + Ms + Prl + (Pl, Bi)$	36,4
146	М-13	12	(Bi)→Ms	$Q + Ms + Prl + (Pl, Bi)$	47,6
147	Д-45	15	(Bi)→Chl	$Ab + Am + Chl + Zo + (Pl, Bi)$	35,0
148	Д-20	12	(Bi)→Pg + + Chl	$Pg + Chl + (Pl, Am, Bi)$	43,0
149	501	15	Am	$Pg + Am + Chl + (Pl)$	52,0
150	501	4	Am	$Pg + Am + Chl + (Pl)$	51,1
151	501	9	Am	$Pg + Am + Chl + (Pl)$	47,1
152	501	1	Am	$Pg + Am + Chl + (Pl)$	56,2
153	501	14	Am	$Pg + Am + Chl + (Pl)$	56,1
154	Д-13	11	Am	$Ab + Am + Chl + Zo + (Pl, Bi)$	51,4
155	Д-64	1	Am	$Ab + Chl + Am + Zo + (Pl, Bi)$	52,6
156	Д-36	2	Am	$Ab + Chl + Am + Zo + (Pl, Bi)$	54,5
157	Д-45	3	Am	$Ab + Chl + Am + Zo + (Pl, Bi)$	51,4
158	1218	4	Am	$Pl + Ep + Am$	50,7
159	1190	1	(Am)	$Pl + Ep + Chl + (Am)$	52,0
160	Пр-19	2	Am	$Gr + Am + Chl + (Pl)$	49,2
161	И-16	9	Mt	$Q + Ksp + Chl + (Bi)$	0,4
162	Б-1	10	Mt	$Ksp + Bi + Mt + (Pl)$	1,6
163	Б-1	20	Ilm+(Ksp)	$Ksp + Bi + Mt + (Pl)$	10,8
164	И-14	7	Ilm	$Q + Ksp + Ab + Ms + Chl$	0,4
165	Д-20	1	Spn	$Pg + Chl + (Pl, Am)$	29,1
166	Пр-19	19	Spn	$Gr + Am + Chl + (Pl)$	31,7
167	М-13	31	Apt	$Q + Pl + Ksp + Ms + (Bi)$	0,0

## Эксперименты во фторидных растворах

168	Г-32	3	Tz	$Q + Tz + Fl$	41,3
169	Ф-32	26	Tz	$Q + Tz + Fl$	34,0
170	Г-37	19	Tz	$Q + Tz + Fl + (Hrt)$	43,1
171	Г-32	13	Ms	$Q + Ksp + Ms + Fl + (Ab)$	48,6
172	Г-32	14	Ms	$Q + Ksp + Ms + Fl + (Ab)$	47,4
173	Г-37	11	Ms	$Q + Ksp + Ms + Bi + Fl + (Ab)$	45,6
174	Г-37	16	Ms	$Q + Ksp + Ab + Bi + Fl + (Ms)$	47,5
175	Г-1	5	Bi	$Q + Ksp + Ab + Bi + Fl$	41,6
176	Г-34	16	Bi	$Q + Ksp + Ab + Bi + Fl$	41,8
177	Г-32	25	(Bi)	$Q + Ksp + Ms + Fl + (Ab)$	43,8
178	Г-37	4	(Bi)	$Q + Tz + Fl + (Hrt)$	45,0
179	Г-1	3	Ab	$Q + Ksp + Ab + Bi + Fl$	67,7
180	Г-2	6	(Ab)	$Q + Ksp + Ms + Fl + (Ab)$	68,6
181	Г-34	9	Ab	$Q + Ab + Ksp + Tz + Fl$	70,0
182	Г-32	9	(Ab)	$Q + Ksp + Ms + Fl + (Ab)$	68,3
183	Г-32	24	Ab	$Q + Ksp + Ab + Bi + Fl$	66,4
184	Г-37	13	(Ab)	$Q + Ksp + Bi + Ms + Fl + (Ab)$	67,3
185	Г-1	1	Ksp	$Q + Ksp + Ab + Bi + Fl$	64,8

7	8	9	10	11	12	13	14	15
5,0	10,4	36,7	0,0	0,3	0,3	0,3	7,8	96,0
1,6	16,3	20,0	0,3	11,2	0,4	2,7	3,3	93,0
2,3	18,1	19,0	0,5	8,8	0,1	0,3	9,9	96,0
4,4	17,8	20,3	0,5	6,1	0,0	0,0	10,5	96,0
1,8	30,9	1,8	0,0	2,2	0,0	0,7	11,0	96,0
1,4	15,1	23,5	0,3	11,7	0,0	0,6	4,4	92,0
0,5	34,7	8,5	0,0	1,2	1,0	4,1	1,9	95,0
0,8	2,6	16,7	0,5	12,1	12,1	0,8	0,4	98,0
0,8	11,0	2,2	1,9	19,3	9,4	1,8	0,5	98,0
0,6	12,1	6,3	0,3	23,7	5,6	1,8	0,5	98,0
2,7	12,8	1,9	0,0	22,1	1,0	0,8	0,5	98,0
0,7	8,6	3,5	0,2	25,3	2,0	1,1	0,5	98,0
0,9	1,6	17,3	0,7	13,6	12,1	0,0	0,4	98,0
0,6	1,0	15,7	0,7	14,3	12,7	0,0	0,4	98,0
0,2	0,0	16,4	0,5	13,6	12,5	0,0	0,3	98,0
0,6	4,4	15,9	0,3	13,1	11,3	0,5	0,5	98,0
0,2	5,7	13,2	0,4	14,7	11,9	0,8	0,4	98,0
0,4	4,7	13,1	0,5	14,9	11,4	0,7	0,3	98,0
0,7	6,6	15,3	He ан.	12,6	12,2	0,8	0,6	98,0
0,1	0,3	91,0	0,4	0,3	0,1	0,4	0,0	93,0
7,6	2,8	78,5	0,1	1,7	0,2	0,1	0,4	93,0
28,3	3,3	48,4	0,1	1,8	0,4	1,0	2,9	97,0
47,2	0,2	41,8	10,3	0,0	0,1	0,0	0,0	100,0
41,1	1,9	0,2	0,0	0,1	27,6	0,0	0,0	100,0
37,4	2,1	1,0	He ан.	0,8	26,7	0,2	0,1	100,0
0,0	0,0	0,1	0,3	0,0	54,4	0,8	0,0	55,5

## Эксперименты во фторидных растворах

0,0	46,0	0,3	He ан.	0,0	0,0	0,0	0,4	88,0
0,0	53,0	0,0	"	0,0	0,0	0,0	0,0	87,0
0,0	43,9	0,0	"	0,0	0,0	0,0	0,0	87,0
0,5	33,7	2,8	0,4	0,0	0,0	0,0	10,0	96,0
0,4	34,3	2,8	0,4	0,0	0,0	0,0	10,7	96,0
0,0	36,1	2,2	0,0	0,0	0,0	0,8	11,3	96,0
0,0	31,4	5,3	0,0	0,0	0,0	0,3	11,5	96,0
1,7	17,7	15,4	1,2	7,7	0,0	0,4	10,3	96,0
1,4	17,7	15,1	1,1	8,0	0,0	0,9	10,0	96,0
1,3	19,0	13,1	0,8	8,1	0,0	0,0	9,9	96,0
1,8	17,2	13,6	He ан.	8,4	0,0	0,0	10,0	96,0
0,0	20,4	0,2	0,0	0,0	1,1	10,4	0,2	100,0
0,0	19,2	0,0	0,1	0,0	0,6	11,4	0,1	100,0
0,1	18,1	0,0	0,0	0,0	0,1	9,9	1,8	100,0
0,0	19,8	0,0	0,0	0,0	0,0	11,9	0,0	100,0
0,0	20,8	0,0	0,0	0,0	1,7	10,9	0,2	100,0
0,0	19,8	0,0	0,0	0,0	0,2	12,8	0,0	100,0
0,0	18,4	0,0	0,0	0,0	0,0	1,3	15,5	100,0

Таблица V (окончание)

1	2	3	4	5	6
186	Г-2	9	<i>Ksp</i>	$Q + Ksp + Ms + Fl$	64,5
187	Г-34	12	<i>Ksp</i>	$Q + Ab + Ksp + Tz + Fl$	69,6
188	Г-34	15	<i>Ksp</i>	$Q + Ksp + Ab + Bi + Fl$	65,9
189	Г-4	2	( <i>Ksp</i> )	$Q + Elp + Ab + Bi + Fl$	64,2
190	Г-32	18	<i>Ksp</i>	$Q + Ksp + Ab + Bi + Fl$	66,2
191	Г-37	8	<i>Ksp</i>	$Q + Ksp + Bi + Ms + Fl + (Ab)$	64,8
192	Г-37	17	<i>Ksp</i>	$Q + Ksp + Ab + Bi + Fl$	65,0
193	Г-1	1	<i>Mt</i>	$Q + Fl + (Hrt, Fl)$	0,0
194	Г-1	3	<i>Ru</i>	$Q + Fl + (Hrt, Fl)$	1,1
195	Г-32	7	<i>Ilm</i>	$Q + Ksp + Ms + Fl + (Ab)$	0,0
Эксперименты в хлоридно-борнокислых растворах					
196	К-64	40	<i>Tu</i>	$Q + Tu + (Pl)$	37,4
197	К-65	36	<i>Tu</i>	$Q + Crd + Tu + (Pl)$	34,8
198	К-37	—	<i>Tu</i>	$Tu + Q + Am + (Bi)$	31,0
199	К-79	2	<i>Tu</i>	$Q + Tu + Ab$	35,6
200	К-79	3	<i>Tu</i>	$Q + Tu + Ab$	35,7
201	К-79	7	<i>Tu</i>	$Q + Tu + Ab$	34,2
202	К-79	11	<i>Tu</i>	$Q + Tu + Ab$	34,7
203	К-56	—	<i>Tu</i>	$Tu + Chl + Q$	34,3
204	К-56	42	<i>Tu</i>	$Q + Tu + Pl + Chl$	36,5
205	К-28	7	<i>Tu</i>	$Q + Tu + Pl + Chl$	36,4
206	К-28	8	<i>Tu</i>	$Q + Tu + Pl + Chl$	34,6
207	К-18	10	<i>Tu</i>	$Q + Tu + (Bi)$	36,4
208	К-106	2	<i>Tu</i>	$Q + Tu + (Pl)$	34,5
209	К-106	8	<i>Tu</i>	$Q + Tu + (Pl)$	41,4
210	К-8	4	<i>Tu</i>	$Q + Tu$	30,5
211	К-8	28	<i>Tu</i>	$Q + Tu + Pl + Chl + (Bi)$	35,3
212	К-30	4	<i>Tu</i>	$Q + Tu$	39,1
213	К-23	24	<i>Tu</i>	$Q + Tu + (Pl)$	36,6
214	К-23	37	<i>Tu</i>	$Q + Tu + Chl + Pl + (Bi)$	37,5
215	К-23	48	<i>Tu</i>	$Q + Tu + Chl + Pl + (Bi)$	37,8
216	К-31	23	<i>Tu</i>	$Q + Tu$	38,3
217	К-31	33	<i>Tu</i>	$Q + Tu + Ms + (Pl)$	34,8
218	К-66	2	<i>Tu</i>	$Q + Tu + Chl$	33,8
219	К-162	15	<i>Tu</i>	$Q + Tu + (Pl + Bi)$	35,7
220	К-65	22	<i>Crd</i>	$Q + Crd + Tu + Pl$	50,0
221	К-65	31	<i>Crd</i>	$Q + Crd + Tu + Pl$	50,7
222	К-65	32	<i>Crd</i>	$Q + Crd + Tu + Pl$	50,4
223	К-62	19	<i>x-And</i>	$Q + x-And + Chl$	17,8
224	К-42	17	<i>And</i>	$Q + And$	35,0
225	К-42	8	<i>And</i>	$Q + And$	34,5
226	К-42	10	<i>Prl</i>	$Q + And$	61,0
227	К-60	21	<i>Prl</i>	$Q + Prl + Chl$	60,3
228	К-67	9	<i>Kl</i>	$Q + Tu + Kl$	45,9
229	К-106	8	( <i>Ms</i> )	$Q + Tu + (Ms)$	50,8
230	К-163	1	( <i>Ms</i> )	$Q + Tu + (Ms)$	51,5
231	К-163	3	( <i>Ms</i> )	$Q + Tu + (Ms)$	51,0

7	8	9	10	11	12	13	14	15
0,2	18,0	0,4	0,0	0,6	0,0	0,7	15,6	100,0
0,3	18,9	0,7	0,0	0,1	0,0	2,8	6,6	99,0
0,0	18,2	0,2	0,1	0,0	0,0	0,9	14,7	100,0
0,0	18,2	0,2	0,0	0,0	0,0	0,9	16,5	100,0
0,0	18,6	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	15,2	100,0
0,0	18,1	0,0	0,0	0,0	0,0	1,3	15,8	100,0
0,0	18,3	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	16,7	100,0
0,0	0,0	92,7	0,3	0,0	0,0	0,0	0,0	93,0
97,6	0,1	0,3	0,1	0,3	0,3	0,2	0,0	100,0
49,4	0,0	43,4	7,2	0,0	0,0	0,0	0,0	100,0
Эксперименты в хлоридно-борнокислых растворах								
0,6	35,1	6,6	0,2	4,1	2,7	0,0	0,3	87,0
0,3	40,3	3,8	0,0	4,8	2,8	0,0	0,2	87,0
0,7	34,8	7,1	0,0	9,0	4,4	0,0	0,0	87,0
0,6	32,0	5,0	He ан.	9,8	1,3	2,7	0,0	87,0
0,6	32,3	4,5	"	9,8	1,5	2,6	0,1	87,0
0,6	34,8	3,4	"	10,3	1,8	1,9	0,0	87,0
0,8	33,5	3,2	"	10,8	1,5	2,4	0,1	87,0
0,3	38,5	5,7	0,1	5,0	3,1	0,0	0,0	87,0
0,0	35,6	4,3	0,0	8,0	2,3	0,0	0,3	87,0
0,1	37,9	5,5	0,0	5,0	1,5	0,5	0,1	87,0
0,1	38,9	7,4	0,1	4,0	1,8	0,0	0,1	87,0
0,4	34,1	4,9	0,0	8,0	1,0	2,2	0,0	87,0
0,3	35,2	8,8	He ан.	5,3	0,9	2,0	0,0	87,0
0,4	30,8	6,3	"	5,8	1,2	1,1	0,0	87,0
0,1	43,0	10,3	"	1,4	1,5	0,2	0,0	87,0
0,0	38,3	7,1	"	4,4	1,7	0,2	0,0	87,0
0,1	37,0	1,9	0,1	7,3	0,7	0,8	0,0	87,0
0,3	37,9	0,3	0,0	8,8	0,9	2,2	0,0	87,0
0,2	36,5	0,7	0,1	9,0	1,0	2,0	0,0	87,0
0,5	35,0	2,0	0,0	8,8	0,7	1,7	0,5	87,0
0,5	34,1	6,2	0,1	5,2	1,3	0,7	0,6	87,0
0,0	37,4	7,0	0,1	5,3	1,9	0,5	0,0	87,0
He ан.	40,0	10,5	He ан.	1,4	1,0	0,2	0,1	87,0
0,3	33,3	12,5	"	3,0	1,4	0,8	0,0	87,0
0,5	33,2	3,1	0,5	11,1	0,5	0,0	1,1	100,0
0,0	35,5	2,0	0,5	10,7	0,6	0,0	0,0	100,0
0,0	35,8	2,5	0,6	10,3	0,4	0,0	0,1	100,0
0,1	74,1	1,4	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	93,5
0,0	62,4	1,7	0,0	0,0	0,6	0,0	0,4	100,0
1,3	60,3	3,5	0,0	0,0	0,4	0,0	0,0	100,0
0,2	27,1	4,7	0,0	0,0	2,0	0,0	0,0	95,0
0,0	31,7	0,7	0,0	0,0	0,4	1,7	0,2	95,0
0,0	39,0	0,7	He ан.	0,1	0,1	0,1	0,1	86,0
0,4	32,9	0,6	"	0,7	0,0	0,6	9,5	
0,5	32,4	0,4	"	0,9	0,1	0,0	9,7	95,5
0,4	33,1	0,7	"	0,3	0,2	0,1	9,7	95,5

1	2	3	4	5	6
232	K-108	1	(Ms)	$Q + Tu + (Ms)$	48,3
233	K-23	40	Chl	$Q + Tu + Chl + Pl + (Bi)$	27,1
234	K-56	49	Chl	$Q + Tu + Pl + Chl$	35,9
235	K-56	63	Chl	$Q + Pl + Bi + Chl$	27,8
236	K-8	38	Chl	$Q + Tu + Pl + Chl + (Bi)$	27,5
237	K-62	15	Chl	$Q + x-And + Chl$	27,8
238	K-61	6	Chl	$Q + Prl + Chl$	25,8
239	K-27	49	Chl	$Q + Ab + Chl + Ep$	32,7
240	K-27	51	Chl	$Q + Ab + Chl + Ep$	32,6
241	K-64	39	(Pl)	$Tu + Q + (Pl)$	49,5
242	K-65	23	(Pl)	$Q + Crd + Tu + (Pl)$	51,4
243	K-56	-	An	$Q + Tu + Pl + Chl$	41,5
244	K-56	48	Pl	$Q + Tu + Pl + Chl$	51,0
245	K-56	-	Pl	$Q + Pl + Bi + Chl$	50,6
246	K-28	5	Pl	$Q + Tu + Pl + Chl$	61,9
247	K-106	7	(Pl)	$Q + Tu + (Pl)$	58,4
248	K-8	33	Pl	$Q + Tu + Pl + Chl$	59,7
249	K-23	35	Pl	$Q + Tu + Chl + Pl$	61,3
250	K-23	50	Pl	$Q + Tu + Chl + Pl + (Bi)$	61,9
251	K-31	35	(Pl)	$Q + Tu + Ms + (Pl)$	58,7
252	K-62	17	(An)	$Q + x-And + Chl + (An)$	42,3
253	K-162	28	(Pl)	$Q + Tu + (Pl, Bi)$	61,7
254	K-61	2	(Pl)	$Q + Prl + Chl + (Pl)$	49,9
255	K-27	50	Ab + Ep	$Q + Ab + Chl + Ep$	59,8
256	K-27	55	Ab + Ep	$Q + Ab + Chl + Ep$	59,5
257	K-22	10	Ksp	$Ksp + Q + Tu + Bi$	63,3
258	K-22	20	Ksp	$Q + Ksp + Bi + Am + Tu$	64,2
259	K-139	4	(Bi)	$Q + Tu + Am + (Bi)$	37,9
260	K-65	27	(Bi)	$Q + Crd + Tu + (Pl, Bi)$	39,1
261	K-23	44	(Bi)	$Q + Tu + Chl + Pl + (Bi)$	37,6
262	K-56	44	Bi	$Q + Pl + Bi + Chl$	37,8
263	K-8	37	(Bi)	$Q + Tu + Pl + Chl + (Bi)$	38,2
264	K-22	12	Bi	$Q + Ksp + Bi + Tu$	36,9
265	K-139	1	Am	$Q + Tu + Am + (Bi)$	51,8
266	K-22	19	Am	$Q + Ksp + Bi + Am + Tu$	50,1
267	K-22	23	Am	$Q + Ksp + Bi + Am + Tu$	49,9
268	K-115	3	Aeg	$Aeg + Aam + Ab$	55,7
269	K-115	5	Aeg	$Aeg + Aam + Ab$	55,0
270	K-162	-	Sph	$Q + Tu + (Pl, Bi)$	31,8

Эксперименты в хлоридных растворах, содержащих уголекислоту и серу

271	369	-	Ser	$Q + Ser + Py + (Anh, Pl)$	51,3
272	369	-	Ser	$Q + Ser + Py + Chl + (Pl)$	48,9
273	365	49	Ser	$Q + Ser + Brn + Chl + (Pl)$	53,9
274	411	13	Hmc	$Q + Ser + Hmc + Py + (Anh)$	53,2
275	411	27	Hmc	$Q + Ser + Hmc + Py + (Anh)$	54,6
276	357	34	Chl	$Q + Ksp + Ank + Brn + Chl$	29,4
277	363	-	Chl	$Q + Ser + Ank + Chl + (Pl)$	31,6
278	365	-	Chl	$Q + Ser + Brn + Ank + Chl$	30,9

	7	8	9	10	11	12	13	14	15
	0,9	28,0	2,4	He ан.	1,5	1,6	1,8	11,0	95,5
	0,2	20,0	23,5	0,8	15,3	0,0	0,0	0,1	87,0
	0,3	24,1	2,2	0,2	22,4	1,0	0,0	0,9	87,0
	0,2	19,1	22,6	0,5	16,4	0,2	0,0	0,2	87,0
	0,0	19,3	26,9	He ан.	13,0	0,1	0,0	0,2	87,0
	0,2	34,5	7,7	0,0	16,4	0,2	0,0	0,2	87,0
	0,0	21,2	25,2	0,5	14,3	0,0	0,0	0,0	87,0
	1,8	14,0	27,8	0,3	8,9	0,1	0,9	0,5	87,0
	2,1	13,7	28,3	0,1	8,3	0,4	1,2	0,3	87,0
	0,0	31,1	0,6	0,0	0,0	14,9	3,6	0,3	100,0
	0,0	29,9	1,1	0,0	0,0	12,7	4,6	0,3	100,0
	0,0	35,2	2,7	0,0	0,0	20,5	0,0	0,1	100,0
	0,6	30,0	0,8	0,6	0,0	13,9	2,6	0,8	100,0
	0,0	31,5	0,0	0,0	0,0	13,1	4,5	0,3	100,0
	0,0	24,5	0,4	0,0	0,0	4,9	8,3	0,0	100,0
	0,0	26,6	0,4	He ан.	0,0	9,0	5,6	0,0	100,0
	0,0	25,7	0,0	"	0,0	7,2	7,4	0,0	100,0
	0,0	24,3	0,2	0,0	0,0	5,1	9,1	0,0	100,0
	0,1	24,3	0,1	0,0	0,0	4,8	8,8	0,0	100,0
	0,0	26,9	0,1	0,1	0,0	7,3	6,9	0,0	100,0
	0,0	36,0	1,1	0,0	0,0	20,6	0,0	0,0	100,0
	0,2	23,6	0,6	He ан.	0,4	4,9	8,5	0,2	100,0
	0,0	31,1	1,4	0,0	0,0	14,0	3,4	0,2	100,0
	0,3	24,3	2,2	0,3	0,5	4,8	7,8	0,0	100,0
	0,1	22,8	2,4	0,0	0,7	1,6	11,0	1,6	100,0
	0,7	18,0	0,2	0,0	0,0	0,0	1,3	16,5	100,0
	0,1	18,3	0,3	0,4	0,0	0,0	0,9	15,8	100,0
	2,8	13,8	19,0	0,1	11,0	0,0	1,1	9,3	96,0
	0,4	17,8	13,8	0,0	16,5	0,3	0,0	8,1	96,0
	1,5	15,8	18,2	1,2	11,8	0,0	0,1	9,8	96,0
	2,8	16,2	18,2	0,5	10,8	0,0	0,0	9,7	96,0
	2,0	16,6	17,1	He ан.	11,8	0,4	0,0	9,9	96,0
	1,0	16,0	20,4	0,8	11,5	0,0	0,0	9,4	96,0
	0,4	4,2	14,9	0,7	13,4	11,3	1,0	0,3	98,0
	0,6	4,9	17,5	0,8	11,3	11,3	1,0	0,5	98,0
	0,2	3,9	20,9	0,4	10,0	11,8	0,6	0,3	98,0
	4,2	1,0	18,3	He ан.	5,0	4,5	11,1	0,2	100,0
	5,1	1,1	22,7	"	2,9	2,6	10,6	0,0	100,0
	38,1	1,4	0,5	"	0,0	28,0	0,1	0,1	100,0

Эксперименты в хлоридных растворах, содержащих уголекислоту и серу

	0,1	33,4	2,2	He ан.	0,5	0,0	0,0	8,0	95,5
	0,0	32,6	2,7	"	0,5	0,7	0,0	8,6	95,5
	1,2	29,8	1,3	"	1,2	0,2	0,6	7,3	95,5
	0,8	31,6	1,5	"	0,7	0,6	0,7	6,4	95,5
	0,4	31,4	0,9	"	1,6	0,5	0,2	5,9	95,5
	0,0	17,3	20,5	"	20,4	0,0	0,0	0,4	88,0
	0,0	17,3	18,3	"	20,8	0,0	0,0	0,0	88,0
	0,0	16,5	18,9	"	19,9	0,0	0,0	1,8	88,0

1	2	3	4	5	6
279	365	-	Chl	$Q + Ksp + Brn + Ank + Chl$	27,1
280	369	-	(Chl)	$Q + Ser + Py + (Anh, Pl)$	30,5
281	369	-	Chl	$Q + Ser + Py + Chl + (Pl)$	30,5
282	401	3	Chl	$Q + Ksp + Chl + (Pl, Bi)$	28,2
283	365	45	Ank	$Q + Ser + Brn + Ank + Chl$	0,0
284	365	46	Ank	$Q + Ser + Brn + Ank + Chl$	0,0
285	357	11	Ank	$Q + Ser + Ank + Brn + Chl$	0,4
286	365	52	Brn	$Q + Ser + Brn + Ank + Chl$	0,0
287	365	50	Brn	$Q + Ser + Brn + Ank + Chl$	0,0
288	357	14	Brn + Ank	$Q + Ser + Ank + Brn + Chl$	0,0
289	357	37	Brn + Ank	$Q + Ksp + Ank + Brn + Chl$	0,0
290	365	47	Brn + Ank	$Q + Ser + Brn + Ank + Chl$	0,0
291	369	-	(Bi)	$Q + Ser + Py + Chl + (Pl, Bi)$	38,4
292	365	54	(Bi)	$Q + Ser + Brn + Ank + Chl$	36,4
293	401	23	(Bi)	$Q + Ksp + Chl + Cc + (Pl, Bi)$	34,8
294	1103	6	(Bi)	$Q + Ksp + Phl$	37,2
295	1103	8	Phl	$Q + Ksp + Phl$	42,4
296	1103	2	Phl	$Q + Phl$	46,6
297	365	53	(Pl)	$Q + Ser + Brn + Ank + Chl$	57,2
298	365	57	(Pl)	$Q + Ser + Brn + Ank + Chl$	65,3
299	365	58	Pl Ser	$Q + Ser + Brn + Ank + Chl$	56,4
300	401	24	(Am)	$Q + Ksp + Chl + Cc$	49,2
301	14-II	30	Tlc	$Tlc + Mgs + (Srp, Ol)$	59,3
302	14-II	39	Tlc + Mgs	$Tlc + Mgs + (Srp, Ol)$	48,1
303	14-II	44	Mgs	$Tlc + Mgs + (Srp, Ol)$	0,3
304	14-II	54	Mgs	$Srp + Mgs + (Ol)$	0,3
305	14-II	50	Srp	$Srp + Mgs + (Ol)$	40,5

7	8	9	10	11	12	13	14	15
0,0	18,4	25,5	He ан.	17,0	0,0	0,0	0,0	88,0
0,1	21,1	23,3	"	12,1	0,3	0,0	0,6	88,0
0,8	20,8	22,7	"	11,0	0,4	0,0	1,8	88,0
0,0	20,2	19,2	0,4	19,5	0,2	0,1	0,2	88,0
0,0	0,0	8,7	He ан.	15,2	30,4	0,0	0,0	54,3
0,0	0,0	6,6	"	18,8	28,0	0,0	0,0	53,4
0,0	0,8	10,4	"	13,6	29,8	0,0	0,2	55,2
0,0	0,0	15,5	"	32,4	4,0	0,0	0,0	51,9
0,0	0,0	34,6	"	16,1	5,9	0,0	0,0	56,6
0,0	0,0	27,0	"	17,0	11,3	0,0	0,0	55,9
0,0	0,0	22,3	"	21,0	11,3	0,0	0,0	54,6
0,0	0,0	34,4	"	15,2	7,1	0,0	0,0	56,7
2,4	15,9	21,7	"	9,8	0,4	0,0	7,4	96,0
2,6	13,3	20,9	"	15,5	0,8	0,0	6,5	96,0
2,5	15,5	23,3	0,4	13,3	0,4	0,0	5,8	96,0
0,4	17,5	17,9	0,1	13,6	0,0	0,0	9,3	96,0
0,1	16,5	4,8	0,1	22,9	0,0	0,2	9,0	96,0
0,2	15,4	0,1	0,0	25,0	0,2	0,0	8,5	96,0
0,0	27,2	0,3	He ан.	0,0	7,2	7,2	0,9	100,0
0,0	22,3	0,1	"	0,0	2,5	9,5	0,3	100,0
0,0	26,2	0,5	"	1,5	6,3	6,8	1,9	100,0
0,9	6,1	15,3	0,6	14,0	10,9	0,7	0,3	98,0
He ан.	0,3	5,6	He ан.	29,8	He ан.	He ан.	He ан.	95,0
"	1,4	5,3	"	32,2	"	"	"	87,0
"	0,1	1,3	"	46,6	"	"	"	48,3
"	0,2	8,3	"	41,2	"	"	"	50,0
"	1,9	3,5	"	41,1	"	"	"	87,0

Условия и результаты опытов по моделированию щелочного метасоматоза ( $P = 1,0$  кбар,  $t = 336$  ч, кроме указанных в графе 7)

№ п/п	№ опыта	Исходная порода	$T, ^\circ\text{C}$	Состав и концентрация раствора, моль/кг $\text{H}_2\text{O}$	pH до/после опыта	Прочие условия	Фазовый состав тыловой зоны
1	2	3	4	5	6	7	8
Щелочной метасоматоз гранитов							
1	32/2	Гранит Е-56	600	1,0 м NaF	8,95/7,05	95 ч	<i>Ab + Aeg</i>
2	34/1	"	550	0,3 м NaCl + 0,4 м $\text{Na}_2\text{CO}_3$	11,15/9,00	95 ч	<i>Can + Aeg</i>
3	33/1	"	550	1,0 м NaF	8,95/5,60	430 ч	<i>Ab + Aam</i>
4	39/3	Гранит Е-9	550	0,5 м NaF + 0,5 м $\text{KHF}_2$	He ан./7,90	94 ч	<i>Elp + Bi</i>
5	1255	Гранит 32/82	550	0,1 м $\text{K}_2\text{SiO}_3$	11,50/12,36		<i>Ksp</i>
6	М-12/1	Гранит 11/69	500	1,0 м NaCl + 0,1 м NaOH + [Q]	12,80/9,67		<i>Q + Ab + Aeg + Aam + (Pl)</i>
7	1243	Гранит 32/82	500	0,1 м NaCl + 0,1 м NaOH + [Q]	12,8/13,0		<i>Ab</i>
8	1221	"	500	0,1 м $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ + [Q]	12,60/10,50		<i>Ab</i>
9	1222	"	500	1,0 м $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ + [Q]	13,24/11,86		Стекло
10	41/2	Гранит Е-56	500	0,1 м NaCl + 0,1 м $\text{Na}_2\text{CO}_3$	11,00/9,47	94 ч	<i>Can + Aeg</i>
11	43/1	"	500	1,0 м NaF	He ан./7,15	95 ч	<i>Ab + Aam + (Q)</i>
12	71/1	"	500	1,0 м NaF + [Q]	7,10/6,60	96 ч	<i>Q + Ab + Aam + Aeg + (Ksp)</i>
13	42/1	"	500	1,0 м NaF	He ан./6,85	$P = 0,3$ кбар	<i>Ab + Aam + (Q, Ksp, Bi)</i>
14	57/1	"	500	0,5 м NaF + 0,5 м NaOH	13,50/13,20	96 ч	<i>Ne + Aam + стекло</i>
15	67/1	"	500	0,8 м NaF + 0,2 м KF	7,65/9,45	96 ч	<i>Ksp + Aam</i>
16	56/1	"	500	0,8 м NaF + 0,2 м $\text{KHF}_2$	5,20/7,20	96 ч	<i>Elp + Aam + Fl + (Bi)</i>
17	58/1	"	500	1,0 м $\text{KHF}_2$	1,20/7,80	96 ч	<i>Elp + Fe-Bi + Fl</i>
18	70/1	"	500	1,0 м KF	7,30/9,80	96 ч	<i>Ksp + Fe-Bi</i>
19	69/1	"	500	0,1 м KOH	12,35/12,30	96 ч	<i>Ksp + Aam + (Ab, Bi)</i>
20	73/1	"	500	1,0 м KOH	13,45/13,05	96 ч	<i>Kls + Fe-Bi</i>
21	54/1	Гранит Е-9	500	1,0 м NaF	7,2/6,65	96 ч	<i>Ab + Aam + (Q)</i>
22	66/1	"	500	1,0 м KF	7,50/9,70	96 ч	<i>Ksp</i>
23	58/2	"	500	1,0 м $\text{KHF}_2$	1,20/7,80	96 ч	<i>Elp + Fe-Bi + Fl</i>
24	69/2	"	500	0,1 м KOH	12,35/12,30	96 ч	<i>Ksp + (Ab)</i>
25	1245	Гранит 32/82	400	0,1 м NaCl + 0,1 м NaOH + [Q]	12,43/11,15		<i>Ab</i>
26	1207	"	400	0,1 м $\text{Na}_2\text{SiO}_3$	12,20/11,98	400 ч	<i>Ab + Bi + (Q)</i>
27	1194	"	400	0,1 м $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ + [Q]	12,26/10,60		<i>Ab + (Q)</i>
28	1199	"	400	1,0 м $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ + [Q]	13,17/12,82		Стекло
29	Г-10	"	400	0,1 м $\text{K}_2\text{SiO}_3$ + [Q]	12,72/11,20		<i>Q + Ksp + Bi</i>
30	1254	"	350	1,0 м $\text{K}_2\text{SiO}_3$ + [Q]	11,52/3,55		<i>Ksp + Q</i>
31	1251	"	350	1,0 м $\text{K}_2\text{SiO}_3$ + [Q]	11,52/3,49	$P = 0,2$ кбар	<i>Ksp + (Ms)</i>
Щелочной метасоматоз гранодиорита							
32	Д-47	Гранодиорит	600	1,0 м NaCl + $3 \cdot 10^{-4}$ м NaOH	10,28/He ан.	230 ч	<i>Ab + Aam + Zo + (Pl, Am)</i>
33	Д-54	"	600	1,0 м NaCl + $3 \cdot 10^{-4}$ м NaOH	10,28/3,20	160 ч	<i>Ab + Aam + Chl + Zo + (Pl)</i>
34	Д-50	"	600	1,0 м NaCl + $6 \cdot 10^{-4}$ м NaOH	10,58/5,95	168 ч	<i>Sod + Aam + Aeg + (Pl)</i>
35	Д-55	"	600	1,0 м NaCl + $6 \cdot 10^{-4}$ м NaOH	10,58/3,10	160 ч	<i>Sod + Aam + (Pl)</i>
36	Д-49	"	600	1,0 м NaCl + 0,01 м NaOH	11,80/6,50	168 ч	<i>Sod + Aeg + Aam + (Pl, Am)</i>
37	Д-7	"	500	1,0 м NaCl	7,00/6,40		<i>Ab + Aam + Chl + Zo + (Pl, Am, Bi)</i>
38	Д-39	"	500	1,0 м NaCl + $10^{-6}$ м NaOH	7,81/4,75		<i>Ab + Aam + Chl + Zo + (Pl, Bi)</i>
39	Д-9	"	500	1,0 м NaCl + $10^{-4}$ м NaOH	9,80/6,86		<i>Ab + Aam + Chl + Zo + (Pl, Am)</i>
40	Д-19	"	500	1,0 м NaCl + $2 \cdot 10^{-4}$ м NaOH	10,10/5,37		<i>Ab + Aam + Chl + Zo + (Pl, Am)</i>
41	Д-40	"	500	1,0 м NaCl + $5 \cdot 10^{-4}$ м NaOH	10,50/5,65		<i>Ab + Aeg + Aam + (Pl, Am, Bi)</i>
42	Д-12	"	500	1,0 м NaCl + $10^{-3}$ м NaOH	10,80/7,00	786 ч	<i>Ab + Aeg + Aam + (Pl, Am)</i>
43	Д-22	"	500	1,0 м NaCl + $5 \cdot 10^{-3}$ м NaOH	11,50/7,40	384 ч	<i>Ab + Aeg + Aam + (Pl, Am)</i>
44	Д-44	"	500	1,0 м NaCl + $5 \cdot 10^{-3}$ м NaOH	11,50/7,16	360 ч	<i>Sod + Ab + Aeg + Aam + (Pl, Am)</i>
45	502	"	500	1,0 м NaCl + $10^{-2}$ м NaOH	11,80/6,33	350 ч	<i>Ab + Aeg + Aam + (Pl, Am)</i>
46	Д-67	"	500	1,0 м NaCl + 0,1 м NaOH	12,79/12,30		<i>Sod + Aeg + Aam + (Pl, Am)</i>
47	Д-21	"	500	0,1 м NaCl + $10^{-3}$ м NaOH	10,80/7,25		<i>Ne + Aam + Aeg + (Pl, Am)</i>
48	Д-24	"	500	$10^{-2}$ м NaCl + $10^{-3}$ м NaOH	10,80/4,80		<i>Ab + Aam + Aeg + (Pl, Am, Bi)</i>
49	Д-5	"	500	0,1 м NaOH	12,85/12,30		<i>Ab + Aeg + Aam + (Pl, Am, Ksp)</i>
50	Д-28	"	450	1,0 м NaCl + $10^{-2}$ м NaOH	11,80/6,05		<i>Ab + Aeg + Aam + (Pl, Am)</i>
51	Д-30	"	450	1,0 м NaCl + $10^{-2}$ м NaOH	11,80/6,00		<i>Sod + Aeg + Aam + (Pl, Am)</i>
52	Д-35	"	400	1,0 м NaCl	7,00/6,22		<i>Ab + Aam + Aeg + Chl + (Pl, Am)</i>
53	Д-68	"	400	1,0 м NaCl + $10^{-5}$ м NaOH	8,80/6,05		<i>Ab + Aam + Chl + Zo + (Pl, Am)</i>
54	Д-41	"	400	1,0 м NaCl + $5 \cdot 10^{-4}$ м NaOH	10,50/6,00		<i>Ab + Aeg + Aam + (Pl, Am, Bi)</i>
55	Д-26	"	400	1,0 м NaCl + $10^{-3}$ м NaOH	10,80/5,95		<i>Ab + Aeg + Aam + (Pl, Am, Bi)</i>

Таблица VI (продолжение)

1	2	3	4	5	6	7	8
56	Д-17	Гранодиорит	400	$1,0 m \text{ NaCl} + 10^{-2} m \text{ NaOH}$	11,80/10,03		$Ab + Aeg + Aam + (Pl, Am, Bi)$
57	Д-69	"	400	$1,0 m \text{ NaCl} + 3 \cdot 10^{-2} m \text{ NaOH}$	12,28/12,18		$Anc + Aeg + Aam + (Am, Bi)$
58	Д-60	"	400	$1,0 m \text{ NaCl} + 5 \cdot 10^{-2} m \text{ NaOH}$	12,49/12,40		$Sod + Aeg + Aam + (Am, Bi)$
59	Д-29	"	400	$1,0 m \text{ NaCl} + 0,1 m \text{ NaOH}$	12,79/12,05		$Sod + Aeg + Aam + (Am)$
60	Д-34	"	380	$1,0 m \text{ NaCl} + 10^{-2} m \text{ NaOH}$	11,80/8,90	768 ч	$Ab + Aeg + Aam + (Pl, Am, Bi)$
61	Д-48	"	370	$1,0 m \text{ NaCl} + 5 \cdot 10^{-4} m \text{ NaOH}$	10,28/5,60	394 ч	$Ab + Aam + Chl + Zo + (Pl, Am)$
62	Д-59	"	360	$1,0 m \text{ NaCl} + 10^{-2} m \text{ NaOH}$	11,28/6,75		$Ab + Aeg + Aam + (Pl, Am, Bi)$
63	Д-51	"	360	$1,0 m \text{ NaCl} + 10^{-2} m \text{ NaOH}$	11,80/8,20		$Ab + Aeg + Aam + (Pl, Am, Bi)$
64	Д-45	"	350	$1,0 m \text{ NaCl}$	7,00/5,80		$Ab + Am + Chl + Zo + (Pl)$
65	Д-27	"	350	$1,0 m \text{ NaCl} + 10^{-2} m \text{ NaOH}$	11,80/6,65		$Anc + Aeg + Aam + (Am, Pl, Bi)$
66	Д-58	"	330	$1,0 m \text{ NaCl} + 2 \cdot 10^{-2} m \text{ NaOH}$	12,10/11,40		$Anc + Aeg + Aam + (Am, Pl)$
67	Д-52	"	320	$1,0 m \text{ NaCl} + 0,1 m \text{ NaOH}$	12,79/11,87		$Anc + Aeg + Aam + (Pl, Am)$
68	Д-36	"	300	$1,0 m \text{ NaCl}$	7,00/7,50		$Ab + Am + Chl + Zo + (Pl, Bi)$
69	Д-42	"	300	$1,0 m \text{ NaCl} + 2 \cdot 10^{-4} m \text{ NaOH}$	10,10/7,45		$Ab + Aam + Chl + Zo + (Pl, Am)$
70	Д-53	"	300	$1,0 m \text{ NaCl} + 5 \cdot 10^{-4} m \text{ NaOH}$	10,50/9,35		$Ab + Aam + Chl + Zo + (Pl, Am, Bi)$
71	Д-57	"	300	$1,0 m \text{ NaCl} + 10^{-3} m \text{ NaOH}$	10,80/9,15		$Anc + Aam + Chl + Zo + (Pl, Am, Bi)$
72	Д-61	"	300	$1,0 m \text{ NaCl} + 5 \cdot 10^{-3} m \text{ NaOH}$	11,50/11,18		$Anc + Aeg + Aam + (Pl, Am, Bi)$
73	505	"	300	$1,0 m \text{ NaCl} + 10^{-2} m \text{ NaOH}$	11,80/11,26		$Anc + Aeg + Aam + (Pl, Am, Bi)$
74	Д-56	"	300	$1,0 m \text{ NaCl} + 0,1 m \text{ NaOH}$	12,79/12,75		$Anc + Aeg + Aam + (Pl, Am, Bi)$
Щелочной метасоматоз пород формации железистых кварцитов докембрия							
75	10/1	Q-Bi сланец	500	$0,3 m \text{ NaCl} + 0,4 m \text{ Na}_2\text{CO}_3$	10,75/9,55	15 ч	$Can + Aam + Aeg$
76	7/2	"	500	$0,3 m \text{ NaCl} + 0,4 m \text{ Na}_2\text{CO}_3$	10,95/9,60	98 ч	$Can + Aam + Aeg$
77	11/1	"	500	$0,3 m \text{ NaCl} + 0,4 m \text{ Na}_2\text{CO}_3$	10,75/7,31	450 ч	$Can + Aam + Aeg$
78	31/1	Q-Bi сланец	500	$0,2 m \text{ NaCl} + 0,6 m \text{ Na}_2\text{CO}_3$	10,75/9,30	72 ч	$Can + Aam + Aeg$
79	15/1	Смесь Q + Bi	500	$0,2 m \text{ NaCl} + 0,6 m \text{ Na}_2\text{CO}_3 + [Q]$	10,70/6,85	43 ч	$Ab + Aam + Aeg$
80	31/2	"	500	$0,2 m \text{ NaCl} + 0,6 m \text{ Na}_2\text{CO}_3$	10,75/9,30	72 ч	$Aam + Aeg$
81	23/1	"	500	$0,2 m \text{ NaCl} + 0,6 m \text{ Na}_2\text{CO}_3 + [Q]$	10,65/8,80	185 ч	$Aam + Aeg$
82	13/1	"	500	$0,2 m \text{ NaCl} + 0,6 m \text{ Na}_2\text{CO}_3$	10,75/8,58	257 ч	$Aeg + Aam$
83	63/1	"	500	$0,2 m \text{ NaCl} + 0,6 m \text{ Na}_2\text{CO}_3$	11,30/10,10	485 ч	$Aeg + Aam$
84	47/2	"	500	$0,1 m \text{ NaCl} + 0,1 m \text{ Na}_2\text{CO}_3$	10,45/9,70	96 ч	$Aeg + Aam$
85	49/1	"	500	$0,6 m \text{ NaOH} + 0,3 m \text{ Na}_2\text{CO}_3$	13,55/13,40	96 ч	$Aam + Aeg$
86	24/2	"	500	$0,6 m \text{ NaOH} + 0,3 m \text{ Na}_2\text{CO}_3$	13,0/12,1	166 ч	$Aam + Aeg$
87	ЕД-1	Нт-Мт кварцит	500	$0,5 m \text{ NaCl} + 0,05 m \text{ NaHCO}_3$	8,26/He ан.		$Aeg + Mt$
88	ЕД-2	Мт-кварцит	500	$0,5 m \text{ NaCl} + 0,05 m \text{ NaHCO}_3$	8,26/He ан.		$Aeg + Mt$
89	ЕД-3	Сит-Мт кварцит	500	$0,5 m \text{ NaCl} + 0,05 m \text{ NaHCO}_3$	8,26/He ан.		$Aeg + Mt$
90	ЕД-4	Мт-Сит кварцит	500	$0,5 m \text{ NaCl} + 0,05 m \text{ NaHCO}_3$	8,26/He ан.		$Aeg + Mt$
91	Е-14	Нт-Мт кварцит	500	$0,5 m \text{ NaCl} + 0,05 m \text{ NaHCO}_3$	8,26/He ан.	720 ч	$Aeg + Mt + Ab$
92	22/1	Сит-сланец	500	$0,2 m \text{ NaCl} + 0,6 m \text{ Na}_2\text{CO}_3 + 0,01 m \text{ H}_2\text{O}_2$	He ан./6,80	136 ч	$Aam + Aeg + Mt$

Таблица VII

Химический состав минералов экспериментальных колонок щелочного метасоматоза (в мас.%)

№ п/п	№ опыта	№ анализа	Минерал	№ зоны	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
1	2	3	4	5	6	7	8
Щелочной метасоматоз гранитов							
1	32/2	7	<i>Ab</i>	1	67,0	0,1	19,9
2	32/2	11	<i>Aeg</i>	1	54,5	2,6	1,1
3	32/2	10	<i>Aeg</i>	1	54,1	3,1	5,5
4	41/2	6	<i>Can</i>	1	43,7	0,0	25,9
5	41/2	10	<i>Can</i>	1	47,1	0,0	24,5
6	41/2	2	<i>Aeg</i>	1	52,8	0,4	1,6
7	41/2	18	<i>Ab</i>	2	68,1	0,1	19,3
8	41/2	17	<i>Aeg</i>	2	54,3	2,5	0,9
9	41/2	47	<i>Ksp</i>	5	63,7	0,1	18,6
10	41/2	48	<i>Aeg</i>	5	52,6	3,6	0,8
11	41/2	51	<i>Aam</i>	5	50,6	1,2	0,5
12	М-12/1	14	<i>Aeg</i>	2	54,4	5,1	0,8
13	М-12/1	15	<i>Pl</i>	2	62,8	0,0	22,2
14	70/1	2	<i>Fe-Bi</i>	1	35,0	0,0	1,2
15	70/1	7	( <i>Bi</i> )	4	35,7	3,9	12,1
Щелочной метасоматоз гранодиоритов							
16	Д-42	24	<i>Ab</i>	1	67,9	0,0	19,3
17	Д-48	5	<i>Ab</i>	1	67,5	0,0	20,5
18	Д-48	2	<i>Ab + Aam + Chl</i>	1	40,4	2,2	16,7
19	Д-48	12	<i>Ab + Aam + Chl</i>	1	39,5	2,9	16,4
20	Д-35	7	<i>Ab</i>	1	65,1	0,1	21,1
21	Д-35	14	<i>Ab</i>	1	68,7	0,0	19,3
22	Д-35	3	<i>Aam</i>	1	52,4	0,4	2,5
23	Д-35	1	<i>Sph</i>	1	30,2	39,2	2,0
24	Д-39	5	<i>Aam</i>	1	56,1	0,6	5,5
25	Д-47	2	<i>Aam</i>	1	56,4	1,7	1,7
26	Д-19	7	<i>Aam + Chl</i>	1	38,7	3,4	15,7
27	Д-51	1	<i>Ab</i>	1	68,1	0,3	19,1
28	Д-51	3	<i>Aam</i>	1	39,1	2,1	15,7
29	Д-51	6	<i>Aam</i>	1	40,2	2,9	15,9
30	Д-51	9	<i>Aeg + Hed</i>	1	54,4	1,2	5,4
31	Д-41	4	<i>Aeg + Hed</i>	1	51,7	2,1	0,6
32	Д-41	9	<i>Aam + Bi</i>	1	40,1	2,5	15,6
33	Д-41	11	<i>Aam</i>	1	52,8	1,2	5,6
34	Д-41	13	<i>Aam</i>	1	43,3	1,8	11,7
35	Д-40	16	<i>Am</i>	1	55,5	0,6	0,0
36	Д-40	17	<i>Aam</i>	1	55,3	0,7	0,0
37	Д-12	3	<i>Am</i>	1	54,4	0,3	2,7
38	Д-12	10	<i>Aam</i>	1	50,6	1,0	6,5
39	Д-12	13	<i>Aeg + Di</i>	1	55,5	1,3	3,0
40	Д-12	9	<i>Ab</i>	1	68,3	0,3	19,4
41	Д-22	43	<i>Aam</i>	1	49,3	0,9	8,2
42	Д-44	5	<i>Aeg</i>	1	54,4	1,3	0,0

FeO	MnO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	Cl	Σ
9	10	11	12	13	14	15	16
Щелочной метасоматоз гранитов							
0,3	0,0	0,1	1,1	11,4	0,1	0,0	100,0
21,4	0,4	6,2	0,4	12,2	1,2	0,0	100,0
22,0	He ан.	5,8	0,5	7,4	1,6	He ан.	100,0
0,8	0,0	0,0	1,2	18,3	0,1	0,0	90,0
0,2	0,1	0,0	0,1	18,0	0,0	0,0	90,0
29,9	0,3	0,2	0,9	13,9	0,0	0,0	100,0
0,2	0,0	0,0	0,2	12,0	0,1	0,0	100,0
24,0	0,0	2,3	1,3	14,7	0,0	0,0	100,0
0,1	0,0	0,4	0,7	16,4	0,0	0,0	100,0
22,0	0,4	2,2	6,9	11,4	0,1	0,0	100,0
28,1	0,5	4,4	3,9	7,0	1,8	0,0	98,0
18,9	0,8	4,2	3,4	12,4	0,0	0,0	100,0
0,3	-0,1	0,2	4,1	10,1	0,1	0,1	100,0
47,8	0,8	0,7	1,0	0,1	9,4	0,0	96,0
25,4	0,8	7,6	0,1	0,5	9,8	0,1	96,0
Щелочной метасоматоз гранодиоритов							
0,0	0,2	0,0	0,6	11,8	0,1	0,1	100,0
0,0	0,0	0,0	0,7	11,3	0,0	0,0	100,0
15,1	0,2	14,9	0,1	4,1	0,6	1,0	95,1
16,2	0,0	12,9	0,1	6,1	0,1	0,8	95,0
0,0	0,1	0,0	2,0	11,3	0,1	0,1	99,9
0,1	0,0	0,0	0,1	11,8	0,0	0,0	100,0
16,6	0,8	8,5	13,4	3,2	0,1	0,1	98,0
0,6	0,0	0,0	27,9	0,0	0,1	0,0	100,0
11,2	0,5	12,4	10,0	1,5	0,2	0,0	98,0
12,1	0,4	14,4	6,9	4,0	0,3	0,1	98,0
19,1	0,2	10,8	0,0	5,4	1,5	0,2	95,0
0,0	0,0	0,0	0,9	10,8	0,7	0,0	99,0
21,3	0,1	11,1	0,0	6,4	2,2	0,0	98,0
21,2	0,3	9,9	0,2	4,6	2,7	0,0	97,9
12,9	0,4	3,7	18,0	3,9	0,0	0,1	100,0
15,9	2,0	7,7	16,0	4,0	0,0	0,0	100,0
21,7	0,4	11,0	0,2	4,7	2,0	0,1	98,0
7,8	0,0	17,4	8,9	3,0	0,8	0,5	98,0
17,9	0,3	15,3	0,3	5,8	1,2	0,4	98,0
15,8	0,7	13,0	12,1	0,0	0,2	0,1	98,0
20,8	2,7	9,0	5,7	3,1	0,1	0,6	98,0
14,2	0,5	13,1	12,5	0,3	0,0	0,0	98,0
19,5	0,3	7,9	8,4	3,8	0,0	0,1	98,1
16,4	0,6	9,0	8,2	5,7	0,1	0,1	99,9
0,3	0,0	0,0	0,2	11,2	0,1	0,1	99,9
9,4	1,2	16,3	7,8	4,6	0,3	—	98,0
19,4	0,6	3,6	8,7	11,5	0,2	0,3	100,0

1	2	3	4	5	6	7	8
43	Д-57	4	<i>Anc</i>	1	55,1	0,0	22,7
44	Д-57	6	<i>Anc</i>	1	55,0	0,0	23,5
45	Д-57	9	<i>Chl + Aam</i>	1	35,7	0,3	17,1
46	Д-57	1	<i>Phh</i>	1	44,0	0,0	24,0
47	Д-61	1	<i>Anc</i>	1	56,2	0,2	21,8
48	Д-61	7	<i>Aeg + Hed</i>	1	52,4	1,5	1,2
49	Д-56	56	<i>Aeg</i>	1	54,7	2,8	0,9
50	Д-52	52	<i>Aeg</i>	1	56,2	1,8	2,4
51	Д-52	52	<i>Anc</i>	1	54,8	0,0	23,0
52	Д-27	8	<i>Anc</i>	1	56,5	0,0	22,3
53	Д-27	9	<i>Anc</i>	1	58,5	0,0	22,0
54	Д-29	8	<i>Sod</i>	1	38,0	0,3	32,8
55	Д-29	14	<i>Aeg</i>	1	55,3	4,0	0,4
56	502	2	<i>Sod</i>	1	34,6	0,0	31,7
57	502	10	<i>Aam</i>	1	39,6	2,4	15,6
58	502	12	<i>Sod</i>	1	35,2	0,0	31,7
59	Д-55	1	<i>Sod</i>	1	37,0	0,4	30,2
60	Д-55	2	<i>Sod</i>	1	36,8	0,0	30,8
61	Д-55	7	<i>Aam</i>	1	41,2	2,8	16,8
62	Д-55	17	<i>Aam</i>	1	39,3	2,7	18,7
63	Д-49	1	<i>Sod + Pl</i>	1	35,3	0,0	28,0
64	Д-49	3	<i>Sod</i>	1	37,0	0,0	29,4
65	Д-49	4	<i>Sod</i>	1	37,2	0,2	29,7
66	Д-49	8	<i>Aeg + Hed</i>	1	53,8	0,6	0,0
67	Д-49	7	<i>Am</i>	1	54,2	1,1	0,0
68	Д-5	8	<i>Aeg</i>	1	54,1	6,0	0,1
69	Д-5	23	<i>Aeg</i>	1	54,0	5,8	0,3

Щелочной метасоматоз пород формации железистых кварцитов докембрия

70	47/2	8	<i>Can</i>	2	41,8	0,2	26,5
71	47/2	9	<i>Aeg</i>	2	53,8	3,1	0,8
72	47/2	12	<i>Can</i>	2	40,7	0,1	26,4
73	47/2	18	<i>Ab</i>	3	68,5	0,0	18,6
74	47/2	27	<i>Aeg</i>	3	55,5	3,2	0,8
75	47/2	33	<i>Ksp</i>	4	64,6	0,3	17,9
76	63/1	5	<i>Aeg + Aam</i>	1	55,4	2,3	1,0
77	63/1	21	<i>Can</i>	2	43,3	0,1	27,5
78	63/1	22	<i>Aeg + Aam</i>	2	54,8	2,6	1,4
79	Г-10	3	<i>Ksp</i>	1	65,3	0,0	17,9
80	Г-10	16	<i>Ab</i>	4	68,8	0,0	19,1
81	Е-14	22	<i>Aeg</i>	1	54,3	0,3	0,8
82	Е-14	24	<i>Mt</i>	1	0,7	0,4	0,5
83	Е-14	2	<i>Ti-Mt</i>	1	0,6	83,7	0,9
84	Е-14	11	<i>Ab</i>	1	69,1	0,0	19,2
85	Е-14	9	<i>Ab</i>	2	67,4	0,0	19,4
86	Е-14	7	<i>Aeg</i>	2	54,9	0,0	0,4

9	10	11	12	13	14	15	16
0,2	0,0	0,0	0,2	13,8	0,0	0,0	92,0
0,0	0,0	0,0	0,3	13,2	0,0	0,0	92,0
21,8	0,7	14,5	0,5	1,8	2,4	0,2	92,0
0,2	0,1	0,0	25,6	2,0	0,0	0,0	95,9
0,6	0,0	0,0	0,1	13,0	0,1	0,0	92,0
17,3	1,1	6,4	12,6	7,3	0,0	0,2	100,0
22,2	0,3	3,5	5,1	10,5	0,1	0,0	100,0
17,4	0,5	6,0	7,2	8,4	0,0	0,1	100,0
0,3	0,0	0,0	0,6	13,2	0,0	0,0	91,9
0,2	0,0	0,0	0,3	12,6	0,0	0,0	92,1
0,0	0,0	0,0	0,3	11,2	0,0	0,0	92,0
0,0	0,1	0,0	0,0	21,8	0,0	7,0	100,0
20,2	0,7	5,0	4,1	10,4	0,0	—	100,1
0,0	0,0	0,0	0,1	26,6	0,0	7,0	100,0
20,0	0,7	10,9	0,3	6,8	1,6	0,1	98,0
0,0	0,0	0,0	0,0	26,3	0,0	6,8	100,0
0,0	0,0	0,0	0,4	25,3	0,0	6,7	100,0
0,0	0,0	0,0	0,0	25,7	0,0	6,8	100,1
19,9	0,0	10,4	0,0	6,1	0,8	0,0	98,0
16,3	0,2	12,8	0,3	6,8	0,8	0,1	98,0
0,4	0,0	0,0	7,7	22,4	0,2	6,0	100,0
0,3	0,0	0,0	0,0	27,1	0,0	6,2	100,0
0,2	0,0	0,0	0,0	26,3	0,0	6,3	99,9
19,0	0,4	5,2	14,5	6,2	0,2	0,1	100,0
17,4	0,8	11,5	12,1	0,0	0,7	0,2	98,0
23,0	0,6	2,1	2,4	11,7	0,0	0,0	100,0
25,3	0,6	1,0	1,3	11,7	0,0	0,0	100,0

Щелочной метасоматоз пород формации железистых кварцитов докембрия

1,8	0,0	0,0	0,0	19,6	0,0	0,1	90,0
24,2	0,5	2,4	0,1	14,9	0,0	0,2	100,0
0,7	0,1	0,0	0,0	21,9	0,0	0,1	90,0
0,9	0,0	0,0	0,0	10,7	1,3	0,0	100,0
18,5	0,7	8,8	0,1	10,9	1,3	0,1	100,0
1,2	0,0	0,0	0,0	12,6	3,4	0,0	100,0
14,0	0,6	14,0	0,2	10,4	0,6	1,5	100,0
1,0	0,0	0,0	0,0	18,0	0,1	0,0	90,0
17,0	10,6	1,0	0,0	10,6	1,4	0,6	100,0
0,0	He ан.	0,0	0,0	0,7	16,1	He ан.	100,0
0,0	"	0,0	0,4	11,5	0,2	"	100,0
32,7	"	0,4	0,1	11,3	0,1	"	100,0
91,0	"	0,0	0,1	0,2	0,1	"	93,0
14,5	"	He ан.	0,2	0,1	0,1	"	100,0
0,0	"	"	0,1	11,5	0,1	"	100,0
0,8	"	"	0,1	12,2	0,1	"	100,0
30,7	"	0,2	0,3	13,4	0,1	"	100,0

## ОГЛАВЛЕНИЕ

	Предисловие . . . . .	3
	Введение . . . . .	5
<b>Часть I.</b>	<b>ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ОКОЛУРУДНОГО МЕТАСОМАТОЗА. . . . .</b>	<b>13</b>
<b>Глава 1.</b>	<b>Методика экспериментального моделирования метасоматических процессов . . . . .</b>	<b>13</b>
	Исходные материалы и условия экспериментов . . . . .	13
	Аппаратура и техника экспериментов. . . . .	17
	Анализ результатов. . . . .	23
<b>Глава 2.</b>	<b>Экспериментальное моделирование кислотного метасоматоза под действием хлоридных растворов. . . . .</b>	<b>26</b>
	Общая характеристика экспериментов в хлоридных растворах. . . . .	27
	Минеральный состав метасоматических зон . . . . .	29
	Растворы системы $H_2O-HCl \pm [Q]$ . . . . .	34
	Растворы системы $H_2O-HCl-KCl \pm [Q]$ . . . . .	49
	Растворы системы $H_2O-HCl-NaCl \pm [Q]$ . . . . .	58
	Растворы системы $H_2O-HCl-CaCl_2 \pm [Q]$ . . . . .	63
	Инфильтрационный метасоматоз. . . . .	68
<b>Глава 3.</b>	<b>Эксперименты во фторидных растворах . . . . .</b>	<b>73</b>
	Условия стабильности топаза . . . . .	73
	Минеральный состав метасоматических колонок. . . . .	74
	Результаты моделирования грейзеновой зональности . . . . .	78
	Особенности поведения Si, Al, K в кислых фторидных растворах при экспериментальной грейзенизации . . . . .	88
<b>Глава 4.</b>	<b>Моделирование кислотного метасоматоза под действием хлорид- но-бориокислых растворов . . . . .</b>	<b>94</b>
	Минеральный состав метасоматических колонок. . . . .	96
	Результаты моделирования кварц-турмалинового метасоматоза . . . . .	101
<b>Глава 5.</b>	<b>Моделирование кислотного метасоматоза под действием хлорид- ных растворов, содержащих углекислоту и серу . . . . .</b>	<b>112</b>
	Минеральный состав экспериментальных колонок. . . . .	116
	Результаты моделирования березитизации и других процессов средне-низкотемпературного кислотного метасоматоза . . . . .	120
	Эксперименты в хлоридно-углекислых растворах без серы . . . . .	133

Глава 6.	<b>Моделирование щелочного метасоматоза . . . . .</b>	137
	Экспериментальный щелочной метасоматоз гранитов. . . . .	139
	Щелочной натриевый метасоматоз гранодиорита . . . . .	148
	Щелочной натриевый метасоматоз пород железисто-кремнистой формации . . . . .	151
	Моделирование инфильтрационного щелочного метасоматоза. . .	158
	Расчет состава раствора и минеральных равновесий в условиях экспериментов по натриевому метасоматозу гранодиорита . . . .	161
	Расчет минеральных равновесий в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{FeO}-\text{SiO}_2-$ $\text{H}_2\text{O}-\text{O}_2$ . . . . .	166
Глава 7.	<b>Экспериментальное моделирование биметасоматического скар- нообразования . . . . .</b>	168
	Моделирование известковых скарнов . . . . .	171
	Моделирование магниевых скарнов . . . . .	195
Часть II,	<b>ПРОБЛЕМЫ ОБРАЗОВАНИЯ МЕТАСОМАТИЧЕСКИХ ПОРОД. .</b>	200
Глава 8.	<b>Метасоматическая зональность . . . . .</b>	200
	Общие закономерности экспериментального метасоматоза . . . .	201
	Макрокинетическая модель метасоматической зональности. . . .	215
Глава 9.	<b>Гидротермальный транспорт при метасоматических процессах . .</b>	228
	Исследование концентрационной диффузии компонентов в поро- вых растворах горных пород . . . . .	231
	Тепловое разуплотнение горных пород и проблемы инфильтра- ционного транспорта . . . . .	239
Глава 10.	<b>Физико-химические условия околорудного метасоматизма . . . .</b>	258
	Количественная оценка физико-химических параметров околор- удного метасоматизма . . . . .	258
	Общие проблемы метасоматизма с позиций экспериментальных исследований. . . . .	268
	<b>Фотографии экспериментальных колонок и объяснения к ним . .</b>	280
	<b>Заключение. . . . .</b>	284
	<b>Литература . . . . .</b>	286
	<b>Приложение . . . . .</b>	297

# CONTENTS

	Preface . . . . .	3
	Introduction . . . . .	5
<b>Part I.</b>	<b>EXPERIMENTAL MODELING OF WALL-ROCK METASOMATISM</b>	<b>13</b>
<b>Chapter 1.</b>	<b>Technique of experimental modeling of metasomatic processes. . .</b>	<b>13</b>
	Initial materials and run conditions. . . . .	13
	Equipment and technique of experiments . . . . .	17
	Analysis of experimental columns . . . . .	23
<b>Chapter 2.</b>	<b>Experimental modelling of acidic metasomatism under the action of chloride solutions . . . . .</b>	<b>26</b>
	General characteristic of experiments in chloride solutions . . . . .	27
	Mineral composition of metasomatic zones . . . . .	29
	Solutions of the system $H_2O-HCl+[Q]$ . . . . .	34
	Solutions of the system $H_2O-HCl-KCl+[Q]$ . . . . .	49
	Solutions of the system $H_2O-HCl-NaCl+[Q]$ . . . . .	58
	Solutions of the system $H_2O-HCl-CaCl_2+[Q]$ . . . . .	63
	Infiltration metasomatism . . . . .	68
<b>Chapter 3.</b>	<b>Experiments in fluoride solutions. . . . .</b>	<b>73</b>
	Topaz stability . . . . .	73
	Mineral composition of metasomatic columns. . . . .	74
	Modeling of greisen zoning. . . . .	78
	Features of Si, Al, K behavior in acidic fluoride solutions at experimental greisenization . . . . .	88
<b>Chapter 4.</b>	<b>Modeling of acidic metasomatism under the action of chloride-boric solutions . . . . .</b>	<b>94</b>
	Mineral composition of metasomatic columns. . . . .	96
	Modeling of quartz-tourmaline metasomatism. . . . .	101
<b>Chapter 5.</b>	<b>Modeling of acidic metasomatism under the action of chloride solutions, bearing carbon dioxide and sulfur . . . . .</b>	<b>112</b>
	Mineral composition of experimental columns . . . . .	116
	Modeling of beresitization and other processes of moderate-/to low-temperature acidic metasomatism. . . . .	120
	Experiments in chloride-carbon dioxide-bearing solutions without sulfur . . . . .	133

Chapter 6.	<b>Modeling of alkaline metasomatism.</b> . . . . .	137
	Experimental alkaline metasomatism of granite. . . . .	139
	Alkaline sodium metasomatism of granodiorite. . . . .	148
	Alkaline sodium metasomatism of ferro-siliceous rocks. . . . .	151
	Modeling of infiltration alkaline metasomatism. . . . .	158
	Calculation of solution composition and mineral equilibria at $P$ - $T$ conditions of experiments on sodium metasomatism of granodiorite	161
	Calculation of mineral equilibria in the system $\text{Na}_2\text{O}-\text{FeO}-\text{SiO}_2-$ $\text{H}_2\text{O}-\text{O}_2$ . . . . .	166
Chapter 7.	<b>Experimental modeling of bimetasomatic skarnformation.</b> . . . .	168
	Modeling of calcareous skarns. . . . .	171
	Modeling of magnesian skarns. . . . .	195
Part II.	<b>PROBLEMS OF FORMATION OF METASOMATIC ROCKS</b> .	200
Chapter 8.	<b>Metasomatic zoning.</b> . . . . .	200
	General features of experimental metasomatism . . . . .	201
	Macrokinetic model of metasomatic zoning . . . . .	215
Chapter 9.	<b>Hydrothermal transfer during metasomatic processes</b> . . . . .	228
	Investigation of concentration diffusion of components in porous solutions of rocks. . . . .	231
	Thermal decompaction of rocks and fluids infiltration problems. . .	239
Chapter 10.	<b>Physico-chemical conditions of wall-rock metasomatism.</b> . . . . .	258
	Quantitative estimate of physico-chemical parameters of wall- rock metasomatism. . . . .	258
	General problems of metasomatism from the viewpoint of experi- mental investigations . . . . .	268
	<b>Foto</b> . . . . .	280
	<b>Conclusion.</b> . . . . .	284
	<b>References.</b> . . . . .	286
	<b>Appendix</b> . . . . .	
	<b>Объяснения к фигурам.</b> . . . . .	297

Научное издание

ЗАРАЙСКИЙ Георгий Павлович  
ЗОНАЛЬНОСТЬ  
И УСЛОВИЯ ОБРАЗОВАНИЯ  
МЕТАСОМАТИЧЕСКИХ ПОРОД

*Утверждено к печати  
Институтом экспериментальной  
минералогии АН СССР*

Художественный редактор *В.В. Алексеев*  
Технический редактор *Г.И. Астахова*  
Корректор *З.Д. Алексеева*

Набор выполнен в издательстве  
на наборно-печатающих автоматах

ИБ № 40129

Подписано к печати 18.09.89. Т – 16024  
Формат 60 x 90 1/16. Бумага офсетная № 1  
Гарнитура Пресс-Роман. Печать офсетная  
Усл.печ.л. 21,5 + 1,0 вкл. Усл.кр.-отт. 22,8  
Уч.-изд.л. 26,5  
Тираж 650 экз. Тип. зак. 1812  
Цена 5р. 40к.

Ордена Трудового Красного  
Знамени издательство "Наука"  
11 7864 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

## В ИЗДАТЕЛЬСТВЕ "НАУКА"

Готовятся к печати книги

**Цветков А.А. Магматизм и геодинамика Командорско-Алеутской островной дуги.** 20 л. 4р.40к. 1990 г.

Предлагаемая работа является первым монографическим обобщением материалов по магматизму одной из крупнейших островных дуг Мирового океана — Командорско-Алеутской. На основе современных представительных петролого-геохимических и изотопных данных охарактеризована эволюция магматизма в пределах пяти последовательных сегментов Командорско-Алеутской дуги, различающихся спецификой своего глубинного строения, особенностями тектонического режима и осадкообразования. Рассмотрены вопросы происхождения и эволюции исходных магм (в том числе на основе изучения ксенолитов), взаимосвязи вулканических и плутонических процессов с глубинным строением литосферы и условиями генерации островодужных магматических расплавов. Охарактеризованы роль и место Командорско-Алеутской дуги в общей геодинамической эволюции Береговоморского региона Тихого океана.

Для геологов, петрологов и геохимиков, работающих в области изучения магматизма зоны перехода океан—континент.

**Чухров Ф.В., Горшков А.И., Дриц В.А. Гипергенные окислы марганца.** 20 л. 4р.40к. 1990 г.

В книге рассмотрены результаты структурного изучения гипергенных окислов марганца комплексом современных физических методов. Раскрыта кристаллохимическая природа целого ряда новых минералов среди океанических ЖМК и континентальных отложений. Предложена кристаллохимическая систематика окислов марганца с туннельными структурами, позволяющая предсказывать возможность существования в природе новых минералов с подобными структурами. Сформулированы дифракционные критерии, позволяющие однозначно диагностировать известные окислы марганца.

Для литологов, минералогов, кристаллохимиков.

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 Пилгогина, 14, корп. 2.

Магазины "Академкнига" с указанием отделов "Книга-почтой":

480091 Алма-Ата, ул. Фурманова, 91/97 "Книга-почтой"; 370001 Баку, ул. Коммунистическая, 51 "Книга-почтой"; 232600 Вильнюс, ул. Университето, 4 "Книга-почтой"; 690088 Владивосток, Океанский пр-т, 140 "Книга-почтой"; 320093 Днепрпетровск, пр-т Гагарина, 24 "Книга-почтой"; 734001 Душанбе, пр-т Ленина, 95 "Книга-почтой"; 375002 Ереван, ул. Туманяна, 31; 664033 Иркутск, ул. Лермонтова, 289 "Книга-почтой"; 420043 Казань, ул. Достоевского, 53 "Книга-почтой"; 252030 Киев, ул. Ленина, 42; 252142 Киев, пр-т Вернадского, 79; 252025 Киев, ул. Осипенко, 17; 277012 Кишинев, пр-т Ленина, 148 "Книга-почтой"; 343900 Краматорск Донецкой обл., ул. Марата, 1 "Книга-почтой"; 660049 Красноярск, пр-т Мира, 84; 443002 Куйбышев, пр-т Ленина, 2 "Книга-почтой"; 191104 Ленинград, Литейный пр-т, 57; 199164 Ленинград, Таможенный пер., 2; 194064 Ленинград, Тихорецкий пр-т, 4; 220012 Минск; Ленинский пр-т, 72 "Книга-почтой"; 103009 Москва, ул. Горького, 19-а; 117312 Москва, ул. Вавилова, 55/7; 630090 Новосибирск, Морской пр-т, 22 "Книга-почтой"; 630076 Новосибирск, Красный пр-т., 51; 142284 Протвино Московской обл., ул. Победы, 8; 142292 Пушкино Московской обл., ул. МР "В", 1 "Книга-почтой"; 620151 Свердловск, ул. Мамина-Сибиряка, 137 "Книга-почтой"; 700000 Ташкент, ул. Ю. Фучика, 1; 700029 Ташкент, ул. Ленина, 73; 700070 Ташкент, ул. Ш. Руставели, 43; 700185 Ташкент, ул. Дружбы народов, 6 "Книга-почтой"; 634050 Гомск, наб. реки Ушайки, 18; 450059 Уфа, ул. Р. Зорге, 10 "Книга-почтой"; 450025 Уфа, ул. Коммунистическая, 49; 720001 Фрунзе, бульвар Дзержинского, 42 "Книга-почтой"; 310078 Харьков, ул. Чернышевского, 87 "Книга-почтой"

5 р. 40 к.

5219