



# ПОРОДООБРАЗУЮЩИЕ МИНЕРАЛЫ И ИХ РАВНОВЕСИЯ



Издательство  
Московского университета

1979

ПОРОДОБРАЗУЮЩИЕ МИНЕРАЛЫ

И ИХ РАВНОВЕСИЯ

Под редакцией доктора геолого-минералогических наук  
Л. Л. Перчука

3067

Издательство Московского университета

1979



Печатается  
по постановлению  
Редакционно-издательского совета  
Московского университета

Рецензенты:

доктор геолого-минералогических наук Н. Н. Перцев;  
кандидат геолого-минералогических наук М. А. Богомолов

Породообразующие минералы и их равновесия. Под ред. Л. Л. Перчука.  
М., Изд-во Моск. ун-та, 1979.

В сборнике публикуются результаты оригинальных исследований по вопросам особенностей состава, фазовых соотношений и термодинамики минералов переменного состава. В нем представлены как минералого-петрографические работы регионального характера, так и экспериментальные исследования и теоретические разработки, отражающие состояние соответствующих областей петрологии. Сборник рассчитан на широкий круг минералогов и петрографов.

## Предисловие

Эта книга включает в себя статьи по исследованию свойств породообразующих минералов из метаморфических и магматических пород, а также экспериментальные и теоретические данные по минеральным равновесиям. Большинство статей составляет основное содержание докладов на семинаре кафедры петрографии МГУ по проблеме "Породообразующие минералы и их равновесия как индикаторы термодинамических условий образования горных пород".

Семинар проводится на кафедре уже в течение нескольких лет и привлекает к себе внимание многих ведущих специалистов не только Москвы, но и других городов Советского Союза (Киева, Новосибирска, Ленинграда, Черногловки). Общее правило семинара: первый доклад по той или иной теме делается студентами III или IV курса. Доклад может носить реферативный характер либо включать оригинальные данные, полученные этими студентами. Затем доклад обсуждается аудиторией: как студентами, так и профессорами, научными сотрудниками, аспирантами. Вслед за обсуждением обычно следует доклад специалистов, чьи исследования по данной теме не только представляют научный интерес, но и могут служить примером современного минералогического исследования для студентов и аспирантов. Такая система позволяет эффективно прививать им интерес и навыки научной работы.

Сборник охватывает в основном статьи специалистов и аспирантов. В него не вошли студенческие работы, которые обычно публикуются в специальных выпусках МГУ ("Региональная геология некоторых районов СССР").

Сборник разделен на две части. Первая часть включает данные по породообразующим минералам различных метаморфических и магматических комплексов — пироксенам, амфиболом, полевым шпатам, хлоритам, гранатам, графитам и т.п. (статьи А.Ф.Ефимова, Л.И.Глазовской, Т.Е.Екимовой, С.О.Фирсовой, И.В.Гинзбург и И.В.Семенова, Е.И.Венцловайте, Л.И.Деминой).

Вторая часть сборника имеет четкий физико-химический уклон и посвящена главным образом минеральным равновесиям. Многие экспериментальные результаты получены авторами впервые в мире и в какой-то мере отражают уровень современного исследования равновесий минералов переменного состава в нашей стране. Безусловным успехом следует считать изучение фазового соответствия в системе

скаполит - плагиоклаз, проведенное аспирантом А.Р.Котельниковым. Огромная экспериментальная работа сосредоточена в двух статьях В.И.Фонарева и Г.Я.Королькова. Это примеры тщательного и всестороннего изучения сложных "смещенных" равновесий железистомагнетизальных минералов.

Теоретические расчеты Л.Я.Арановича по равновесиям минералов в скалах и В.В.Славинского по использованию уравнений Даркена для расчета функций смешения в трехкомпонентных смесях на примере оливинов и пироксенов показывают эффективность современных методов количественных оценок параметров минеральных систем и термодинамических характеристик слагающих их сложных твердых растворов.

В статье Ф.А.Летникова, В.М.Кастрыкиной и Т.А.Шкарупа обсуждаются результаты газового анализа пород одного из самых глубоких метаморфических комплексов - сутамского. Несмотря на существенный разброс данных, очевиден в значительной мере восстановительный характер газовых вытяжек из самых различных типов пород.

Профессор Л.Л.Перчук

А. Ф. Ефимов

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ТИПОХИМИЗМА ПОРОДОБРАЗУЮЩИХ  
МИНЕРАЛОВ ПРИ ФОРМАЦИОННОМ ДЕЛЕНИИ НЕФЕЛИНОВЫХ СИЕНИТОВ

Широкое варьирование химических составов породообразующих темноцветных минералов (ПТМ) в щелочных породах позволяет предположить возможность использования их типохимических особенностей в целях формационного расчленения щелочных комплексов.

Анализ эволюционных тенденций составов пироксенов, амфиболов и магнезиально-железистых слюд в расслоенных интрузиях, последовательно излившихся членах щелочных эффузивных серий и последовательно внедрившихся фазах щелочных магматических комплексов позволяет констатировать, что наиболее изменчивым параметром в процессе эволюции составов ПТМ является железистость. В гораздо более узких пределах колеблются алюминиевость, титанистость и марганцовитость этих минералов. Изменение щелочности происходит также весьма интенсивно, однако оно идет параллельно железистости и поэтому в качестве независимого параметра рассматриваться не может.

Струшированные согласно общей железистости ПТМ нефелиновые сиениты не обнаружили никакого соответствия с общепринятым формационным делением на основании ассоциаций нефелиновых сиенитов с различными породами нормального ряда в единых магматических комплексах. Л. Уэйджер и Г. Браун [5], изучившие эволюционные ряды пироксенов в расслоенных интрузиях, пришли к выводу, что "интерпретируя природу пироксенов лишь в рамках системы  $CaSiO_3 - MgSiO_3 - FeSiO_3$ , можно по направлению эволюции их состава в процессе разделения с помощью петрографических методов определять продукты кристаллизации толеитовой и щелочно-базальтовой магм, а также их производных, устанавливая приближенно стадии разделения содержащих их пород".

Для последовательно излившихся щелочных эффузивов, в которых постмагматические процессы перекристаллизации играют незначительную роль, основным варьирующим в процессе эволюции ПТМ параметром является удельная железистость [6]. Стефенсоном [7] для нефелиновых сиенитов гренландского массива Игалико было показано, что окисленность железа в пироксенах возрастает преимущественно в постмагматическую стадию — стадию перекристаллизации пород. С учетом этих фактов в качестве основного параметра была выбрана удельная железистость, но оказалось более удобным использование обратной величины — коэффициента М, равного

$$\frac{Mg}{Mg + Fe^{2+}}$$

Коэффициент М был подсчитан для пироксенов, амфиболов и слюд из нефелиновых сиенитов 56 отечественных и 20 зарубежных щелочных массивов. Сопоставлялись нефелиновые сиениты, характеризующиеся приблизительно одинаковым минеральным составом (близкий цветной индекс, близкое соотношение нефелина и калиевого полевого шпата).

Нефелиновые сиениты содержат в качестве темноцветных компонентов различные минералы. Выделяются пироксен-амфиболовые, амфибол-биотитовые, биотитовые, амфиболовые, пироксеновые и, реже, пироксен-биотитовые разности. Это делает невозможным сопоставление особенностей составов какого-либо одного темноцветного минерала и заставляет использовать особенности составов всех трех минеральных групп (пироксенов, амфиболов и слюд).

Расчет коэффициента М производился лишь для главных темноцветных минералов данной породы; темноцветные минералы, наблюдающиеся в породе в виде акцессорной примеси, в расчет не принимались. В случае наличия в породе двух темноцветных минералов они оба принимались в расчет, если между ними не наблюдалось явных реакционных взаимоотношений.

Сопоставление составов ПТМ по коэффициенту М производилось по кристаллохимическим формулам, вычисленным на основании 24 атомов кислорода и по катионному методу (на 4 катиона для пироксенов, 13 катионов для амфиболов и 14 катионов для слюд). В случае резкого различия формул, полученных по кислородному и катионному методам, анализ проверялся и брался вариант, наиболее соответствующий кристаллохимической формуле.

Сопоставление коэффициентов М, вычисленных для различных

темноцветных минералов из одной и той же породы, показали, что они близки по значению (табл. 1). Коэффициент М для ПТМ из нескольких разновидностей нефелиновых сиенитов в пределах одного массива также характеризуется близкими значениями (табл. 2), поэтому в табл. 3 приводится один обобщенный средний коэффициент М для нефелиновых сиенитов каждого массива.

Т а б л и ц а 1  
Значение коэффициента М для различных ПТМ из одной и той же породы

Массив	Порода	Пироксены	Амфиболы	Слюды
Африканда	щелочной пегматит	80	77	82
Гули	"	80	-	86
Ловозеро	луяврит	60	60	-
	фойяит	50	59	-
Хибинь	ийолит	71	-	53
Мегринский	нефелиновый сиенит	80	50	63
Грабен Осло	"	-	44	40
Вишневые горы	"	-	40	44
Кокшаровский	луяврит	50	32	-
Катунский	нефелиновый сиенит	23	23	22
Коргередаба	"	21	30	16
Илимаусак	какортokit	4	10	-
Мариупольский	нефелиновый сиенит	4	16	-

Т а б л и ц а 2  
Среднее значение коэффициента М для ПТМ из различных типов нефелиновых сиенитов одного и того же массива

Массив	Порода	М
Ловозеро	ийолит	63
	луяврит	60
	фойяит	55
	эвдиалитовый лужаврит	58
Сыннур	трахитоидный нефелиновый сиенит	65
	псевдолейцитовый сиенит	59
Мариупольский	нефелиновый сиенит	6
	фойяит	12

Т а б л и ц а 3

Значения усредненных коэффициентов М для ПТМ нефелиновых сиенитов

Массив	М	Массив	М
Гули	83	Кайзерштуль (ФРГ)	35
Африканда	80	Халибертон (Канада)	34
Ковдор	66	Вишневые горы	42
Инагли	90	Матчинский	15
Кондер	82	Турпи	12
Коротти (Индия)	79	Рохшиф-Сабах	11
Пиккили (Индия)	71	Деонасу	4
Кипава (Канада)	91	Дара-Пиоз	2
Норра-Керр (Швеция)	89	Тозбулак	8
Мегринский	63	Суртеке	4
Сынныр	62	Ахба-Сай	9
Бурпала	56	Шахисафед	14
Орто-Токой	57	Коргередаба	22
Сандык	52	Катунский	23
Ирису	52	Баянкол	10
Мурун	55	Хартлинский	24
Дежневский	52	Татарский	15
Ишим	47	Кши-Орда	15
Ловозеро	61	Сахарюк	1
Хибинь	60	Нефелиновые гнейсы (Гана)	26
Кля-Шалтырь	46	Нефелиновые сиениты (Португалия)	1
Гремяха-Вырмес	41	Бердяш	22
Елеть-озеро	35	Ботогол	3
грабен Осло	42	Альмунге (Швеция)	9
о-ва Лос (Гвинея)	49	Мариупольский	10
Игалико (Гренландия)	47	Илимаусак (Гренландия)	21
Кокшаровский	41	Гренедаль-Ика (Гренландия)	15

Анализ данных табл. 3 показывает, что массивы, содержащие нефелиновые сиениты, расположенные в порядке убывания коэффициента М в ПТМ, группируются закономерно и в соответствии с общепринятым формационным делением. Наибольшим коэффициентом М (85-66) характеризуются нефелиновые сиениты, нефелиновые пегматиты и фолониты из глубинных карбонатитоносных ультраосновных-щелочных

комплексов (массивы Африканда, Ковдор, Гули). Далее следует группа массивов, относимая большинством исследователей к калиево-базальтоидной формации. Эти массивы в основном содержат лейцитовые или псевдолейцитовые породы, и коэффициент  $M$  для них колеблется в пределах 65–50. Массивы, породообразующие темноцветные минералы которых характеризуются коэффициентом  $M$ , равным 50–30, относятся обычно на основании формационного анализа к щелочно-габброидной формации. Это чаще всего сложные магматические комплексы, включающие габброиды, щелочные габброиды (тералиты, эссекситы), уртиты и нефелиновые сиениты. Классическими примерами этих массивов являются Елеть-озерский массив в Карелии, массив Гремяха-Вурмес на Кольском полуострове, массивы Кузнецкого Алатау, грабена Осло.

Для последней группы массивов характерны наиболее низкие значения коэффициента  $M$  для ПТМ (от 25 до 0). Это преимущественно массивы нефелиновых сиенитов Туркестано-Алайской и Тувинской щелочных провинций, ассоциирующие с гранитоидами и относимые обычно к щелочно-гранитоидной близповерхностной формации.

На основании коэффициента  $M$  породообразующих темноцветных минералов нефелиновых сиенитов представляется возможным сделать предположение о формационной принадлежности ряда массивов нефелиновых сиенитов, которые не обнаруживают непосредственной связи с породами нормального ряда, а также для тех массивов, формационная принадлежность которых дискуссионна.

Ультраосновной-щелочной формации по значению коэффициента  $M$  отвечают, например, щелочные и нефелиновые сиениты Южной Индии (массивы Коротти и Пиккили); в первом из этих массивов щелочные сиениты ассоциируют с карбонатитами. Высоким коэффициентом  $M$  характеризуются также ПТМ щелочных и нефелиновых сиенитов массивов Инагли и Кондер, где эти породы ассоциируют в единых концентрически-зональных комплексах с дунитами. В эту же группу попадают катаплеитовые нефелиновые сиениты Норра-Керр (Швеция), для которых рядом исследователей предполагается связь с карбонатитовым комплексом Альнё, а также щелочные эвдиалитовые сиениты Кипавы (Канада), формационная принадлежность которых до сих пор не обсуждалась.

Во вторую формационную группу – калиево-базальтоидных интрузий – в соответствии с коэффициентом  $M$  для ПТМ вошли массивы, содержащие лейцитовые или псевдолейцитовые породы. Нефелиновые

сиениты Дежневского массива, относимые ранее к щелочно-гранитоидной формации [4], также содержат псевдолейцит и их ПТМ по коэффициенту М относятся к щелочно-базальтоидной формации. На Аляске, в непосредственной близости от Дежневского массива, в последнее время обнаружен пояс обогащенных калием щелочных пород [8]. Высказывается предположение о том, что Дежневский массив является крайним западным членом этого пояса. Находка в пределах Дежневского массива щелочных базальтоидов [1] служит еще одним доказательством принадлежности нефелиновых сиенитов Дежневского массива к калиево-базальтоидной формации.

В последние годы Л.С.Бородиным калиевые лейцитсодержащие породы были разделены на две формации - калиево-базальтоидную и калиево-гранитоидную. Близкие и одинаково высокие коэффициенты М для ПТМ нефелиновых сиенитов всех лейцитсодержащих массивов, вероятно, свидетельствуют о их генетической однородности.

В третью формационную группу кроме нефелиновых сиенитов из типичных щелочно-габброидных комплексов, указанных выше, попадают нефелиновые сиениты ряда массивов, относимых иногда к щелочно-ультраосновной карбонатитонесной формации, таких, как Кокшаровский массив и вулканоплутон Кайзерштуль (ФРГ). Эти массивы, хотя и содержат карбонатиты, но по ассоциации пород, типу темноцветных минералов (присутствие характерных титансодержащих силикатов - титан-авгита и керсутита) и характеру минерализации в карбонатитах резко отличаются от классических щелочно-ультраосновных комплексов. К этой же группе, вероятно, должен быть отнесен и Сайжинский массив Витимского нагорья, хотя ПТМ нефелиновых сиенитов этого массива и имеют более низкий коэффициент М, равный 16.

Среди нефелиновых сиенитов массивов четвертой группы довольно широко распространены послонейинъекционные образования типа нефелиновых гнейсов (Гана, Португалия, Швеция). В то же время оказалось неожиданным, что ПТМ нефелиновых гнейсов Халибертона (Канада) и линейные тела нефелиновых сиенитов Вишневых-Ильменских гор имеют коэффициенты М, значительно более высокие (34-39), чем ПТМ остальных массивов щелочно-гранитоидной формации и соответствующие коэффициенту М для ПТМ нефелиновых сиенитов щелочно-габброидной формации. Е.М.Еськовой [2] было показано, что нефелиновые сиениты Вишневых гор характеризуются высоким уровнем содержания базальтоидных элементов, таких, как  $Co$ ,  $Ni$ ,  $Cr$ ,  $V$  и др., и пониженным уровнем коровых элементов, таких как  $Li$ ,  $Rb$ ,  $Cs$ .

Этот вывод находится в соответствии с полученными нами данными по особенностям химизма ПТМ. Вероятно, возможно предположить значительную роль мантийного материала в формировании этих комплексов.

Анализ данных по распределению нефелиновых сиенитов в соответствии с коэффициентом М в ПТМ позволяет предположить, что этот коэффициент отражает глубинность формирования этих пород. Наибольшим коэффициентом М характеризуются глубинные нефелиновые сиениты щелочно-ультрасосновой и калиево-базальтоидной формаций, часто располагающиеся в пределах единых зон глубинных разломов, пересекающих древние платформы. Наиболее низкое значение коэффициента М отмечается для близповерхностных нефелиновых сиенитов щелочно-гранитоидной формации.

Д.С. Коржинский [3] выделил первичные магмы щелочного типа и вторичные магмы, образовавшиеся в результате кислотно-щелочного взаимодействия первичных магм с нормальными по щелочности породами коры. Нефелиновые сиениты первых двух групп, вероятно, являются продуктами кристаллизации первичных магм, в то время как нефелиновые сиениты третьей и особенно четвертой группы представляют собой закристаллизованные вторичные магмы. Соотношение глубинного и корового материала не всегда подчеркивается присутствием в едином комплексе с нефелиновыми сиенитами пород основного или гранитного состава, как мы видим на примере Ильменско-Вишневогорского и Халибертон-Бенкрофтского массивов.

Учитывая вышеизложенное, рассмотрим формационное положение крупнейших массивов аптаитовых нефелиновых сиенитов мира - Хибинского и Ловозерского. На основании коэффициента М для ПТМ нефелиновые сиениты этих массивов могут быть отнесены к калиево-базальтоидной формации. Калиевая специфика Хибинского массива, выраженная в кальсилитовой и вадеитовой минерализации и резком преобладании калиевых полевых шпатов над натриевыми, проявлена достаточно резко. В то же время в породах Ловозерского массива эта специфика не проявлена. Вероятно, отнесение этих массивов к калиево-базальтоидной формации не следует понимать буквально. Можно, по-видимому, говорить об отнесении Ловозера или Хибин к глубинным образованиям, что находит подтверждение и в обнаружении в периферических частях Хибинского массива ксенолитов пироксенитов с флогопитом и перовскитом.

Была предпринята попытка выявить дополнительные типохимиче-

ские особенности ПТМ для различных формационных групп нефелиновых сиенитов, выделенных на основе коэффициента М для ПТМ. Выяснено, что амфиболы и слюды калиево-базальтоидной формации всегда значительно обогащены калием по сравнению с соответствующими минералами других формаций, вплоть до образования магнорита  $(K_{1,05} Na_{1,02} Ca_{1,07})_{3,14} (Mg_{4,60} Mn_{0,01} Fe^{2+}_{0,29})_{4,90} [Ti_{0,32} (Si_{7,58} Al_{0,29} Fe_{0,07} Ti_{0,06})_8] (OH_{0,45} F_{0,59} O_{0,96})_2 O_{22}$  в лейцитовых лампроитах Кимберли, Австралия [9]. Амфиболы, пироксены и слюды этой формации отличаются также наиболее высокими содержаниями алюминия. Слюды нефелиновых сиенитов щелочно-габброидной формации характеризуются максимальными содержаниями титана. Содержание марганца максимально в амфиболах и слюдах щелочно-гранитоидной формации, характеризуется промежуточными значениями в щелочно-габброидной и калиево-базальтоидной формациях и минимально в щелочно-ультраосновной формации.

Таким образом, типохимические особенности ПТМ могут быть использованы как один из критериев отнесения нефелиновых сиенитов к тому или иному формационному типу. В то же время необходимо подчеркнуть, что этот критерий следует использовать в совокупности с другими геологическими, геохимическими и минералогическими критериями и при достаточном количестве химических анализов первичных ПТМ основных фаз массивов.

## Л и т е р а т у р а

1. Базарова Т.Ю., Костюк В.П. О природе псевдолейцитовых монкинитов Дежневского массива. — "Труды Зап. Сиб.отд. Всесоюз. минер. об-ва", 1975, вып.2.
2. Еськова Е.М. Формационные черты нефелин-сиенитовых комплексов Урала и геохимия в них редких элементов. — В кн.: Проблемы петрологии, геохимии, минералогии щелочных пород. ("Труды Ильменского государственного заповедника им. В.И.Ленина", вып. II). Свердловск, 1974.
3. Коржинский Д.С. Кислотность-щелочность как главнейший фактор магматических и послемагматических процессов. — В кн.: Магматизм и связь с ним полезных ископаемых. ("Труды II Всесоюз. петрограф. совещ."). М., 1960.
4. Перчук Л.Л. Магматическое замещение карбонатных толщ с образованием нефелиновых сиенитов и других щелочных пород

на примере Дежневского массива. - В кн.: Физико-химические проблемы формирования горных пород и руд, т. 2. М., Изд-во АН СССР, 1963.

5. Уэйджер Л., Браун Г. Расслоенные изверженные породы. М., "Мир", 1970.

6. Аоки К.Д. Clinopyroxenes from alkaline rocks of Japan. - "Amer. Miner.", 1964, vol. 49, N 9-10.

7. Стивенсон Д. Alkali clinopyroxenes from nepheline syenites of the South Greenland. - "Lithos", 1972, vol. 5, N 3.

8. Миллер Т.Р. Potassium-rich alkaline intrusive rocks of Western Alaska. - "Bul. Geol. Soc. Amer.", 1972, vol. 83, N 7.

9. Прайдер Р.Т. Some minerals from the leucite-rich rocks of the West Kimberley area, Western Australia. - "Min. Mag.", 1939, vol. 25, p. 373.

Л.И. Глазовская, А.Ю. Беляков, В.И. Фельдман

#### ТИПОМОРФНЫЕ ОСОБЕННОСТИ ГРАНАТОВ ИЗ МЕТАМОРФИЧЕСКИХ ПОРОД ЗЕРЕДИНСКОЙ СЕРИИ (КОКЧЕТАВСКОЕ ПОДНЯТИЕ, СЕВЕРНЫЙ КАЗАХСТАН)

В архейских (?) метаморфических породах зерендинской серии, обнажающихся в пределах Кокчетавского поднятия в Северном Казахстане [9, 10], гранат развит очень широко, слагая до 60% объема породы. Отчетливо проявляется связь состава тех или иных свойств граната с составом вмещающих его пород.

Для характеристики гранатов использовано 53 определения их компонентного состава (табл. 1, 2); 39 из них рассчитаны по химическим анализам, а 14 по физическим свойствам с помощью уравнений множественной регрессии [8]. Поскольку это новый метод, для его проверки проведено сравнение железистости, рассчитанной по этому методу и по инфракрасным спектрам гранатов. В 11 параллельных определениях разница в величине железистости колебалась в пределах 0,03-0,06, т.е. отвечала ошибке метода инфракрасной спектроскопии, составляющей  $\pm 0,053$  [5]. Параметр решетки определен на дифрактометре по стандартной методике, показатель преломления - по методике А.Д. Ракчеева [7], удельный вес - по методике С.И. Лебедевой [6].

Наиболее широко гранаты развиты в эклогитах жолдыбайской





## Физические свойства и кристаллохимические характеристики гранатов

№ шп.	Номер обр.	Fe <sup>2+</sup>	Mg	Ca	Mn	Al	Fe <sup>3+</sup>	Ti	Альм	Пир	Спесс	Андр	Ti-Андр	Гросс	$d_2$ г/см <sup>3</sup>	n	$\alpha \text{ \AA}$
I	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
I	232	1,46	0,81	0,75	0,08	3,73	0,41	0,04	46,09	25,27	2,53	19,41	1,89	2,37	-	-	11,638
2	K-28	1,54	0,95	0,51	0,07	1,91	0,29	0,09	47,89	29,54	2,18	13,53	4,20	-	3,90	1,791	11,570
3	K-20	1,53	0,71	0,57	0,24	1,86	0,26	-	49,23	22,84	7,72	12,55	-	5,79	3,93	1,767	11,587
4	I626	1,10	0,80	0,80	0,23	1,74	0,35	0,05	36,16	26,30	7,56	17,26	2,47	6,57	3,89	1,766	11,634
5	K-266	1,57	0,42	1,01	0,05	1,92	0,19	0,02	52,87	13,51	1,61	9,17	0,96	22,36	3,83	1,774	11,570
6	I6006-3	1,22	0,63	1,16	0,08	1,95	0,24	0,02	38,36	19,81	2,52	11,32	1,91	24,21	3,90	1,772	11,561
7	38-6r	1,58	0,71	0,64	0,05	1,79	0,25	0,02	52,25	23,48	1,65	12,40	0,66	7,77	3,92	1,768	11,586
8	66/13	1,18	0,76	0,80	0,02	1,80	0,17	0,02	41,40	26,67	0,70	8,95	1,05	18,07	4,00	1,767	11,600
9	I7/36	1,46	0,63	0,74	0,03	1,97	0,12	0,03	48,86	21,09	1,00	6,02	1,51	17,24	3,96	1,781	11,588
10	242/50	1,24	0,70	0,81	0,03	1,68	0,24	0,03	43,69	24,66	1,06	12,68	1,59	14,27	4,56	1,769	11,611
11	29/8	1,65	0,57	0,70	0,02	1,92	0,06	0,05	55,33	19,11	0,67	3,08	2,52	17,94	3,96	1,781	11,579
12	4/28	1,36	0,73	0,75	0,03	1,76	0,13	0,04	47,22	25,35	1,04	6,77	2,08	17,19	3,90	1,770	11,590
13	4/131a	1,55	0,64	0,72	0,06	1,59	0,15	0,04	54,39	22,46	2,11	5,26	2,11	15,26	3,90	1,787	11,597
14	I9/18r	1,66	0,31	0,88	0,03	1,85	0,14	0,04	57,29	11,18	1,02	4,07	-	26,44	3,95	1,780	-
15	244/50	1,50	0,48	0,69	-	1,58	0,37	0,04	54,40	17,60	-	20,70	-	7,30	4,11	1,793	-
16	B-10	1,28	0,87	0,85	0,01	1,92	0,05	0,02	42,50	29,00	0,30	2,50	-	25,70	-	-	-
17	I04e	1,43	0,76	0,82	0,03	1,95	0,04	0,02	47,00	25,00	1,00	2,00	-	25,00	-	-	-
18	6p	1,90	0,43	0,71	0,02	1,93	-	0,02	62,10	14,10	0,60	-	-	23,20	-	-	-
19	9e	1,67	0,72	0,76	0,06	1,90	-	0,02	51,00	22,40	1,90	-	-	24,70	-	-	-
20	3338B	1,27	0,35	0,79	0,07	1,99	0,15	0,05	54,00	13,00	2,60	-	-	30,40	-	1,788	-

I	2	3	4	5	6	7	8	9	10	II	I2	I3	I4	I5	I6	I7	I8
21	2052	I,24	0,37	0,93	0,02	I,60	0,50	0,01	46,90	II,70	I,00	I3,30	-	27,00	-	-	-
22	2400/I	I,55	0,33	0,88	0,66	I,89	0,13	0,02	55,01	II,71	2,13	6,98	-	24,17	-	-	-
23	I2I6	I,89	I,01	0,12	0,16	2,08	0,03	0,05	58,99	3I,52	4,99	I,40	-	-	3,94	I,765	II,503
24	39-3	I,78	0,89	0,14	0,26	2,12	0,07	0,02	55,98	28,15	8,22	3,32	0,95	-	-	-	II,501
25	I2I7	I,90	0,72	0,24	0,28	I,78	0,14	0,02	62,34	23,62	9,19	6,89	0,98	-	4,01	I,783	II,543
26	86/I04	2,12	0,47	0,05	0,13	I,92	0,03	0,04	74,23	I6,46	4,55	I,58	2,10	-	4,13	I,805	II,508
27	B-27	2,14	0,47	0,04	0,15	2,11	-	0,01	76,50	I6,80	5,30	-	-	I,40	-	-	-
28	6IIa	I,64	0,19	0,11	0,18	3,50	0,11	0,02	77,10	9,00	8,50	2,70	-	2,70	-	I,780-I,790	-
29	604	I,81	0,06	0,06	0,11	3,31	0,20	0,02	89,30	3,10	5,60	2,60	-	-	-	I,803-I,809	-
30	604с	I,85	0,31	0,05	0,03	3,20	0,06	0,01	80,30	I3,60	3,70	2,00	-	-	-	I,802-I,805	-
31	2Ix	I,98	0,29	0,15	0,10	I,95	0,08	-	72,41	I0,60	3,66	4,39	-	I,09	4,13	I,768	II,553
32	248-I	I,91	0,71	0,19	0,06	2,08	0,08	-	69,57	26,01	I,83	2,72	-	2,53	4,04	I,750	II,505
33	K-26a	2,04	0,54	0,13	0,23	2,06	0,08	0,03	66,31	I7,61	7,49	3,91	0,98	I,05	4,11	I,774	II,516
34	K-296	2,06	0,41	0,15	0,13	2,01	0,15	-	68,52	I3,57	4,34	7,50	-	-	4,11	I,786	II,532
35	52/33	2,21	0,55	0,12	0,04	2,00	0,05	0,03	73,64	I8,33	I,33	2,50	I,50	-	4,10	I,808	II,512
36	38/I6	2,24	0,37	0,17	0,06	I,92	0,07	0,04	76,66	I2,66	2,05	3,59	2,05	-	4,13	I,808	II,529
37	35/39	2,06	0,49	0,15	0,05	I,97	0,08	0,02	71,23	I6,94	I,73	4,95	I,03	-	4,13	I,805	II,520
38	38/2r	I,96	0,57	0,21	0,09	I,60	0,10	0,04	71,48	20,79	3,28	5,47	2,19	-	4,03	I,792	II,536
39	17/39	2,08	0,89	0,05	0,05	I,94	0,03	0,04	70,51	29,31	I,65	I,08	I,01	-	4,05	I,795	II,502
40	42/66	2,32	0,32	0,11	0,04	I,90	0,04	0,03	81,23	II,20	I,40	2,10	I,57	-	4,20	I,810	II,517
41	44/I8r	I,52	0,82	0,34	0,01	I,97	0,15	0,03	56,15	30,39	0,81	8,69	-	3,96	4,02	I,790	II,539
42	38/I8	I,60	I,08	0,19	0,04	I,87	0,09	0,05	53,79	37,57	I,30	6,34	-	I,00	-	I,771	-
43	38/I5	I,73	I,06	0,20	0,01	I,85	0,11	0,03	57,87	35,67	0,30	6,16	-	-	-	I,776	-

I	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
44	I7/6I	2,05	0,47	0,19	0,06	2,77	0,07	0,04	73,70	16,70	2,40	4,20	-	3,00	4,08	I,803	-
45	B-45	2,50	0,40	0,08	0,05	1,96	0,03	0,02	82,50	13,20	1,60	2,00	-	0,70	-	-	-
46	B-46	1,91	0,78	0,18	0,23	1,91	0,03	0,02	61,60	25,20	7,40	1,60	-	4,20	-	-	-
47	518	2,00	0,18	0,22	0,04	3,26	0,04	0,01	82,80	7,30	1,60	1,50	-	6,80	-	I,799	-
48	579	1,77	0,43	0,09	0,03	3,25	0,05	0,01	76,50	18,20	1,30	1,50	-	2,50	-	I,792-I,800	-
49	58/I7	1,93	0,58	0,17	0,12	1,93	0,15	0,04	65,84	19,81	4,10	10,25	-	-	3,96	I,783	II,525
50	58I	2,43	0,28	0,14	0,15	2,05	0,17	0,01	84,00	5,90	5,10	1,50	-	3,50	-	-	-
51	I6I46	1,81	0,97	0,21	0,12	2,02	0,07	0,07	57,24	30,68	3,80	3,32	3,32	-	3,86	I,790	II,530
52	I6IIв	1,94	0,71	0,23	0,29	1,98	0,13	0,02	61,00	22,32	9,12	6,13	0,94	-	4,02	I,787	II,543
53	K-30	1,84	0,94	0,22	0,12	2,05	0,09	0,06	57,64	29,45	3,76	4,23	2,89	-	-	-	II,534

Примечания. I. Анализы № 7-9, II-I4, 26, 35-44, 49 заимствованы у И.А.Ефимова, № 10, 15 - у И.Ф.Трусовой [12], № 16-19, 27, 45, 46 - у Д.П.Виноградова [1], № 20, 21 - у И.И.Вишневской [2], № 24 - у Л.И.Филатовой [15], № 28-30, 47, 48, 50 - у Г.М.Друговой, Л.А.Прияткиной [3]; остальные анализы взяты из коллекции авторов.

2. По возрасту гранаты принадлежат к берлыкской (№ 23-30), жолдыбайской (№ I-19, 31-48) и даулетской (№ 49-53) свитам зерендинской серии и талайрыкской свите бектурганской серии (№ 20-22).

3. Вмещающими породами являются эклогиты (№ I, 5-12, 15-19), амфиболитизированные эклогиты (№ 2-4, 13, 14), гранатовые амфиболиты (№ 20-22), слюдяные сланцы различного состава (№ 23-53).

4. Место взятия: г. Сулутобе (№ I, 4), оз. Кумдыкуль (Чаглинский) (№ 2, 3, 5, 8, 16, 17, 33, 37, 41), р. Чаглинка (№ 6, 10, 31, 34, 47, 51, 52), уч. Сев. Кулет (№ 7, 12, 13, 35, 36, 38, 42, 43, 48, 50, 53), уч. Кокчетавский (№ 9, 11, 14, 18, 39, 44), пос. Энбек-Берылк (№ 15, 23-28), уч. Южный (№ 19, 40), оз. Желтау (№ 32), с. Златополие (№ 49), р-н г. Сулутобе (№ 29, 30), р. Саба (№ 20, 21), горы Эскулы (№ 22).

свиты и слюдяных сланцах берлыкской, жолдыбайской и даулетской свит; изредка они отмечаются в сланцах и кварцитах уялинской свиты.

В эклогитах гранат образует зерна округлой, реже полигональной формы размером от 0,5 до 5,0 мм в ортоэклогитах и более мелкие (0,2-0,5 мм) в параэклогитах [I3, I4]. В первом случае гранат находится в ассоциации с бледноокрашенным омфацитом ( $f$  до 44,5%), каринтином, цоизитом и рутилом; во втором - каринтин и цоизит отсутствуют, а омфацит окрашен в ярко-зеленый цвет ( $f$  до 28%). Гранат обычно содержит пойкилитовые включения парагенных минералов. В ортоэклогитах он бесцветен в шлифах и имеет бледно-розовую окраску под бинокляром, в параэклогитах розовая окраска отчетливо заметна уже в шлифах.

Ярко-розовый гранат параэклогитов характеризуется высоким содержанием альмандина (41-55%) и гроссуляра (15-24%) и более низким - пирропа (13-27%), тогда как в ортоэклогитах содержание гроссуляра резко падает (до 2-8%), а пирропа возрастает (до 23-30%) при почти одинаковом количестве альмандина (36-52%). Эти отличия в составе граната двух различных по исходному материалу типов эклогитов хорошо суммируются на диаграмме Н.В.Соболева [I1], где отчетливо выделяются поля гранатов орто- и параклоритов (рис. I).

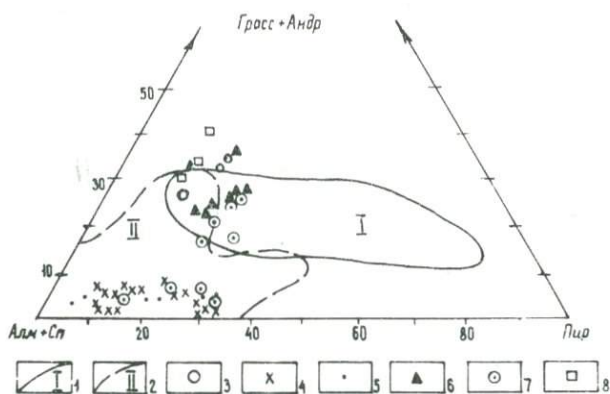


Рис. I. Компонентный состав гранатов:

I - поле гранатов эклогитовой фации; 2 - поле гранатов амфиболитовой фации [I1], гранаты сланцев берлыкской (3), жолдыбайской (4) и даулетской (5) свит, пара- (6) и орто- (7) эклогитов жолдыбайской свиты зерендинской серии, гранатовых амфиболитов (8) талайрыкской свиты бектурганской серии

Возможно, это отличие — обогащение граната ортопород магнием и обеднение кальцием — справедливо не только для эклогитов Кокчетавского поднятия. Во всяком случае гранаты из параамфиболитов бектурганской серии Улутау (табл. 2, ан. 20-22) на рис. I попадают в поле гранатов из парaporod.

При амфиболитизации (а затем и амфиболитизации) эклогитов в гранатах содержание пиропового минала в них падает до II%, альмандинового до 36%, андрадитового до I2%, тогда как количество спессартина растет до 7%, гроссуляра до 26% и состав граната приближается к типичному для граната амфиболитов и амфибол-гранатовых сланцев: Пир<sub>II-13</sub> Альм<sub>46-54</sub> Андр<sub>13</sub> Спесс<sub>I-3</sub> Гросс<sub>24-26</sub>.

Показатель преломления гранатов параэклогитов равен I,770-I,780, ортоэклогитов I,765-I,780. Удельный вес гранатов из этих же пород лежит в пределах 3,83-3,96 и 3,89-3,92. Таким образом, эти характеристики не позволяют отличить пара- и ортоэклогиты по особенностям их гранатов. Параметр элементарной ячейки обнаруживает заметный рост с повышением кальциевости граната и поэтому гранаты пара- и ортоэклогитов несколько отличаются по этой характеристике (II,575-II,600Å и II,586-II,638Å соответственно).

В слюдяных сланцах состав граната колеблется в зависимости от состава породы, однако колебания эти таковы, что на диаграмме Н.В.Соболева (см. рис. I) изученные гранаты этой группы пород размещаются в одном поле. Из табл. I, 2 видно, что наиболее заметны вариации марганцовистости граната.

В сланцах берлыкской свиты (Силл+Би+Гр±Кв) гранат имеет наибольшее количество спессартинового минала (до 8%) и одновременно самое низкое содержание кальциевых компонентов (до 6%). Гранаты из сланцев даулетской свиты (Би+Гр+Кв±Анд±Крд±Ствр) беднее спессартином (до 5%) и богаче кальциевыми миналами (до 10%). Содержание альмандина и пироба в гранатах этих свит примерно одинаково: 60-75% альмандина и 20-32% пироба. Гранаты в сланцах жолдыбайской свиты (Дист+Гр+Му+Кв) бедны спессартином (I-3%) и пиропом (I2-20%) и не отличаются от гранатов других свит количеством кальциевых миналов и альмандина.

Физические свойства гранатов также не дают возможности уверенно определять принадлежность их к той или иной свите. Однако это можно сделать по комплексу признаков. Так, параметры элементарной ячейки (II,503-II,515Å у гранатов берлыкской свиты, II,505-II,515Å жолдыбайской и II,520-II,535Å даулетской) позволяют отде-

лить гранаты даулетской свиты, а удельный вес (3,95–4,10; 4,05–4,15; 3,85–4,02 соответственно) – жолдыбайские гранаты. Показатели преломления перекрываются сильнее (берлыкская свита I,770–I,790, жолдыбайская I,780–I,800, даулетская I,780–I,790). Кроме того, как видно на рис. 2, для каждой свиты характер зависимости показателя преломления граната от его магнезиальности несколько отличен. Поэтому для определения магнезиальности граната по его показателю преломления нужно пользоваться специальными для каждой свиты графиками.

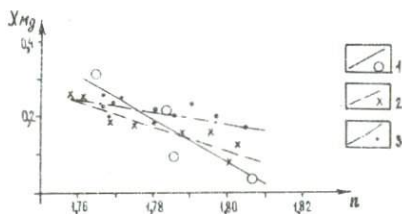


Рис. 2. Связь показателя преломления  $n$  с мольной долей магния  $X_{Mg} = Mg : (Mg + Fe^{2+} + Fe^{3+} + Mn)$  в гранатах из сланцев берлыкской (1), жолдыбайской (2) и даулетской (3) свит зерендинской серии

Проведенные нами исследования показали, таким образом, что по химическому составу и физическим свойствам отчетливо разделяются гранаты эцлогитов, амфиболитов и слюдяных сланцев, а внутри этих групп возможны более дробные подразделения: на гранаты орто- и парапарод (по химическому составу, отчасти по параметру ячейки) в первой группе и на гранаты различных по парагенетическим ассоциациям сланцев (при комплексном использовании физических характеристик).

#### Л и т е р а т у р а

1. В и н о г р а д о в Д.П. Эцлогиты Северного Казахстана. Автореф. канд. дис. Л., 1974.
2. В и ш н е в с к а я И.И. Роль гранитизации в формировании кристаллических сланцев докембрия и гранитоидов палеозоя (на примере Центрального Казахстана). Автореф. докт. дис. М., 1972.

3. Другова Г.М., Прияткина Л.А. Эволюция метаморфизма зерендинской серии Кокчетавского массива. - "Изв. АН КазССР. Сер. геол.", 1974, № 5, с. 1-10.

4. Ефимов И.А. Древнейшие породы Казахстана и Северной Киргизии. Автореф. докт. дис. Алма-Ата, 1972.

5. Лаврентьева И.В. и др. Рентгеновский и спектроскопический анализ биотитов и гранатов из метаморфических пород. - "Бюл. МОИП. Отд. геол.", 1975, вып. 6, с. 68-74.

6. Лебедева С.И., Прохорова Г.Г. Опыт применения одного из методов определения удельного веса минералов их микроаналезок. - "Труды ИМГРЭ АН СССР", 1963, вып. 18.

7. Ракчеев А.Д., Румянцев Г.С. О зависимости оптических свойств минералов от их состава в изоморфном ряду магнетит - яхобсит. - "Геология рудных месторождений", 1967, т. 19, № 4.

8. Ракчеев А.Д., Бисвас Дипак Кумар, Черневич Т.А. Определение химического состава природных гранатов по их физическим константам. - В сб.: Новые методы исследования минералов и горных пород. М., Изд-во Моск. ун-та, 1973, с. 12-17.

9. Розен О.М. Стратиграфия и особенности магматизма раннего докембрия Кокчетавского массива. - В кн.: Магматизм и метаморфические образования Восточного Казахстана, т. 1. Алма-Ата, 1968.

10. Розен О.М., Серых В.И. Основные черты истории геологического развития древнего ядра Кокчетавского массива и некоторые вопросы металлогении. - "Труды ЦДГУ", вып. 3. Караганда, 1969.

11. Соболев Н.В. Классификация породобразующих гранатов. - "ДАН СССР", 1964, т. 157, № 2.

12. Трусова И.Ф. Кокчетавский массив. - В кн.: Петрография Центрального Казахстана, т. 1. М., "Недра", 1967.

13. Фельдман В.И., Пчелинцева Н.Ф. Критерии расчленения эклогитов и амфиболитов Кокчетавского поднятия по исходному материалу. - "Литология и осадочная геология докембрия" (тез. докл. X Всесоюз. литолог. совещ. 16-19.IV.73 г.). М., изд. АН СССР и Мин-ва геологии СССР, 1973.

14. Фельдман В.И., Пчелинцева Н.Ф. О методах расчленения орто- и парапород основного состава. - В сб.: Современные методики петрологических исследований. М., "Наука", 1976.

15. Филатова Л.И. Докембрий Улутау. - "Мат-лы по геологии Центрального Казахстана", т. 5. М., Изд-во Моск. ун-та, 1962.

Л.И. Глазовская

### АМФИБОЛЫ МЕТАМОРФИЧЕСКИХ ПОРОД ЗЕРЕНДИНСКОЙ И БЕКТУРГАНСКОЙ СЕРИЙ (ЦЕНТРАЛЬНЫЙ КАЗАХСТАН)

Амфиболы отмечаются в породах разных фаций метаморфизма - актинолитовых сланцах, амфиболитах, гранат-амфиболовых сланцах, эклогитах, в различных свитах зерендинской и бектурганской серий.

Вопрос об изменении состава амфиболов в процессе метаморфизма довольно сложный и обсуждался различными авторами [3-7]. В целом можно говорить об отражении физико-химических параметров метаморфизма в составе амфиболов и наметить тенденции его изменения с увеличением степени метаморфизма:

- 1) понижение количества кремния за счет увеличения роли алюминия в четверной координации;
- 2) повышение содержания титана;
- 3) увеличение общего количества алюминия и алюминия в четверной координации, суммы щелочей (за счет натрия) и титана [6];
- 4) снижение содержания группы OH с ростом температуры метаморфизма.

В то же время показана зависимость состава амфиболов от состава вмещающих пород [6]. Так, повышение активности щелочей способствует вхождению  $Al$  в четверную координацию; количество железа и кальция в амфиболах определяется основностью пород.

Из-за сложности состава амфиболов и вмещающих их пород вопрос об определении по амфиболам фации метаморфизма каждый раз приходится решать заново, применительно к конкретным условиям.

Нами было проанализировано 6 амфиболов из метаморфических пород, относимых к разным фациям: от верхов зеленосланцевой до эклогитовой. Кроме того, использованы 22 анализа амфиболов из пород зерендинской и бектурганской серий, заимствованные из литературы (табл. 1, 2, 3). Помимо химического состава были изучены оптические константы амфиболов, сняты спектры поглощения для видимой области и инфракрасные спектры. Полученные результаты излагаются по типам пород от более высокометаморфизированных к менее метаморфизованным.

Т а б л и ц а I

## Химический состав амфиболов

№ пш.	Номер обр.	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	MnO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	H <sub>2</sub> O <sup>-</sup>	п.п.п.	Σ	Порода
I	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
I	6	49,55	1,00	13,50	3,17	4,76	-	12,28	0,64	2,45	0,33	-	1,88	-	-	эклогит
2	24/4	45,80	1,60	17,14	4,80	9,72	-	7,50	9,05	1,92	1,36	0,50	-	1,01	100,40	"-
3	3/67	48,01	1,20	16,24	4,62	9,72	-	6,34	10,06	2,45	0,85	0,30	0,85	-	100,64	"-
4	38/6	52,74	0,57	9,87	2,91	2,66	-	17,46	10,60	1,90	0,25	0,40	0,20	1,22	100,78	"-
5	4/131	48,66	1,50	10,25	4,78	9,62	-	12,85	8,54	1,29	0,33	0,40	0,46	1,04	99,72	"-
6	19/18	43,26	1,00	15,50	4,40	11,70	-	9,53	9,00	2,37	0,81	0,80	-	1,03	99,40	"-
7	13/19	48,01	1,20	16,24	4,62	9,72	-	6,34	10,06	2,45	0,85	0,30	-	-	100,64	"-
8	16006-в	46,81	0,69	11,67	2,28	10,27	0,09	11,87	11,53	2,31	0,43	0,09	1,92	-	100,39	"-
9	I	48,01	1,20	16,24	4,62	9,72	-	6,34	10,06	2,45	0,80	-	1,36	-	100,80	"-
10	8	48,66	1,50	10,25	7,78	8,62	-	12,85	8,54	2,89	0,33	-	1,86	-	100,23	амфилизиро- ванный эк- логит
11	7	52,74	0,57	9,87	2,91	2,66	-	17,46	10,60	1,90	0,28	-	1,82	-	100,81	"-
12	10	43,26	1,00	15,50	4,40	11,70	-	9,53	9,00	2,37	0,81	-	1,53	-	99,10	"-
13	11	45,80	1,60	17,14	4,80	9,72	-	7,50	9,05	1,92	1,26	-	1,51	-	100,30	"-
14	2052	42,81	2,94	12,05	5,73	12,46	-	8,85	10,26	1,82	1,23	1,12	0,32	-	99,67	"-
15	232/50	42,00	1,88	12,87	6,05	15,23	0,24	6,71	10,12	1,22	0,73	1,52	-	0,82	100,26	гранатовый амфиболит
16	3338в	48,04	2,85	8,29	4,76	14,59	0,15	7,24	10,54	1,85	0,26	0,77	-	-	99,34	"-

I	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
17	393/59	47,28	5,89	9,60	5,89	12,52	0,78	5,33	10,19	1,61	0,25	0,92	-	0,08	100,34	альбитизи- рованный амфиболит
18	2400-2	40,73	5,87	10,42	4,61	13,69	0,21	8,15	12,82	1,62	0,68	1,11	-	-	100,45	гранатовый амфиболит
19	57-10	46,80	0,96	14,59	2,21	7,71	-	12,45	9,61	2,04	0,68	2,70	-	-	99,75	"-
20	3627ф	45,76	0,87	12,11	9,06	16,16	0,34	7,10	10,57	0,67	0,63	1,41	0,10	0,33	100,55	амфиболит
21	1380ф	46,28	1,16	9,29	9,94	5,68	0,24	13,04	11,99	0,66	0,38	0,94	0,24	0,77	100,61	"-
22	306с	50,52	0,56	6,11	1,47	9,34	0,24	15,12	11,50	0,77	0,88	1,52	0,30	1,77	100,10	"-
23	687	44,24	0,89	11,36	1,90	17,13	0,03	8,56	11,48	1,00	0,55	0,80	-	1,94	99,88	"-
24	7050с/ф	39,70	4,20	8,58	9,06	16,16	0,34	7,10	10,57	0,67	0,63	1,74	-	1,10	99,85	"-
25	1223-6	45,48	1,25	12,35	4,84	9,09	0,18	11,92	10,95	1,48	0,14	0,80	-	1,50	99,98	амфиболовый сланец
26	A-3127	50,00	0,53	4,94	3,46	16,55	0,19	10,17	11,16	1,10	0,45	0,60	0,28	-	99,51	"-
27	698	48,00	0,83	9,73	2,77	12,82	0,27	10,20	11,91	1,00	0,28	0,76	0,42	1,00	99,89	"-
28	44/3с	39,40	-	15,20	4,63	13,10	-	10,56	10,28	0,98	1,32	2,32	-	-	100,13	пегматоид- ное выделе- ние в эклогит- те

Т а б л и ц а 2

## Кристаллохимические характеристики амфиболов

№ пп.	Номер обр.	Ca	Na	K	Fe <sup>3+</sup>	Fe <sup>2+</sup>	Mg	Mn	Ti	Al <sup>VI</sup>	Si	Al <sup>IV</sup>	O	OH	f	$\sum_{Al^{IV}} Al^{IV}$	Na+K
I	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
I	6	1,60	0,66	0,05	0,34	0,56	2,58	-	0,11	1,31	6,97	0,92	-	1,77	25,85	2,23	0,71
2	24/4	1,41	0,54	0,26	0,52	1,17	1,61	-	0,17	1,55	6,63	1,37	0,70	1,30	51,20	2,92	0,80
3	3/67	1,57	0,70	0,71	0,50	1,19	1,38	-	0,13	1,80	7,01	0,99	1,58	0,42	49,00	2,79	1,41
4	38/6	1,55	0,50	0,05	0,29	0,30	3,29	-	0,06	1,06	7,20	0,80	0,09	1,91	14,20	1,86	0,55
5	4/131	1,30	0,63	0,05	0,51	1,02	2,66	-	0,16	0,65	6,93	1,07	-	2,00	35,50	1,72	0,68
6	19/18	1,40	0,75	0,15	0,49	1,42	2,06	-	0,11	0,92	6,28	1,72	-	2,00	49,00	2,64	0,90
7	13/19	1,65	0,81	0,03	1,03	0,82	1,34	-	0,21	1,40	7,24	0,76	1,83	0,17	58,00	2,16	0,84
8	16006-3	1,68	0,61	0,66	0,23	1,17	2,42	0,01	0,07	1,10	6,39	1,61	-	0,68	34,00	2,71	1,27
9	I	1,57	0,68	0,16	0,91	1,18	1,38	-	0,13	1,92	7,00	0,87	-	1,33	62,60	2,79	0,84
10	8	1,30	0,81	0,05	0,52	1,03	2,73	-	0,16	0,85	6,97	0,87	-	1,79	36,20	1,72	0,86
11	7	1,56	0,51	0,05	0,30	0,30	3,57	-	0,06	0,51	7,25	0,69	-	1,67	15,50	1,20	0,56
12	10	1,46	0,69	0,16	0,51	1,48	2,15	-	0,12	1,40	6,53	1,35	-	1,52	48,06	2,75	0,85
13	11	1,40	0,32	0,24	1,17	0,62	1,62	-	0,17	1,70	6,63	1,20	-	1,46	51,05	2,90	0,76
14	2052	1,64	0,53	0,24	0,64	1,56	1,97	-	0,33	0,40	6,38	1,62	0,24	1,76	52,70	2,02	0,77
15	232/50	0,30	0,35	0,10	0,70	2,00	1,55	-	0,20	1,05	6,70	1,30	0,40	1,60	64,00	2,35	0,45
16	3338B	1,70	0,54	0,05	0,53	1,83	1,62	0,02	0,33	0,67	7,21	0,79	1,04	0,96	59,60	1,46	0,59
17	393/59	1,64	0,47	0,02	0,67	1,57	1,20	0,10	0,67	0,79	7,10	0,90	1,69	0,31	66,10	1,69	0,49
18	2400-2	2,10	0,48	0,13	0,53	1,76	1,88	0,03	0,68	0,12	6,24	1,76	-	1,12	55,00	1,88	0,61

Продолжение табл. 2

I	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
19	57-10	1,46	0,56	0,12	0,24	0,91	2,64	-	0,09	1,12	6,67	1,53	-	2,56	30,30	2,74	0,68
20	3627ф	1,80	0,10	0,10	1,30	0,90	1,80	-	0,10	1,70	6,70	1,20	0,60	1,40	55,00	2,90	0,20
21	1380ф	1,90	0,20	0,10	1,10	0,70	2,90	-	0,10	0,50	6,80	1,10	1,10	0,90	38,20	1,60	0,30
22	3066	1,86	0,11	0,09	0,08	1,18	3,42	0,03	0,06	0,23	7,68	0,30	0,70	1,93	27,40	0,55	0,20
23	687	1,99	0,17	0,06	0,12	2,35	2,09	-	0,11	0,33	7,24	0,76	0,59	1,41	54,10	1,09	0,23
24	70606/ф	1,80	0,20	0,10	1,10	2,20	1,05	-	0,50	0,30	6,20	1,30	0,20	1,80	75,50	1,60	0,30
25	1223-6	1,81	0,22	0,01	0,72	1,27	2,74	-	0,14	0,11	6,99	1,01	0,03	1,97	42,10	1,12	0,23
26	A-3127	1,76	0,32	0,08	0,38	2,05	2,23	0,03	0,06	0,25	7,39	0,61	-	1,94	52,40	0,86	0,40
27	698	2,07	0,15	0,03	0,16	1,74	2,47	0,04	0,10	0,49	7,57	0,43	0,99	1,01	43,90	0,92	0,18
28	44/36	1,64	0,27	0,25	0,52	1,63	2,33	-	-	0,52	5,86	2,14	-	2,00	48,00	2,66	0,52

Т а б л и ц а 3

## Оптические свойства амфиболов

№ шп.	Номер обр.	Оптические свойства					Порода	Возраст	Место отбора	Парагенетическая ассоциация	Источник
		$2V_{Np}$	$c:Ng$	$n_g$	$n_p$	цвет по $Ng$					
I	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
I	6	82-85	I4-I6			зеленова- то-корич- невый	эклогит	<i>AR gl</i>		Ро+Пи+Гр	Ефимов, 1970
2	24/4	75		I,668	I,650		"-	<i>AR br</i>	уч. Кокчетав- ский	"-	"-
3	3/67	72		I,673	I,652		"-	<i>AR gl</i>	В. Кулет	"-	"-
4	38/6	67	I7	I,638	I,617		"-	"-	С. Кулет	"-	"-
5	4/I3I	78	I8	I,658	I,638		"-	"-	уч. С. Кулет	"-	"-
6	I9/I8		I6	I,669	I,654		"-	<i>AR br</i>	уч. Кокчетав- ский	"-	"-
7	I3/I9	72		I,673	I,652		"-	<i>AR gl</i>	уч. Ленин- ский	"-	"-
8	I6006-3	70	I6	I,68I	I,659	золотисто- коричневый	"-	"-		"-	ж
9	I						амфиболи- зированный эклогит	"-		"-	Ефимов, 1970
10	8						"-	"-		"-	"-
11	7						"-	"-		"-	"-
12	10						"-	"-		"-	"-
13	11						"-	"-		"-	"-

I	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
14	2052			I, 688		темно-желто-зеленый	гранатовый амфиболит	$PR_1 tl$		Гр+Ро+Пи	Вишневская, 1972
15	232/50	70	17	I, 687	I, 688	густо-зеленый	"-	$ARgl$	Желтаузский карьер	"-	Трусова, 1967
16	3338В			I, 686		желто-зеленый	"-	$PR_1 tl$		"-	Вишневская, 1972
17	393/59			I, 682		зеленый	альбитизированный амфиболит	"-	с. Улутау, р. Тымойнак	"-	"-
18	2400-2	74	18	I, 685	I, 664	темно-зеленый	гранатовый амфиболит	"-	г. Эскулы, руч. Нарсай	"-	✖
19	57-10	70	16	I, 076	I, 665	зеленова-то-коричневый	"-	$ARgl$	Желтаузский карьер	"-	✖
20	3627ф	61	16	I, 683	I, 659	густо-зеленый	амфиболит	$ARbr$	оз. Якши-Янгиз-Тау	Ро+Пл	Трусова, 1967
21	1380ф	80	17	I, 685	I, 659	зеленова-то-бурый	"-	"-	оз. Чалкар	"-	"-
22	3066	86	17	I, 654	I, 642	светло-зеленый	"-	"-	оз. Кумды-Куль (вост.)	"-	Фельдман и др., 1971
23	687	85	17	I, 685	I, 658	зеленый	"-	"-	р-н Г. Кокчетав	"-	"-

I	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
24	70506	75	14	1,683	1,657	синевато-зеленый	амфиболит	<i>ARgl</i>	р. Чаглинка	Ро+Пл	Трусова, 1967
25	1223-6	82-86	16	1,666	1,844	светло-зеленый	амфиболовый сланец	<i>ARul</i>	оз. Байсары	"-	Фельдман и др., 1971
26	A-3127			1,667		"-	"-	<i>PR,tl</i>	с. Улутау, руч. Бархасай	"-	Вишневская, 1972
27	698	78-80	14	1,678	1,654	зеленый	"-	<i>ARul</i>	р-н с. Уялы	"-	Фельдман и др., 1971
28	44/36	75	19	1,676	1,656		пегматоидное выделение в эклогите	"-	оз. Кумпыкуль (Чаглинский)	"-	Ейимов, 1970

Примечание ж - данные автора.

### Амфиболы эклогитов

В эклогитах в ассоциации с омфацитом, пироп-альмандиновым гранатом и рутилом встречается бледноокрашенная золотисто-коричневая роговая обманка. Чаще всего она не изменена, но местами по ней и по пироксену развивается сине-зеленый амфибол. Наличие вторичной сине-зеленой роговой обманки как по омфациту, так и по золотисто-коричневому амфиболу, а также отсутствие реакционных взаимоотношений между пироксеном и золотисто-коричневой роговой обманкой позволяет сделать вывод о парагенности последней с омфацитом. По составу (табл. I, 2, ан. I-3, 6-10, I2-I4) это глиноземистая, магниальная, малотитанистая роговая обманка со значительным содержанием калия и натрия (0,7I-I,4I ф.е.). Для нее также характерен заметный плеохроизм от золотисто-коричневого (по  $N_g$ ) до почти бесцветного (по  $N_p$ ),  $2V_{N_p} = 70-85$ , с:  $N_g = I4-I6^\circ$ ,  $n_g = I,668-I,688$  и  $n_p = I,650-I,654$ .

По классификации Е.А. Костюк [6], этот амфибол попадает в поле между каринтином эклогитов и роговой обманкой в ассоциации с дистеном и амфиболом гранулитовой фации, т.е. относится к роговой обманке фации высоких давлений (рис. I). По составу и характеру плеохроизма этот амфибол может быть отнесен к каринтину, весьма близкому к роговой обманке из эклогитов Каринтии (Австрия), откуда и пошло это название, и других регионов [9-II], где он рассматривается как первичный материал эклогитов. Помимо эклогитов каринтин сохраняется и в гранатовых амфиболитах (участок Чаглинский), в которые эклогиты постепенно переходят.

### Амфиболы гранат-амфиболовых сланцев

Кроме эклогитов коричневые роговые обманки встречаются также в гранат-амфиболовых кристаллических сланцах жолдыбайской свиты (вблизи оз. Желтау) в ассоциации с гранатом альмандин-пиропового состава и поизитом (табл. 2). От каринтина он отличается более темной окраской, меньшими углами  $2V$ , меньшим содержанием  $Na$  и  $K$ . По отношению глиноземистости и железистости они наиболее близки к роговым обманкам в ассоциации с дистеном, т.е., как и каринтин, относятся к фации высоких давлений. Чаще всего коричневые роговые обманки встречаются в виде реликтов в центре зерен, по ним развивается сине-зеленая роговая обманка. В шлихах были



## Роговые обманки гранатовых амфиболитов

В гранатовых амфиболитах талайрыкской свиты развиваются роговые обманки в ассоциации с гранатом (табл. 2, ан. 15, 16, 18) и плагиоклазом. По классификации Е. А. Костяк, они относятся к типичным роговым обманкам амфиболитовой фации (рис. 1). Они характеризуются плеохроизмом от сине-зеленого (по  $N_g$ ) до бледно-зеленого, желто-зеленого (по  $N_p$ ), при высоких ( $70-74^\circ$ ) величинах углов оптических осей и углах погасания  $\epsilon: N_g = 16-18^\circ$ . Показатели преломления лежат в пределах  $N_g = 1,685-1,687$ ,  $n_p = 1,664-1,668$ . Незначительно отличаясь от ранее описанных амфиболов по глиноземистости (она составляет 1,46-2,35 ф.е.), сине-зеленые роговые обманки заметно беднее щелочами (суммарное содержание их колеблется от 0,45 до 0,61 ф.е.).

Различие в окраске амфиболов этой группы, по-видимому, объясняется неодинаковой степенью окисленности железа и колебаниями в количестве OH-группы, которая является "катализатором" синей окраски амфиболов.

## Роговые обманки амфиболитов и амфиболовых сланцев

Существенно другими становятся составы роговых обманок в безгранатовых амфиболитах и амфиболовых сланцах (табл. 2, ан. 21-27), где они окрашены в зеленый цвет с плеохроизмом от светло-зеленого, почти бесцветного (по  $N_p$ ) до ярко-зеленого (по  $N_g$ ), находятся в ассоциации с плагиоклазом (андезин) и характеризуют низкотемпературные части амфиболовой фации метаморфизма. По составу они относятся к бедным глиноземом и щелочами роговым обманкам (с суммарным содержанием  $Al^{IV}$ ,  $Al^{VI}$  до 1,6 ф.е., щелочей до 0,3 ф.е., реже больше). Железистость их сильно колеблется (32-80%).

По классификации Е. А. Костяк (рис. 2), эти роговые обманки попадают в переходную область между актинолитами и роговыми обманками амфиболитовой фации метаморфизма. Среди роговых обманок из амфиболовых сланцев бектурганской серии встречаются светлоокрашенные лучистые, игольчатые сине-зеленые роговые обманки. По содержанию алюминия (4,5-5%) [2] они наиболее близки к роговым обманкам эпидот-амфиболитовой фации метаморфизма [3].

Для амфиболовых сланцев центральной части Улутауского антиклинария наиболее типичны низкотемпературные актинолиты. Они слабо окрашены (плеохроизм от почти бесцветного по  $N_p$  до зеленовато-

голубого по  $Mg$ ), имеют  $c: Mg = 15^{\circ}$ ,  $2V_{No} = 68-76^{\circ}$ .

Актинолитовые сланцы на Кокчетавском массиве, относимые к уялинской свите (юго-восточный берег оз. Байсары) и состоящие из светло-зеленого актинолита, иногда в ассоциации с альбитом и олигоклазом, по соотношению катионов в кристаллохимической формуле одинаково близки к актинолитам фации зеленых сланцев и винчитам (см. рис. 1). По данным ИКС, актинолит (образец I223-6) из этих пород имеет наименьшее содержание  $Al^{IV}$  из всех изученных нами амфиболов. Сопоставляя состав изученных амфиболов из пород, метаморфизованных в разной степени, мы приходим к выводу об увеличении глиноземистости и щелочности амфиболов с повышением степени метаморфизма (рис. 2). Вместе с тем необходимо отметить ограниченность соотношения  $Al^{VI}$  и  $Al^{IV}$  [4] как критерия степени метаморфизма, в связи с тем, что количество  $Al^{IV}$  является расчетным и зависит как от точности определения кремнезема, так и от микровключений кварца. Так, рассчитанное соотношение  $Al^{VI}$  и  $Al^{IV}$  в актинолите (обр. № I223-6) не совпадает с данными ИКС, которые дают меньшее количество  $Al^{IV}$  и приближают состав актинолита к наиболее типичным его разновидностям.

При сопоставлении глиноземистости и щелочности рассматриваемых амфиболов удастся выделить три группы роговых обманок в зависимости от условий образования (рис. 2):

- 1) актинолиты фации зеленых сланцев и бедные глиноземом роговые обманки низкотемпературной части амфиболитовой фации метаморфизма;
- 2) типичные роговые обманки амфиболитовой фации метаморфизма;
- 3) коричневые амфиболы и каринтины эклогитовой фации. В некоторых случаях наблюдается несоответствие между положением амфибола на диаграмме и названием вмещающей его породы, приведенным у автора анализа (см. рис. 1, ан. 4, 5, II, 28). По всей вероятности, это связано с зональностью амфиболов, что хорошо видно на кривых поглощения образца 57-10 (ан. I9) (рис. 3).

### Спектры поглощения амфиболов

Изменение химизма амфиболов в процессе метаморфизма непосредственно отражается на цвете этих минералов, меняющемся от светло-зеленого у актинолитов к сине-зеленому у роговых обманок и далее к зеленовато-бурому и коричневому у высокотемпературных роговых обманок. Подобное изменение с повышением степени метаморфизма бы-

Рис. 2. Глиноземистость и щелочность амфиболов зерендинской и бектурганской серий.

Условные обозначения см. на рис. 1

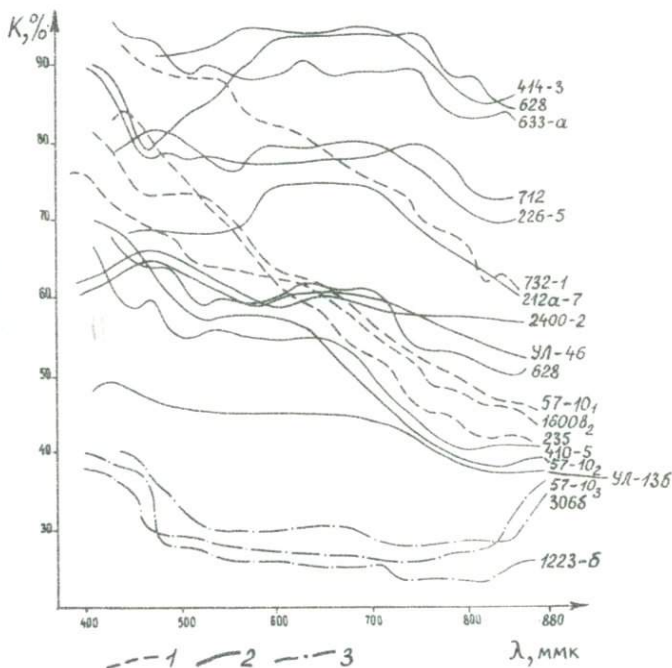
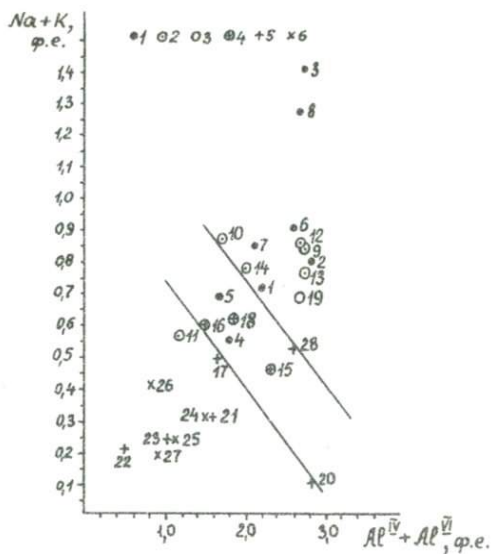


Рис. 3. Кривые поглощения амфиболов параллельно  $Ng$ :  
 1 - амфиболы из эклогитов; 2 - амфиболы из амфиболитов;  
 3 - амфиболы из пород фации зеленых сланцев

ло отмечено Г.М.Друговой [3] для амфиболов из пород Ваханской зоны юго-западного Памира.

Плеохроизм амфиболов [1] обусловлен полосами переноса заряда  $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$  (для щелочных амфиболов зеленовато-синие окраски),  $Ti^{3+} \rightarrow Ti^{4+}$  (коричневые и красно-коричневые окраски). Группа OH является "катализатором" синей окраски амфиболов. Таким образом, окраска амфиболов объясняется совместным влиянием ионов  $Ti^{3+}$  и  $Fe^{3+}$  при ведущей роли последнего.

Полная расшифровка полос поглощения с точки зрения теории кристаллического поля для амфиболов на данном этапе их изученности затруднительна. Для некоторых разновидностей амфиболов такая расшифровка сделана А.И.Бахтиным и В.М.Винокуровым [1]. Спектры поглощения амфиболов были сняты в шлифах на оригинальной спектрофотометрической установке А.Д.Ракчеева [8]. Спектры поглощения снимались в видимой инфракрасной области (длина волны 400-920 мкм).

Для того чтобы уменьшить ошибки метода, сравнение поглощения света минералами велось со специально сделанным шлифом канадского балзама, пропускание которого принималось за 100%. Сравнение кривых поглощения проводилось параллельно  $Ng$ , так как окраска по  $Np$  у многих роговых обманок близкая (светло-желтая).

Один из недостатков изучения спектров поглощения минералов в шлифах - трудность их количественной оценки в связи со сложностью точного определения толщины шлифа, но несмотря на это метод интересен и полезен, особенно для сравнительной характеристики минералов.

Из кривых поглощения видно, что четко выделяется три группы спектров, отвечающих трем группам амфиболов, выделенным выше. Амфиболы, относимые к фации зеленых сланцев, имеют самый низкий коэффициент поглощения (10-40%). Форма кривых поглощения обусловлена совместным влиянием  $Fe^{2+}$  и  $Fe^{3+}$ .

В работе Уайта и Кистера [12] в ближайшей инфракрасной области спектра поглощения была обнаружена широкая полоса  $9800\text{ см}^{-1}$ , которая отнесена к ионам  $Fe^{2+}$  в шестерной координации. Влияние этой полосы поглощения наиболее существенно сказывается на спектрах светлоокрашенных амфиболов фации зеленых сланцев (см. рис. 3, обр. 306б, I223-б, 57-10<sub>3</sub>), а также светлого сине-зеленого амфибола из амфиболитов гор Эскулы (см. рис. 3, обр. УЛ-13б), относимого к эпидот-амфиболовой фации, кривая поглощения которого, в отличие от кривых поглощения актинолитов фации зеленых сланцев, име-

ет слабо выраженный максимум в области 650–700 мкм, характерный для сине-зеленых роговых обманок амфиболитовой фации.

По данным А.Н.Бахтина [1], в коротковолновой части спектра отмечается очень интенсивное поглощение с максимумом в ультрафиолетовой области, которое обусловлено переносом заряда лиганд  $\rightarrow$  металлы в полиэдрах ионов  $Fe^{3+}$ . Это поглощение наиболее выражено при колебаниях света  $\parallel Ng$ , немного слабее  $\parallel Nm$ , значительно слабее  $\parallel Nr$ . Указанный максимум поглощения сильно отражается на спектрах поглощения бурых и коричневых роговых обманок (см. рис. 3, обр. I600<sub>2</sub>, 57-I0<sub>1</sub>, 732-I, 235), которые имеют наиболее интенсивный подъем при приближении к коротковолновой части спектра из всех снятых нами спектров поглощения роговых обманок.

Спектры поглощения сине-зеленых роговых обманок (см. рис. 3, обр. 698, 2I2a-7, 7I2, 226-5, 4I4-3, 628, 633-a, 2400-2, УД-46) занимают как бы промежуточное положение между этими двумя группами спектров, что хорошо согласуется с данными И.А.Бахтина и В.М.Винокурова [1], связывающими появление зеленых и синих оттенков окраски амфиболов с уменьшением относительного содержания  $Fe^{3+}$  и увеличением  $Fe^{2+}$ , которое приводит к ослаблению влияния полосы 9800 см<sup>-1</sup>, а это сопровождается смещением максимума пропускания в зеленую область и нередко захватывает и часть синей области спектра. Наоборот, увеличение содержания  $Fe^{3+}$  и уменьшение  $Fe^{2+}$  вызывает усиление коротковолнового поглощения, что сопровождается смещением максимума пропускания в длинноволновую часть видимой области спектра, причем пропускание увеличивается при движении к красной области, и все это приводит к появлению бурых и желтых оттенков в окраске роговых обманок.

Таким образом, окраска роговых обманок - важнейший типоморфный признак минерала, отражающий относительную роль ионов  $Fe^{3+}$  и  $Fe^{2+}$  в его составе. По нашим данным, для сине-зеленых и зеленых роговых обманок характерен широкий максимум поглощения в области 650–700 мкм, который не наблюдается в спектрах поглощения светло-окрашенных амфиболов фации зеленых сланцев и коричневых амфиболов эклогитовой фации. Этот максимум не связан с влиянием  $Fe^{2+}$  и  $Fe^{3+}$ , и по всей видимости, вызван переходом заряда  $Ti^{3+} \rightarrow Ti^{4+}$ .

Рассмотрение кривых поглощения зонального амфибола (обр. 57-10) из гранат-амфиболового сланца, где наблюдается 3 зоны в одном зерне амфибола (бурая, зеленая и светло-зеленая), позволяет установить связь кривых поглощения этих зон с кривыми поглощения амфиболов эклогитовой фации (бурая зона), амфиболитовой (зе-

ленная зона) и фации зеленых сланцев (светло-зеленая зона).

Опираясь на выводы А.И.Бахтина и В.М.Винокурова [1] о связи спектров поглощения бурых и зеленых роговых обманок с соотношением  $Fe^{3+}$  и  $Fe^{2+}$ , вызывающим их окраску, можно сказать, что при регрессивном метаморфизме наблюдается уменьшение влияния  $Fe^{3+}$  на окраску амфибола и увеличение влияния  $Fe^{2+}$  в шестерной координации, что и обуславливает описанное изменение окраски в зональном амфиболе.

Изучение спектров поглощения амфиболов - наиболее простой метод классификации амфиболов по степени метаморфизма вмещающих горных пород. Он позволяет быстро и точно относить роговую обманку к одной из трех выделенных выше групп, оценивая тем самым (хотя бы качественно) степень метаморфизма пород.

Таким образом, изучение химизма и разнообразных оптических характеристик амфиболов показывает, что они являются чувкими индикаторами условий метаморфизма. Анализ закономерностей изменения состава амфиболов в зависимости от уровня метаморфизма (с учетом разбивки на указанные три группы) позволяет прийти к следующим выводам:

1) отчетливо увеличивается (с ростом степени метаморфизма) суммарное содержание щелочей от 0,2 ф.е. у актинолитов до 1,4 ф.е. у каринтинов;

2) растет общая глиноземистость амфиболов - по мере увеличения уровня метаморфизма сумма четырех- и шестикоординатного алюминия поднимается от 0,6-0,9 ф.е. у актинолитов до 2,8-2,9 ф.е. у каринтинов;

3) отсутствует указанная В.В.Закруткиным [4] связь степени метаморфизма и количества титана, что, возможно, объясняется присутствием в породе рутила и сфена;

4) железистость амфиболов в целом с повышением метаморфизма падает в ряду амфиболовые сланцы (42-75,5%) - амфиболиты и гранатовые амфиболиты (85-66%) - амфиболитизированные эклогиты (36-63%) - эклогиты (14-58%).

В заключение автор выражает благодарность В.И.Фельдману за руководство работой и помощь при ее написании.

#### Л и т е р а т у р а

И. Бахтин А.Н., Винокуров В.М. Спектры поглощения роговых обманок и жадрита. - "Изв. АН СССР, Сер. геол.", 1976, № 9.

2. Богатырева Н.А. Метаморфизм позднепротерозойских толщ южной части Улутауского антиклинория (Центральный Казахстан). Канд. дис. М., 1971.

3. Другова Г.М., Московченко Н.И., Никитина Л.П. Роговые обманки юго-западного Памира. - В сб.: Минералы и парагенезисы минералов метасоматических и метаморфических горных пород. Л., "Наука", 1975, с. 64-72.

4. Закруткин В.В. Об эволюции амфиболов при метаморфизме. - "Зап. Всесоюз. минер. о-ва", 1968, вып. I.

5. Кориковский С.П. Влияние некоторых внешних условий на состав и парагенезисы кальциевых амфиболов. - В сб.: Метасоматизм и другие вопросы физико-химической петрологии. М., "Наука", 1968.

6. Костюк Е.А. Статический анализ и парагенетические типы амфиболов метаморфических пород. - "Труды ИГ и ГСО АН СССР", вып. 90. Новосибирск, 1970.

7. Никитина Л.П., Хильтова В.Я. Особенности кристаллохимического строения железомagneзиальных слюд роговых обманок метаморфических пород. - В сб.: Петрография метаморфических и изверженных пород Алданского щита. М., "Наука", 1964.

8. Ракчеев А.Д. Новая спектрофотометрическая установка для исследования микрокристаллов. - "ДАН СССР", 1960, т. 130, № 4.

9. Удовкина Н.Г. Эклогиты Полярного Урала. М., "Наука", 1971.

10. Mottana A., Church W.R., Edgar A.D. Chemistry, Mineralogy and Petrology of an Eclogite from the Type Locality (Sawalpe, Australia). - "Contr. Miner. and Petrol.", 1968, vol. 18, p. 338-346.

11. Mottana A., Edgar A.D. The significance of amphibole composition in the genesis of eclogites. - "Lithos", 1970, vol. 3, N 1, p. 37-39.

12. White W.B., Keester K.L. Optical absorption spectra of iron in the rock forming sibirites. - "Amer. Miner.", 1966, vol. 51, N 5-6.

ОСОБЕННОСТИ СОСТАВА ГРАНАТОВ ЭКЛОГИТОВ ИЗ КИМБЕРЛИТОВЫХ ТРУБОК  
ЯКУТИИ

В кимберлитовых трубках Якутии по особенностям минерального состава, структурно-текстурным признакам и химическому составу выделяется две разновидности эклогитов: наиболее распространенные магнезиальные эклогиты пироп-хромдиопсидового состава и редко встречаемые магнезиально-железистые пиральспит-омфацитовые эклогиты.

Магнезиальные эклогиты связаны постепенными переходами с гранатовыми верлитами и гранатовыми вебстеритами. Подкорочное происхождение этих включений не вызывает сомнения, но одни авторы считают их интрателлурическими сегрегациями [5], другие — ксенолитами пород верхней мантии [7]. Свойства и составы гранатов этой группы глубинных включений одинаковы — сиреневые и красно-фиолетовые разновидности, слагающие изометричные зерна ( $n = 1,737-1,757$ ), по составу соответствующие пиропу (около 70%), иногда с повышенным содержанием уваровита (до 7%). На сводной диаграмме составов гранатов (рис. 1) магнезиальные эклогиты, гранатовые перидотиты и пироксениты занимают одну область. Подобный состав имеют гранаты, встречающиеся в основной массе кимберлитовой брекчи, окруженные келифитовыми реакционными каймами. В. А. Милашев [5] считает их либо протоматматическими вкрапленниками, не вошедшими в состав сегрегаций, либо кластогенными минералами, образовавшимися при дроблении интрателлурических гранатосодержащих желваков. Степень келифитизации пиропов прямо пропорциональна степени аутометасоматической переработки кимберлита. Сторонники ксеногенного происхождения этих желваков считают, что пироп с келифитовыми каймами не протокрапленники, а ксенокристаллы и не являются собственно кимберлитовыми минералами.

Магнезиально-железистые эклогиты отличаются широкими вариациями железистости и кальциевости. В качестве аксессуарных минералов в них встречаются рутил, кианит, корунд, алмаз, графит. Единого мнения на происхождение этих эклогитов нет. По химическому составу они близки метаморфическим эклогитам [2, 3], но присутствие алмаза, вхождение до 65% гроссуляра в пироп-гроссуляровые гранаты и до 50% жадеита в омфацит свидетельствуют, по экспериментальным данным, о высоких термодинамических условиях образования

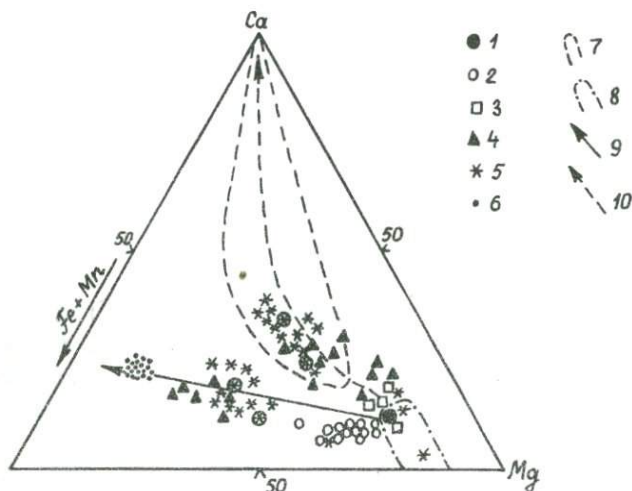


Рис. 1. Химический состав гранатов из эклогитов:

1 — средний состав магнезиальных эклогитов [3]; 2 — эклогиты трубки "Обнаженная" [10]; 3 — глиноземистые эклогиты трубки "Обнаженная"; 4 — эклогитоподобные породы трубки "Удачная" [9]; 5 — алмазоносные эклогиты и перидотиты [2, 3, 6, 7, 8]; 6 — рутиловые эклогиты трубок "Обнаженная" и "Русловая" (данные автора); 7 — область гросспидитов и кианитовых эклогитов [7]; 8 — область магнезиальных эклогитов и гранатовых перидотитов; 9 — тренд состава гранатов железистого ряда; 10 — тренд состава гранатов глиноземистого ряда

этих пород [11, 12]. Среди магнезиально-железистых эклогитов нами выделяются разности глиноземистого и железистого рядов, аналогичная тенденция отмечается и в группе эклогитоподобных пород трубки "Удачная" [9].

Изменение химического состава эклогитов полностью отражает состав гранатов. Эклогитам глиноземистого ряда соответствует пироп-гроссуляровый изоморфный ряд гранатов, эклогитам железистого ряда — пироп-альмандиновый ряд. Представителями глиноземистого ряда являются кианитовые, корундовые эклогиты, гросспидиты, эклогитоподобные породы глиноземистого ряда, а также эклогиты без листена, корунда, но с повышенным содержанием  $Al_2O_3$  (>20%), CaO (>10%), низкой железистостью (до 20-25%), низким содержанием  $FeO_2$  (0,1-0,3%), MnO (0,05-0,10%). По химическому составу их

можно считать эквивалентами анортозитов и габбро-анортозитов [7]. Гранаты этих пород занимают узкое вытянутое поле (рис. 1), характеризующееся широким колебанием по содержанию кальция (21-94%) и узким интервалом по железистости (от 30 до 60-65%). Содержание кальциевого компонента в гранате принимается за основу при разделении на дистеновые эклогиты (<50%) и гроспидиты (>50%). Гранат окрашен в различные оттенки оранжевого цвета. Форма выделений в виде изометричных зерен, веретенообразных полос по трещинам отдельности пироксена (структуры распада?), ксеноморфных зерен с включениями дистена, иногда в виде диабластических сростаний с дистеном. Колебание показателей преломления незначительно ( $n = 1,738-1,762$ ), свидетельствует об узком интервале железистости гранатов, однако измерения параметров кристаллической решетки указывают на вхождение в нее разных количеств крупных ионов кальция.

Экспериментальными работами было показано, что пироп начинает растворять в себе кальциевый компонент только при  $P > 35$  кбар, а при  $P = 40$  кбар и  $T = 1000^\circ\text{C}$  пироп может содержать до 65% гроссулярового компонента [12]. Проводились опыты и обратные - по растворению пироба в гроссуляре, в результате которых было получено, что только 6% может раствориться в пиропе при  $P = 10$  кбар и  $T = 950^\circ\text{C}$  [11], в природных же гроспидитах и кианитовых эклогитах гроссуляр содержит до 35% пироп-алмандинового компонента, для чего потребуются высокие термодинамические параметры. При благоприятных условиях ( $T, P$ , наличие углерода) в этих породах могли образовываться алмазы, о чем свидетельствуют находки алмазоносных дистеновых, корундовых эклогитов, гроспидитов в кимберлитовых трубках "Мир", "Удачная", "Робертс Виктор" (Южная Африка) [6, 7, 8]. Алмазоносные эклогиты трубки "Удачная" [6], а также трубки "Мир" [7], хотя не содержат кианита и корунда, но по химическому составу (рис. 2) и составу гранатов (см. рис. 1) являются эклогитами глиноземистого ряда, гранаты которых обогащены гроссуляровым компонентом.

Вторая тенденция в эволюции состава магнезиально-железистых эклогитов - железистая, характеризующаяся более интенсивным накоплением железа, титана, марганца, с меньшим содержанием  $Al_2O_3$  (12-16%),  $CaO$  (7-8%). Магнезиально-железистые эклогиты в качестве аксессуарно-го минерала почти постоянно имеют рутил, содержание которого достигает 4-5% в крайних членах этого ряда - рутиловых эк-

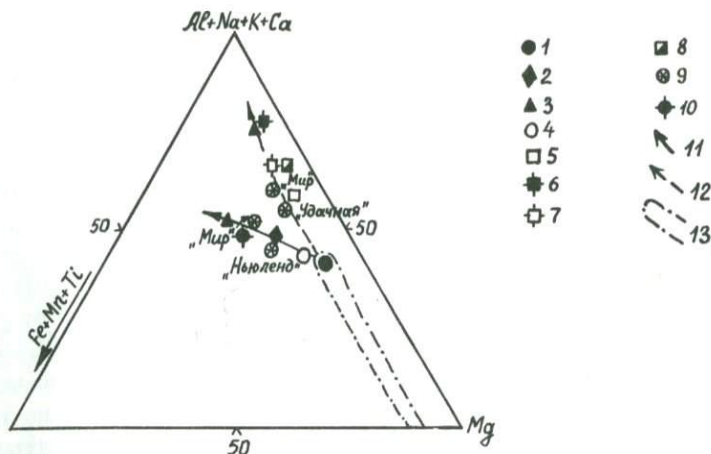


Рис. 2. Химический состав эклогитов из кимберлитовых трубок.

Средние составы: 1 - магнезиальные эклогиты [3]; 2 - магнезиально-железистые эклогиты [3]; 3 - эклогитоподобные породы трубки "Удачная" [9]; 4 - эклогиты трубки "Обнаженная" [10]; 5 - глиноземистые эклогиты трубки "Обнаженная" [10]; 6 - гроспидиты [7]; 7 - кианитовые эклогиты [7]; 8 - корундовые эклогиты; 9 - алмазоносные эклогиты [7]; 10 - рутиловые эклогиты (данные автора); II - тренд эклогитов железистого ряда; I2 - тренд эклогитов глиноземистого ряда; I3 - область магнезиальных эклогитов и пироповых перидотитов

логитах. Гранат этих пород образует узкое поле вдоль стороны (Fe + Mn) - Mg (см. рис. 1), характеризующееся широкими вариациями железистости (25-85%) при незначительном изменении кальциевого компонента (7-25%), причем с увеличением железистости увеличивается и кальциевость гранатов. Цвет гранатов оранжевый, разных оттенков,  $n$  от 1,757-1,770 до 1,780 в рутиловых эклогитах, где содержание алмандинового компонента достигает 60-63% [4]. Гранаты эклогитов из трубки "Обнаженная" занимают узкое вытянутое поле по железистости (25-40%) и являются промежуточными между магнезиальными пироповыми эклогитами и типичными магнезиально-железистыми эклогитами. При петрографическом исследовании обнаружено, что в них присутствует гранат двух генераций - малиновый, фиолетовый пироп в виде изометричных зерен ( $n = 1,737-1,757$ ) и оранжевый гранат, образующий межгранулярные образования, вроски в пироп-

ксене, прожилки пироп-альмандинового состава ( $n = I,757-I,770$ ). Этот поздний гранат похож на гранат магнезиально-железистых эклогитов и количество его определяет железистость валового анализа граната из эклогитов трубки "Обнаженная", видимо, в этом кроется причина промежуточного положения их на диаграмме.

Подобно тому, как в эклогитах глиноземистого ряда при обычных термодинамических условиях, обеспечивающих переход графит - алмаз, образуются алмазосодержащие разности, так и в эклогитах железистого ряда возможно образование алмаза, но в парагенезисе не с кианитом и дистеном, а с рутилом. В трубке "Мир" обнаружены алмазосодержащие эклогиты как глиноземистого, так и железистого ряда, в трубке "Удачная" - только глиноземистые разности, а в южноафриканской трубке "Ньюленд" - только алмазосодержащие эклогиты железистого ряда. В более низкоэнергетических субфациях образуются самые железистые и высокотитанистые эклогиты, где в парагенезисе с рутилом встречается графит. Эти уникальные образования в виде включений обнаружены только в северных трубках "Обнаженная" и "Русловая" [I, 4].

Таким образом, в кимберлитовых трубках Якутии по валовому химическому составу эклогитов и составу гранатов выделяются магнезиальные и магнезиально-железистые эклогиты. Среди последних - разности глиноземистого ряда (кианитовые, корундовые эклогиты, гроспидиты) и железистого ряда с аксессуарным рутилом, крайним членом которого являются рутиловые эклогиты. При особых термодинамических условиях возможно образование алмазосодержащих пород в эклогитах обоих рядов, в первом случае в парагенезисе с алмазом будет кианит и корунд, во втором - рутил. В более низкоэнергетических субфациях образуются рутиловые эклогиты, где в парагенезисе с рутилом встречается графит.

#### Л и т е р а т у р а

1. Акимов А.П., Екимова Т.А. Железо-титанистые эклогиты - новый тип ксенолитов из трубок взрыва Якутии. - "Вестн. Моск. ун-та. Сер. геол.", 1978, № 3.

2. Бобриневич А.П. и др. Ксенолит эклогита с алмазами. - "ДАН СССР", 1959, т. 126, № 3.

3. Владимиров Б.М. и др. Глубинные включения из кимберлитов, базальтов и кимберлитоподобных пород. М., "Наука", 1976.

4. Е к и м о в а Т.Е. Зональные **гранаты** пиральспит-уграндитового ряда из трубок взрыва Якутии. - В сб.: Мат-лы IУ науч. конф. аспирантов и молодых ученых МГУ. Деп. в ВИНТИ, 9 февраля 1978 г., № 482-78.

5. М и л а ш е в В.А. Родственные включения в кимберлитовой трубке "Обнаженная". - "Зап. Всесоюз. минер. о-ва", 1960, ч. 89, **сер.** 2.

6. П о н о м а р е н к о А.И. Алмазоносный гроссидит и алмазоносные дистеновые эклогиты из кимберлитовой трубки "Удачная". - "ДАН СССР", 1976, т. 226, № 4.

7. С о б о л е в Н.В. Глубинные включения в кимберлитах и проблема состава верхней мантии. М., "Наука", 1974.

8. С о б о л е в Н.В. и д р. Алмазоносный корундовый эклогит. - "Геология и геофизика", 1974, № 5.

9. С п е ц и у с З.В., П о н о м а р е н к о А.И. Состав гранатов из пород коры и верхней мантии (ксенолиты из кимберлитовой трубки "Удачная"). - В сб.: Мат-лы У конф. молодых ученых МГУ (в печати).

10. У х а н о в А.В. Состав верхней мантии по ксенолитам в трубке "Обнаженная". Канд. дис. М., 1975.

11. C h i n n e r G.A., S c h a i r e r Y.F. The join  $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ - $\text{Mg}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$  and its bearing on the system  $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  at atmospheric pressure.-"Amer.J.Sci.", 1962, vol.260.

12. M a s G r e g o r I.D. Stability Fields of spinel and garnet peridotites in the synthetic system  $\text{MgO-CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ . - "Garnegie Inst. Wash., Year Book", 1965, vol. 64.

С.О.Фирсова

#### ПОВЕДЕНИЕ ГРАФИТА ПРИ РЕГИОНАЛЬНОМ МЕТАМОРФИЗМЕ

За последние 10-15 лет в отечественной и зарубежной литературе резко возрос интерес к графиту. Большинство ранних работ, посвященных этому минералу, было, как правило, связано с генезисом графитовых месторождений.

Современные детальные исследования различных осадочно-метаморфических толщ (для докембрия это прекрасно показано в монографии Св.А.Сидоренко и А.В.Сидоренко [4]) говорят нам о том, что Графит (графитоид, углистое вещество) присутствует в них практиче-

ски повсеместно, т.е. является постоянным аксессуарным минералом, несущим определенную информацию о происхождении и преобразовании пород.

Графит – минерал, довольно легко подвергающийся метаморфизму, и изучение форм его выделения и структуры, в зависимости от метаморфизма и первичного состава вмещающих пород, может дать дополнительную информацию о ходе метаморфизма. Несмотря на трудность выделения чистого графита, он является достаточно благоприятным объектом исследования, так как будучи минералом постоянного состава способен реагировать на метаморфические преобразования различных уровней лишь изменением агрегатного и структурного состояния.

До недавнего времени не было достаточно четкой структурной классификации графитов. В.С.Веселовский [1] разделил все графиты на 4 группы:

1. Плотнокристаллические.
2. Чешуйчатые.
3. Скрытокристаллические.
4. Графитоиды (графиты, переходные к углям)

↙  
гранитные антрациты  
(сланцеобразные)

↘  
антракосолиты  
(стеклообразные)

На основании визуального сравнения дифрактограмм Френч [7] предложил 4 подразделения углеродистого материала в метаморфических породах, отражающих увеличение совершенства кристалличности, а именно:

1. Аморфный углеродистый материал.
2. Асфальтический углеродистый материал.
3. Графит-*d*, т.е. неупорядоченный графит.
4. Графит.

Лендис [9] пересмотрел предложенную схему, видя ее недостатки в следующем:

- 1) категории, предложенные Френчем, являются все частями серий графитизации, но этот факт не отражен названиями;
- 2) термин "асфальт" при обычном использовании не несет никакого дополнительного значения кристалличности или положения в графитизированных сериях;
- 3) многочисленные дифракционные картины углеродистых материалов из кристаллических сланцев, полученные автором, не сходны с

какими-либо, описанными Френчем.

Лендис предлагает описывать субграфитовые углеродистые материалы в терминах различия "степени неупорядоченности", путем расширения употребления терминов, предложенных Френчем. Весь субграфитовый углерод может быть обозначен термином "графит", а увеличение степени неупорядоченности может быть выделено значениями индекса ( $d_1, d_2, d_3$ ); таким образом, термин "графит" используется здесь, чтобы описать только такой графит, у которого картина дифракции по существу идентична полностью ориентированному графиту. Весь другой материал - это графит- $\alpha$ . Число категорий произвольно (табл. I).

Т а б л и ц а I  
Некоторые параметры, характеризующие различные стадии  
в графитовых сериях, по отношению к пику 002

С	Высота/ширина (на $1/2$ высоты)	$d=0,002\text{Å}$ при $I_{\text{макс}}$	$d=0,002\text{Å}$ ( $1/2$ ширины, $1/3$ высоты)
Графит полноупорядоченный	30	3,35-3,36	3,35-3,36
Графит- $\alpha_1$	3-15	3,35-3,36	3,38-3,41
Графит- $\alpha_{1A}$	3-15	3,37-3,44	3,38-3,41
Графит- $\alpha_2$	0,5-1	3,45-3,55	3,75-3,85
Графит- $\alpha_3$	0,5	3,50-3,75	около 3,80

На основании дифрактограмм автор выделяет 4 различные стадии в сериях графитизации, которая может осуществляться тремя путями: 1) совершенством слоевой структуры; 2) сокращением межплоскостных расстояний; 3) упорядочением углеродистых слоев по отношению друг к другу.

Полученные данные показывают, что полноупорядоченный графит впервые появляется в самой верхней части фации зеленых сланцев (рис. I).

Углеродистый материал (графит- $\alpha_3$ ) из пород самой низкой степени метаморфизма колеблется от фактически аморфного до материала, обладающего слабовыраженной графитовой, структурой. Такой материал, по-видимому, имеет варьирующие промежутки углеродных слоев (от 3,5 до 3,75 Å), которые ориентированы грубопараллельно около слоевой нормали. Свидетельством зарождающейся упорядоченности в графите является диффузионная полоса 2,13 Å на порошкограммах.

Подобные диффузионные полосы наблюдались в углероде, подвергнутом тепловой обработке. Эта полоса — предшественница графитовой линии (100) — 2,12 Å. Переход от графита- $d_3$  к графиту- $d_2$  постепенный, в то время как имеющиеся данные наводят на мысль, что более кристаллические типы могут быть разделены перерывами.

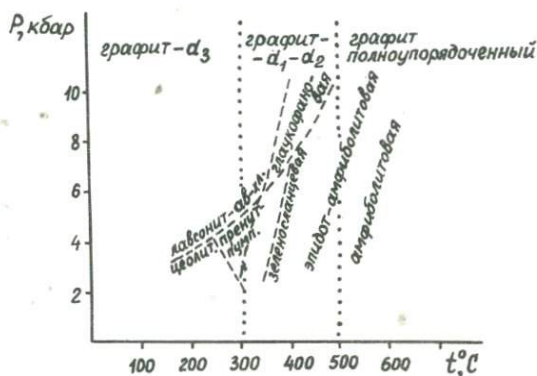


Рис. 1. P-T график, характеризующий условия образования различных модификаций графита (граница метаморфической фации по Landis, Coomb, 1967)

Порошкограммы природных графитов нередко показывают, что мы имели дело со смесью минералов различной степени кристалличности. На графике (рис. 1), построенном в координатах T — P, отчетливо видно, что на кристаллизацию графита влияет главным образом температура.

А. Миасиро [10] одним из первых поставил проблему окисления и восстановления в земной коре в связи с ролью графита в этом процессе. Он обратил внимание на тот простой факт, что графит, являясь широко распространенным метаморфическим минералом, всегда находится в равновесии с водой, а значит давление кислорода есть функция температуры и давления  $CO_2$ . Если  $P_{CO_2}$  имеет тенденцию быть одинаковым по всей метаморфической серии пород, то  $P_{O_2}$  в графитосодержащих породах должно быть одинаково при постоянной температуре.

В качестве одного из примеров Миасиро ссылается на данные Чиннера [5], рассматривавшего отношение  $Fe_2O_3/FeO$  в графитосодер-

жащих гнейсах, вблизи силлиманитовой изограды. Там, где графит присутствует, в гнейсах есть магнетит и ильменит, отношение  $Fe_2O_3/FeO$  низкое, постоянное; там, где нет графита, отмечены магнетит и гематит,  $Fe_2O_3/FeO$  высокое и разнообразное. Из этих данных видна восстановительная роль графита, а постоянство отношения  $Fe_2O_3/FeO$  наводит на мысль о приблизительной однородности  $P_{O_2}$ .

В нашей литературе очень интересные материалы по этому вопросу приводятся в статье Б.В.Петрова и др. [3] по Патомскому нагорью. Из табл. 2, взятой из этой статьи, следует, что содержание углерода уменьшается с усилением степени метаморфизма.

Т а б л и ц а 2

Среднее содержание  $C_{орг}$  (%) и отношение  $FeO/Fe_2O_3$  в некоторых породах Патомского нагорья из различных метаморфических зон

Метаморфическая фаза	Сланцы а		Сланцы в		Мергели		Туфоалевролиты	
	$C_{орг}$	$FeO/Fe_2O_3$	$C_{орг}$	$FeO/Fe_2O_3$	$C_{орг}$	$FeO/Fe_2O_3$	$C_{орг}$	$FeO/Fe_2O_3$
I	1,73	1,95	0,51	1,63	0,15	4,41	1,64	3,93
II	0,86	4,86	0,26	5,15	0,15	5,03	1,16	3,16
III	0,57	6,90	0,15	0,26	0,15	3,22	0,51	5,21
IV	0,44	10,70			0,15	3,14		

П р и м е ч а н и е. I - серицит-хлоритовая субфация, II - эпидот-амфиболитовая фация, III - ставролит-альмандиновая субфация, IV - дистен-альмандиновая субфация.

Это уменьшение сопровождается увеличением отношения  $FeO/Fe_2O_3$ .

Там, где железа мало, содержание углерода зависит от степени метаморфизма, а если углестое вещество отсутствует, увеличение степени метаморфизма не ведет к изменению соотношения  $Fe^{2+}/Fe^{3+}$ . Предполагается реакция  $C + 2Fe_2O_3 \rightarrow CO_2 + 4FeO$ . Таким образом, при систематическом описании метаморфических пород, так же, как при их теоретическом анализе, необходимо подразделять их на графитсодержащие и свободные от графита ассоциации.

Выше мы касались связи графита и давления кислорода в земной коре. Не менее важно рассмотрение равновесий между графитом и газовой фазой в системе C-O-H. Термодинамические расчеты равновесий в этой системе при низких давлениях и температурах до  $1000^{\circ}K$  приводятся в статье Эка и др. [6]. На тройной диаграмме, взятой из

этой работы, показаны основные характеристики идеальной газовой системы, содержащей все соотношения С, О, Н (рис. 2).

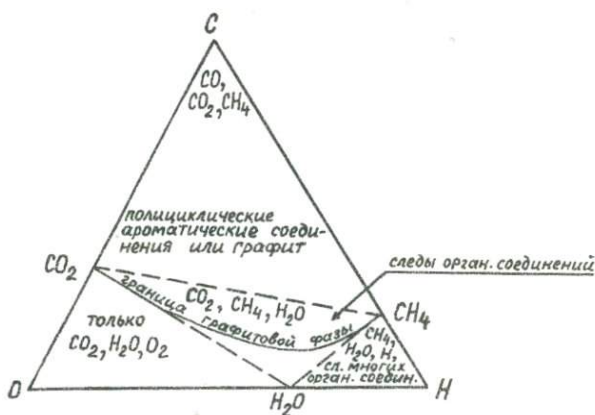


Рис. 2. Фазовая диаграмма идеальной газовой системы С-О-Н

Имеются два резко выраженных порога, на которых концентрации многих соединений резко изменяются на многие порядки величины. Первый — окислительный, вдоль линии  $\text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ , ниже которого появляется свободный кислород и все органические соединения окислены; второй — вдоль линии  $\text{CO}_2 - \text{CH}_4$ , асфальтовый порог, над которым появляются большие концентрации бензола и полициклических ароматических соединений. Эта линия варьирует с изменением  $T$  и  $P$ , граница графитовой фазы также изменяется.

Френч [8] рассчитал равновесия между графитом и газовой фазой в системе С-О-Н в интервале геологически разумных температур и давлений газов. Эти расчеты были проведены при следующих условиях: 1) между графитом и газовой фазой, состав которой лежит в пределе системы С-О-Н, существует продолжительное равновесие, 2) важными формами в газовой фазе являются  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{CH}_4$  и  $\text{O}_2$ , 3) газовая фаза существует идеально при всех условиях.

Аналогичные расчеты проводились Л.Л.Перчуком [2]. Наличие графита позволяет во всех случаях связать между собой расчетные уравнения.

В заключение хочется еще раз подчеркнуть, что определение и изучение графита может способствовать решению ряда важных петрологических проблем.

## Л и т е р а т у р а

1. Веселовский В.С. Углерод, алмазы, графиты и угли и методология их исследования. М.-Л., 1936.
2. Перчук Л.Л. Термодинамический режим глубинного петрогенеза. М., "Наука", 1973.
3. Петров Б.В. и др. Углерод в метаморфических породах Патомского нагорья. - "ДАН СССР", 1973, т. 213, вып. I.
4. Сидоренко Св.А., Сидоренко А.В. Органическое вещество в осадочно-метаморфических породах докембрия. - "Труды ИИН АН СССР". М., "Наука", 1975.
5. Chinner G.A. Pelitic gneisses with varying ferrous/ferric ratios from Glen Clova, Angus Scotland. - "J. Petrol.", 1960, vol. 178-216.
6. Esk R.V. et al. Thermodynamic equilibrium and the inorganic origin of organic compounds. - "Science", 1966, vol.153.
7. French B.W. Grafitization of organic material in a progressively metamorphosed Precambrian iron formation. - "Science", 1965, vol. 146.
8. French B.W. Some geological implications of equilibrium between graphite and C-H-O gas at high temperatures and pressures. - "Rev. geophys.", 1966, vol. 4.
9. Landis C.A. Graphitization of dispersed carbonaceous material in metamorphic rocks. - "Contr. Miner. and Petrol.", 1971, vol. 30, N 1.
10. Miya j a s h i r o A. Oxidation and reduction in the Earths crust with special reference to the role of graphite. - "Geochim. et Cosmochim. Acta", 1968, vol. 28.

И.В.Гинзбург, И.В.Семенов

### О РАЗЛИЧИИ СВЯЗЕЙ "ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ - ОБЪЕМ ЭЛЕМЕНТАРНОЙ ЯЧЕЙКИ" В КЛИНОПИРОКСЕНАХ РАЗНОГО СОСТАВА И ГЕНЕЗИСА

К настоящему времени уже опубликовано свыше двух десятков работ, специально посвященных выявлению связи "химический состав - параметр ячейки" у пироксенов. В частности, в монографии Н.Л.Добрецова с соавторами [8], как и в других работах, эта зависимость рассмотрена на основе статистического анализа с учетом влияния на параметра элементарной ячейки только главных компонентов состава

пироксенов. Один из авторов [14] показал, что на параметры элементарной ячейки пироксенов влияют все компоненты, определенные химическим анализом, и в этой взаимосвязи существенную роль играет энергетическая характеристика химических элементов и прежде всего потенциал ионизации.

Рассмотрим в сравнительном плане связи "химический состав - объем элементарной ячейки" в двух выборках пироксенов, существенно отличающихся по химическому составу и происхождению.

В выборку I И.В.Семеновым [14] были включены заимствованные из литературы данные по 10 пироксенам из магматических пород, для которых имелись химические анализы и вычисленные из порошковых рентгенограмм параметры ячейки (табл. I). Восемь пироксенов представлены авгитами и ферроавгитами из пород сложноподифференцированной Скаергардской интрузии (Гренландия): габбро-пикритов, оливковых габбро, габбро и феррогаббро; два пироксена - салитами.

В выборку 2 И.В.Гинзбург включены 9 пироксенов, сильно отличающихся от пироксенов выборки I преобладанием крупных катионов  $Fe^{2+}$  и  $Mn^{2+}$  (геденбергит и марганцевый геденбергит) и малых катионов  $Al$  и  $Fe^{3+}$  (фассаиты и омфацинты), для которых помимо химических анализов и параметров элементарной ячейки, измеренных на монокристаллах или вычисленных по порошковым рентгенограммам (табл. 2), имелись сведения о P и T условиях образования, петрологической обстановке нахождения и некоторых специфических структурных особенностях. Так, фассаит с необычно малым объемом ячейки (I, табл. 2) взят из скарнов регионального разлома, а фассаит 3 - из вкрапленника контактовой части тела нефелиновых сиенитов. Фассаитовые скарны, относимые обычно к самым высокотемпературным (стадия магматического замещения) образованиям, возникли, очевидно, и в условиях высокого давления, вследствие чего пространственная группа фассаита не изменилась, а параметры и объем ячейки оказались уменьшенными. Фассаитовый вкрапленник 3 не испытал такого высокого давления, а потому, вероятно, и обладает повышенными параметрами по сравнению с другими фассаитами [4]. Фассаит из известковых скарнов (8, табл. 2) - реликтовый и возник при T выше  $650^{\circ}C$ ; фассаит же пироксенитов из гранулитового комплекса (9, табл. 2) образовался при более высоком давлении. Однако их составы и параметры ячейки отличаются мало. Омфацинт из эклогитов возник при умеренном давлении и более высокой температуре, чем омфацинт из глаукофановых сланцев (4, 5, табл. 2), кристаллизация

которого происходила при более высоком давлении, чем и обусловлены упорядоченное распределение в нем  $R^{2+}$  и  $R^{3+}$  по двум катионным позициям и особая пространственная группа P2. Геденбергит из гранулитов возник при более высоком давлении, определившем вхождение  $Fe^{2+}$  не только в свойственную ему позицию M1, но и позицию M2, чем геденбергит из низкотемпературных скарнов ( $T = 100^{\circ}C$ ), в котором  $Fe^{2+}$  занимает только M1 совместно с  $Mn^{2+}$  (6, 7, табл. 2). Таким образом, большинство пироксенов в выборке 2 взяты из метаморфических и метасоматических пород и только один — из магматических.

По расчетам И. В. Семенова [14], в целом для пироксенов выборки I установлено, что  $Cr^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Si^{4+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Si^{4+}$  (в указанном порядке) уменьшают объем ячейки, а  $Mn^{2+}$ ,  $Na^{+}$ ,  $K^{+}$ ,  $Ca^{2+}$  (в указанном порядке) увеличивают его. Однако, если брать попарно крайние члены ряда пироксенов, отличающихся одним каким-нибудь катионом, то, судя по изменению объема ячейки, видим, что  $Mn$  по отношению к  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$  по отношению к  $Mg$  и  $Cr^{3+}$ ,  $Ca$  по отношению к  $Mg$  и  $Fe^{2+}$  и  $Na^{+}$ ,  $Al$  по отношению к  $Si$  увеличивают объем ячейки, тогда как  $Fe^{3+}$  и особенно  $Al$  по отношению к  $Mg$  и особенно к  $Fe^{2+}$  — уменьшают его [4]. На первый взгляд, имеется противоречие. Но по существу его нет, так как использованный И. В. Семеновым многомерный регрессионный анализ позволил учесть интенсивность влияния на изменение объема элементарной ячейки каждого из элементов в многомерном пространстве состава пироксенов, тогда как рассмотрение изменения объема ячейки в зависимости только от резко выраженного изменения содержания одного или двух компонентов при игнорировании изменений содержания остальных компонентов, пусть даже не столь значительных, может не вскрыть общих закономерностей процесса или явления.

#### Данные математической обработки двух выборок пироксенов

Для учета влияния изменений содержания каждого компонента химического состава на изменение объема элементарной ячейки клинопироксенов были вычислены уравнения множественной прямолинейной регрессии в натуральном и стандартизованном масштабах отдельно для выборок I и 2 (табл. 3). Уравнения регрессии в натуральном масштабе позволяют определять параметры (объем) элементарной ячейки. Точность определения довольно высока, так как множественный коэффициент корреляции величины объема ячейки с использованными

Т а б л и ц а I

Химический состав и параметры элементарной ячейки  
авгитов, салитов

№ III.	Компоненты химического состава, вес.%												Объем ячейки $V, \text{Å}^3$
	$SiO_2$	$TiO_2$	$Al_2O_3$	$Fe_2O_3$	$Cr_2O_3$	$FeO$	$MnO$	$MgO$	$CaO$	$Na_2O$	$K_2O$	$\Sigma$	
I	50,82	0,96	2,40	1,88	0,06	10,75	0,19	14,36	18,12	0,39	0,03	99,96	440,0
2	48,18	0,70	1,06	1,46	0,01	26,08	0,53	3,52	18,90	0,23	0,04	100,70	447,2
3	51,17	0,97	3,22	1,53	0,42	4,54	0,13	16,68	20,54	0,65	0,05	99,90	439,6
4	51,25	0,76	2,92	1,70	0,17	8,87	0,18	15,04	19,04	0,37	0,05	100,35	439,9
5	51,26	0,80	2,23	1,25	0,01	13,34	0,34	13,40	17,23	0,26	0,02	100,13	441,7
6	51,26	0,84	1,98	1,25	0,01	14,49	0,35	12,85	16,91	0,26	0,02	100,21	441,6
7	50,58	0,61	2,20	1,57	0,01	15,58	0,28	12,60	16,40	0,24	0,03	100,04	441,7
8	48,73	0,81	5,98	2,47	0,05	4,96	0,15	14,43	22,49	0,26	0,008	100,33	438,7
9	51,90	0,46	3,40	0,53	0,88	3,70	0,12	17,00	21,12	0,36	0,03	99,75	436,4
10	51,17	0,97	3,22	1,53	0,42	4,54	0,13	16,68	20,54	0,65	0,05	99,90	439,5

Примечание к табл. I

№ пп.	Пироксен	Горная порода	Место нахождения	Библиография
I	Авгит	нижнее оливковое габбро Скаергардской интрузии	Гренландия	[18]
2	Ферроавгит	феррогаббро Скаергардской интрузии	"	[17, 18]
3	Авгит	габбро-пикрит из ранней стадии фракционирования Скаергардской интрузии	"	"
4	Авгит	нижнее оливковое габбро Скаергардской интрузии	"	"
5	Авгит	среднее габбро Скаергардской интрузии	"	"
6	Авгит	то же	"	"
5	Авгит	железистое габбро Скаергардской интрузии	"	"
8	Салит	плаггиоклаз-оливин-салит-амфибол-магнетитовое скопление в изверженной породе, выброшенной при извержении вулкана Суфриер	Малые Антильские острова	[20]
9	Салит	слоистые ультраосновные породы	Внутренние Гебриды	[16]
10	Авгит	габбро-пикрит из Скаергардской интрузии	Гренландия	[18]

Т а б л и ц а 2

Химический состав и объем элементарной ячейки фассаитов,  
омфацинтов и геденбергитов

№ пп.	Компоненты химического состава, вес. %													Объем ячейки $V, \text{Å}^3$
	$\text{SiO}_2$	$\text{TiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{Cr}_2\text{O}_3$	$\text{FeO}$	$\text{MnO}$	$\text{MgO}$	$\text{CaO}$	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{K}_2\text{O}$	$\text{H}_2\text{O}^\pm$	$\Sigma$	
I	41,57	2,82	11,95	6,40	-	0,90	0,07	11,94	23,41	0,06	0,08	0,55	99,75	425,3
2	40,26	2,96	12,90	6,19	-	1,23	-	11,65	24,73	0,17	0,02	0,02	100,13	433,7
3	39,89	2,30	14,94	5,62	-	2,01	0,21	10,14	24,33	0,10	0,03	0,20	99,77	446,3
4	54,74	0,09	5,61	4,56	0,01	3,83	0,03	10,83	15,11	4,56	0,01	0,70	100,08	427,0
5	54,30	0,20	10,00	3,50	-	3,20	0,02	8,20	13,30	6,80	0,02	0,28	99,82	423,9
6	47,22	0,30	2,02	4,90	-	22,52	0,02	2,97	19,52	0,35	0,02	-	99,84	444,8
7	47,23	0,04	0,81	3,10	-	19,93	5,10	1,39	21,50	0,12	-	-	99,22	446,0
8	47,04	0,28	12,43	0,63	-	1,23	0,24	12,80	24,34	0,32	0,19	0,56	100,06	436,2
9	45,08	1,64	11,06	2,03	0,03	5,08	0,35	11,08	23,13	0,21	0,11	0,44	100,24	436,7

## Примечание к табл. 2

№ пп.	Пироксен	Окраска; простран- ственная группа	Горная порода	Место нахождения	Библиография
1	Фассаит	бурый	магнезиальный скарн	Якутская АССР	[5]
2	Фассаит	"	"	"	[6]
3	Фассаит	"	нефелиновый сиенит	Канада	[21]
4	Омфацит	C2/c	эклогит	Норвегия	[19]
5	Омфацит	P2	глаукофановые сланцы	США	"
6	Геденбергит	-	гранулит	Украинская ССР	[3]
7	Геденбергит	-	известковый скарн	Дальний Восток	"
8	Фассаит	зеленый	"	Индия	[22]
9	Фассаит	бурый	пироксенит из грану- лита	"	"

Т а б л и ц а 3

Уравнения множественной прямолинейной регрессии, выражающие зависимость объема элементарной ячейки клинопироксенов от состава

		Коэффициенты уравнений регрессии											$R_r$	
		$A_0$	$SiO_2$	$TiO_2$	$Al_2O_3$	$Fe_2O_3$	$Cr_2O_3$	$FeO$	$MnO$	$MgO$	$CaO$	$Na_2O$		$K_2O$
I	а	534,88I	-I,597	-3,708	-I,052	-2,832	-9,446	-0,349	+7,668	-0,2I2	+0,02I	+6,020	+29,384	I
	в	-	-0,683	-0,2I8	-0,488	-0,497	-0,969	-0,870	+0,364	-0,294	+0,0I5	+0,342	+0, I67	
2	а	I93,773	+I,882	-4,8I0	+I,558	-I,580	68, I I3	+0,937	-4,082	-I,659	+7,960	+3,628	-23I,30I	I
	в	-	+I,087	-0,63I	+0,846	-0,326	+0,073	+0,83I	-0,7I8	-0,7I7	+3,556	+0,953	-I,526	

П р и м е ч а н и е . I - авгиты и салиты (I0 анализов, выборка И.В.Семенова); 2 - фассаиты, омфакиты, геденбергиты (9 анализов, выборка И.В.Гинзбург); коэффициенты уравнения: а - в натуральном масштабе, в - в стандартизованном масштабе;  $A_0$  - свободный член уравнения;  $R_r$  - множественный коэффициент корреляции.

в уравнении регрессии компонентами равен единице. Интенсивность этого влияния может быть оценена сравнением коэффициентов при каждом элементе в уравнении множественной регрессии в стандартизованном масштабе. Чем выше абсолютная величина коэффициента, тем выше влияние соответствующего элемента на изменение объема ячейки.

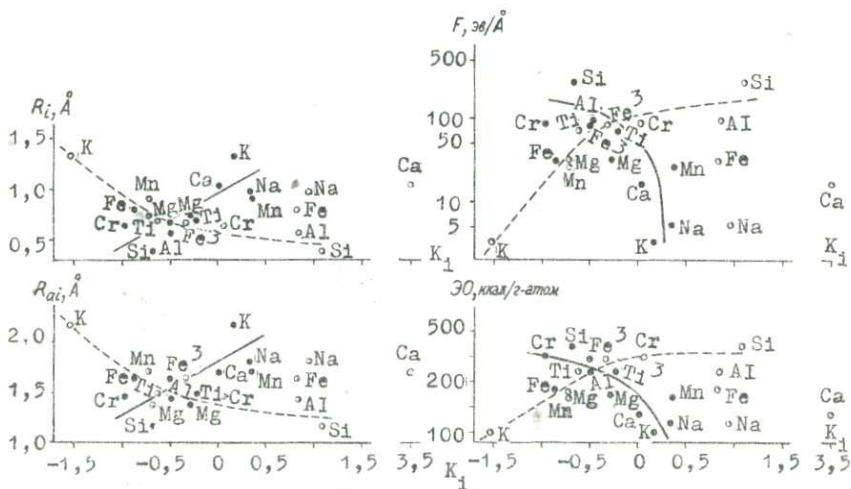
Для каждой выборки построены графики, на которых по оси абсцисс отложены интенсивности влияния содержаний каждого из компонентов состава на изменение объема с соответствующим знаком, а по оси ординат – метрико-энергетические характеристики элементов.

### Сопоставление результатов математического анализа двух выборок пироксенов

Из анализа графиков (рисунок) следует, что в пироксенах выборки I устанавливается надежная тенденция к возрастанию интенсивности положительного влияния содержаний катионов на изменение объема элементарной ячейки по мере увеличения размеров катионов ( $R_i, R_{ai}$ ) и уменьшения их энергетической характеристики ( $F, \Phi$ ). В клинопироксенах выборки 2 зависимости прямо противоположные. Причина появления таких полярных (прямой и обратной) зависимостей между одними и теми же признаками в пироксенах из основных магматических пород и в пироксенах из существенно метаморфических и метасоматических пород нуждается в теоретическом обосновании, но сам факт их наличия не вызывает сомнений.

На основании проведенных сопоставлений (рисунок) можно сказать, что вхождение в пироксены большого количества (суммарно до 0,5 – 1,0 единиц формулы)  $Al_{\bar{v}} + Fe_{\bar{v}}^{3+}$  с  $Al_{\bar{v}}$  (фассаиты), большого количества  $Fe^{2+}$  (геденбергиты) или  $Na^+$  с  $Al_{\bar{v}} \pm Fe_{\bar{v}}^{3+}$  (омфацииты) – выборка 2 – приводит к существенному изменению закономерностей, выявленных для бедных этими элементами авгитов и салитов – выборка I. Сравнение средних составов пироксенов двух выборок (см. табл. I и 2) показывает, что статистически повышенные содержания  $Al_{\bar{v}}$  и  $Al_{\bar{v}}$  и  $Fe_{\bar{v}}^{3+}$  в выборке 2 по сравнению с выборкой I сопровождаются соответственно статистически пониженными объемами элементарной ячейки.

Является ли обогащение пироксенов  $Al_{\bar{v}}$  ( $Fe_{\bar{v}}^{3+}$ ) следствием повышенного внешнего давления или, напротив, пониженного внеш-



Зависимости между интенсивностью влияния содержаний компонентов состава на изменение объема элементарной ячейки ( $K_i$ ) и метрико-энергетическими характеристиками элементов в клинопироксенах.

Залитые кружки и сплошная линия - выборка I (авгиты и салиты); не залитые кружки и прерывистая средняя линия - выборка 2 (омфацинты, фассаиты и геденбергиты);  $R_i$  - ионный радиус, Å [2];  $R_{ai}$  - атомно-ионные радиусы, Å [9];  $F$  - электрическая интенсивность поля, эВ/Å [15]; ЭО - электроотрицательность, ккал/г-атом [13]

него давления<sup>1</sup> против сил межионной связи, удерживающих структуру пироксенов от разрушения, пока сказать нельзя.

<sup>1</sup> Известно, что вхождение в решетку пироксена непомерно больших для данной позиции К в Mg или  $Fe^{3+}$  и  $Ti^{4+}$  в Т возможно лишь при высоких давлениях (соответственно в верхней мантии и при взрывном выбросе). Отсюда для малых катионов (например, Al) нет необходимости в высоком давлении.

Кристаллохимически решетка пироксенов допускает, без изменения типа структуры, значительные колебания объема ячейки, достигающие 13–16%, вследствие только изоморфных замещений [4]. Не вдаваясь в историю вопроса, отметим, что вхождение малых катионов, например  $Al$  (с изменением координационного числа с IV на VI) у пироксенов, как и у других минералов, считается признаком повышенного давления [7]. Однако это положение не однозначно даже для жадеитов [11]. Следовательно, надо искать другие причины, приводящие к возникновению установленных эмпирических закономерностей.

Известно, что размер элементарных ячеек минералов зависит от длины химических связей, которые, в свою очередь, зависят от степени их ионности–ковалентности. Более длинные связи между атомами – ионные. По мере усиления ковалентной составляющей химических связей и сближения соединяющихся атомов связи становятся все более "жесткими" [10]. Из теоретических положений этой работы вытекает, что при изоморфных замещениях в последовательности  $Ca \rightarrow Mg; Fe^{2+} \rightarrow Mg; Fe^{3+} \rightarrow Mg; Mn \rightarrow Fe^{2+}; Al \rightarrow Mg; Fe^{2+} \rightarrow Ca$  возрастает ковалентная составляющая связей между атомами. Если сопоставить изложенные теоретические положения и химический состав пироксенов обеих выборок, то нетрудно прийти к обоснованному предположению, что в пироксенах выборки 2 ковалентная составляющая межатомных связей должна быть значительно выше, чем в пироксенах выборки 1.

Предположение о более высокой степени ионности межатомных связей в пироксенах выборки 1 логически следует из установленных для них зависимостей (рисунок), которые находятся в полном соответствии с закономерностями полимеризации и последующей кристаллизации базальтовых расплавов, когда предпочтительность в сшивании макроанионов в постройку минералов получают катионы с большей энергией связи с кислородом [12], что обеспечивает наибольшую тугоплавкость возникающих соединений [1 и др.].

Следовательно, имеющиеся косвенные данные позволяют предполагать, что противоположные зависимости между интенсивностью влияния катионов на изменение объема элементарной ячейки и метрико–энергетическими характеристиками элементов в пироксенах выборок 1 и 2 могли быть обусловлены разной степенью ионности–ковалентности межатомных связей в пироксенах этих выборок. Если в авгитах и салитах (выборка 1) преобладает ионная, то в фассаитах, омфацитах и геденбергитах (выборка 2) – ковалентная составляющая

межатомных связей.

Графики по пироксенам преимущественно метаморфического и метасоматического происхождения (рисунок, пунктирная линия) повсюду показывают аномальное поведение  $Na^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ , вследствие, вероятно, значительных колебаний внешних условий образования пироксенов, к которым эти элементы наиболее чувствительны [8]. В авгитах и салитах базальтоидного происхождения (рисунок, сплошная линия) внешние условия образования так сильно не определяют интенсивности влияния их содержаний на изменение объема ячейки. Разброс точек от усредняющей кривой на графиках может быть обусловлен как неучетом в каждом отдельном случае степени ионности-ковалентности межатомных связей в минералах, так и использованием метрико-энергетических характеристик элементов в идеализированном газовом состоянии.

Затронутые в статье вопросы сложны и еще далеки от окончательного решения, а потому наша интерпретация установленных эмпирических зависимостей в клинопироксенах разного состава и происхождения на уровне "состав - объем ячейки" носит предварительный характер.

#### Л и т е р а т у р а

1. Белов Н.В. Основной магматический процесс в свете кристаллохимии. - В кн.: Химия земной коры, т. I. М., Изд-во АН СССР, 1963.
2. Бокки Г.Б. Кристаллохимия. М., Изд-во Моск. ун-та, 1960.
3. Вальтер А.А. и др. О двух типах распределения железа в структурах пироксенов, близких к геденбергиту. - "ДАН СССР", 1970, т. 192, № 3.
4. Гинзбург И.В. О структурном типоморфизме пироксенов (исходя из объема элементарной ячейки). - "Новые данные о минералах СССР", 1973, вып. 22.
5. Гинзбург И.В., Разманова З.П. Рентгеновское изучение бурого фэссаита Якутии. - "Новые данные о минералах СССР", 1973, вып. 22.
6. Гинзбург И.В., Сидоренко Г.А. Некоторые особенности кристаллохимии, выявленные при их диагностике по порошковым рентгенограммам. - "Минералы СССР", 1964, вып. 15.

7. Добрецов Н.Л. и др. Фацции метаморфизма, т. I. М., "Недра", 1970.
8. Добрецов Н.Л. и др. Породообразующие пироксены. М., "Наука", 1971.
9. Лебедев В.И. Ионно-атомные радиусы и их значение в геохимии и химии. Л., Изд-во Ленингр. ун-та, 1969.
10. Маракушев А.А. Некоторые связи термодинамических свойств и кристаллохимических особенностей минералов. - В кн.: Идеи Е.С.Федорова в современной кристаллографии и минералогии. Л., "Наука", 1970.
11. Маракушев А.А. Проблемы метаморфизма. - "Изв. АН СССР. Сер. геол.", 1971, № 9.
12. Нарсеев В.А. Спонтанная полимеризация и ее роль в вулканическом процессе. - В кн.: Вулканизм и глубинное строение Земли. М., "Наука", 1966.
13. Поваренных А.С. Об использовании электроотрицательности в кристаллохимии и минералогии. - "Зап. Укр. отд. Всесоюз. минер. о-ва". Киев, 1962.
14. Семенов И.В. Влияние химического состава пироксенов на параметры элементарной ячейки в зависимости от энергетической характеристики элементов. - "ДАН СССР", 1970, т. 192, № 6.
15. Ahrens L.H. The use of ionisation potentials. Part 2. Anion affinity and geochemistry. - "Geochim. et Cosmochim. Acta", 1953, vol. 3.
16. Brown G.M. The layered ultrabasic rocks of Rhum, Janner Hebrides. - "Roy Soc. London Phil. Trans.", ser. B, 1956, vol. 240.
17. Brown G.M. Pyroxenes from the early and middle stages of fractionation of the Skaergaard intrusion, East Greenland. - "Min. Mag.", 1957, vol. 31.
18. Brown G.M. The effect of ion substitution on the unit cell dimensions of the common clinopyroxenes. - "Amer. Miner.", 1960, vol. 45, N 1/2.
19. Clark J.R., Papiké J.J. Crystal-chemical characterisation of omphacites. - "Amer. Miner.", 1968, vol. 53, N 5/6.
20. Lewis J.F. Unit-cell dimensions of some aluminous natural clinopyroxenes. - "Amer. Miner.", 1967, vol. 52, N 1/2.

21. Peacor D.R. Refinement of the crystal structure of pyroxens of formula  $M_1M_2(Si_{1,5}Al_{0,5})O_6$ . - "Amer. Miner.", 1967, vol. 52, N 1/2.

22. Rao A.T., Rao M.V. Fassaite from a calc-silicate skarn vein near Gondivalasa, Orissa, India. - "Amer. Miner.", 1970, vol. 55, N 5/6.

Е. И. Венцловайте

ХЛОРИТЫ ПОЛИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ РУДНОГО АЛТАЯ  
(на примере Корбалихинского колчеданно-полиметаллического  
месторождения)

На многих Алтайских колчеданно-полиметаллических месторождениях (Корбалихинское, Лазурское, Семеновское, Зыряновское, Стрежановское, Греховское, Березовогорское и др.) хлорит является главным метасоматическим минералом и часто образует значительные мономинеральные массы.

Наиболее подробно нами изучались хлориты из Корбалихинского колчеданно-полиметаллического месторождения. Здесь хлорит совместно с тальком, кальцитом, кварцем, пиритом образует плитообразное тело мощностью до 100 м, выклинивающееся к востоку от Главного разлома на расстоянии около 300 м; по простиранию оно прослеживается до 400 м. Хлоритовые метасоматиты приурочены к наиболее тектонически проработанным участкам рудного блока, соответствующим зоне мелких взбросов, надвигов, оперяющих Главный разлом.

Исследуемые хлориты образуют плотные микрочешуйчатые, розетковидные, волокнистые и пластинчатые агрегатные скопления. Ввиду отсутствия индивидуализированных кристаллических выделений хлоритов, диагностика их затруднительна. Хлориты имеют тесные сростания с другими минералами, вследствие чего выделение их мономинеральных фракций связано с большими трудностями. Именно поэтому при их исследовании отдавалось предпочтение оптическому методу. Проведено около 150 замеров показателей преломления в прозрачных шлифах в иммерсионных жидкостях способом центрального экранирования [8]. Двупреломление измерялось с помощью компенсатора Берекса

Сделано 4 химических анализа<sup>1</sup> мономинеральных фракций хлоритов, а также проведено 16 анализов их на рентгеноспектральном микроанализаторе фирмы "Самека"<sup>2</sup>.

В основу классификации хлоритов нами положена схема Хей [10] (рис. 1), которая во многих отношениях соответствует ранее разработанным классификациям и номенклатуре [11, 12, 13]. Классификации Хей придерживаются в последнее время известные минералоги [3, 6].

По данным 4 химических анализов хлоритов видно, что все хлориты на месторождении, в том числе и наиболее железистые, содержат менее 4%  $Fe_2O_3$  и расположены соответственно на диаграмме Хей в поле неокисленных хлоритов [10]. Для установления более точного положения хлоритов на диаграмме Хей помимо показателя преломления необходимо знать оптический знак хлорита. Так как изучаемые хлориты имеют тонкочешуйчатый, тонковолокнистый и криптокристаллический облик, то установить непосредственно оптический знак оказалось невозможным. В этом случае мы руководствовались следующими соображениями. Для волокнистых и чешуйчатых хлоритов устанавливался знак удлинения минерала, который за исключением талько-хлорита и прохлорита совпадает с оптическим знаком минерала. Принимались во внимание также рекомендации И. Костова [6], который советует пользоваться для диагностики хлоритов следующими правилами: а) оптически положительные с нормальными интерференционными окрасками хлориты соответствуют магниезиальным хлоритам, б) оптически положительные с аномальными коричневыми интерференционными окрасками — железомagneзиальным хлоритам, в) оптически отрицательные с аномальными синими или фиолетовыми интерференционными окрасками также относятся к железомagneзиальным хлоритам. Группа талько-хлорита однозначно выделяется по низкому показателю преломления и положению фигуративных точек на диаграмме Хей (рис. 1).

Химические анализы хлоритов приводятся в табл. I, а кристаллохимические формулы хлоритов даны ниже. Формулы рассчитывались

---

<sup>1</sup> Химические анализы выполнены в лаборатории силикатного анализа Центральной лаборатории прикладной геохимии старшим инженером П. И. Ферштатер.

<sup>2</sup> Анализы на рентгеноспектральном микроанализаторе фирмы "Самека" выполнены в лаборатории физического факультета МГУ.



как по химическим анализам, так и по данным, полученным с помощью диаграммы Хей<sup>1</sup>.

Хлориты Корбалихинского месторождения относятся к магнезиальной и железомagneзиальной группам<sup>2</sup>. Среди магнезиальных хлоритов выделяются следующие разновидности: талько-хлорит, пеннин, клинохлор и шериданит. В группе железомagneзиальных хлоритов имеются диабантит, пикнохлорит и рипидолит.

Талько-хлорит — одна из главных составных частей талько-хлоритовых и талько-хлорит-карбонатных пород. Выделяется он в виде пятнистых и линзообразных скоплений в парагенезисе с тальком, кальцитом, лейкоксеном, апатитом и пиритом. Талько-хлорит имеет скрытокристаллический, тонкочешуйчатый и тонковолокнистый габитус. Под микроскопом при одном николе он бесцветен. Цвета интерференции голубовато-серые, серые,  $n_g - n_p = 0,001-0,004$ ,  $n_p = 1,550-1,565$ , удлинение положительное.

Пеннин образует нередко сплошные массы — хлоритолиты, в ко-

---

<sup>1</sup> На диаграмме Хей показатель преломления определен по направлению  $N_m$ . Для хлоритов с общей железистостью, не превышающей 50% [4], показатели преломления очень близки для сечений  $N_p$  и  $N_m$ . Так как изучаемые хлориты имеют общую железистость ниже 50%, то при выборе замеров для двупреломляющих хлоритов учитывалось самое низкое светопреломление (т.е. по направлению  $N_p$ ).

<sup>2</sup> Согласно Хей [3], к магнезиальным хлоритам отнесены такие хлориты, у которых сумма железа составляет не более 1,10 атомов на элементарную ячейку. У железомagneзиальных хлоритов на элементарную ячейку приходится от 1,10 до 2,5 атомов железа.

Хлориты метасоматитов: 4 — хлориты стадии выщелачивания.

Хлориты стадии отложения. Пирит-хлоритовая подстадия:

5 — хлориты, образовавшиеся по обломкам осадочных пород, 6 — хлориты, образовавшиеся по цементу осадочных пород, 7 — реликтовые хлориты среди мономинеральной хлоритовой массы другого состава, 8 — хлориты мономинеральных хлоритовых пород. кальцит-тальковая подстадия: 9 — хлориты в ассоциации с тальком (<sup>±</sup>кальцит), 10 — хлориты в ассоциации с тальком (<sup>±</sup>кальцит) в породах с реликтовыми текстурами и структурами, 11 — хлориты в ассоциации с кальцитом, 12 — хлориты в ассоциации с кварцем (<sup>±</sup>тальк) (<sup>±</sup>кальцит). Колчеданно-полиметаллическая подстадия: 13 — хлориты, обрастающие рудные минералы, 14 — хлориты в прожилках, рассекающих хлоритовую массу. Кварц-серицитовая подстадия: 15 — хлориты в ассоциации с кварцем и серицитом, 16 — хлориты, химически проанализированные

Т а б л и ц а I

Химический состав (вес.%) и оптические свойства хлоритов

Номер обр.	$SiO_2$	$TiO_2$	$Al_2O_3$	$Fe_2O_3$	$FeO$	$MgO$	$CaO$	$Na_2O$	$K_2O$	$H_2O^+$	$H_2O^-$	п.п.п.	$\Sigma$	$n_m$	$N_g-N_p$	Цвета ин- терферен- ции
60/14a <sup>II</sup>	38,46	0,36	11,85	0,45	2,19	34,36	0,33	0,01	0,03	10,80	1,02	-	99,58	1,557	0,003	серо-го- лубые
⊗ 16/14a <sup>I</sup>	37,90	0,38	12,55	0,65	2,47	33,43	0,55	-	-	не опр.	1,20	11,73	99,66	1,560	-	изотроп- ный
60/46	28,50	0,18	17,06	2,55	16,70	28,00	0,55	-	-	10,10	0,62	1,32	99,58	1,609	0,002	сирене- вые

## Кристаллохимические формулы хлоритов

- 60/I4a<sup>I</sup>  $(Mg_{4,81} Ca_{0,03} Ti_{0,02} Fe_{0,17}^{2+} Fe_{0,03}^{3+} Al_{0,93})_{5,99} (Si_{3,62} Al_{0,38})_4 O_{10} (OH)_{6,70}$  -  
талько-хлорит в парагенезисе с тальком.
- 60/I4a<sup>II</sup>  $(Mg_{4,70} Ca_{0,05} Ti_{0,02} Fe_{0,19}^{2+} Fe_{0,04}^{3+} Al_{0,97})_{5,97} (Si_{3,58} Al_{0,42})_4 O_{10} (OH)_{7,43}$  -  
талько-хлорит в парагенезисе с тальком.
- 60/46  $(Mg_{3,34} Ca_{0,06} Ti_{0,01} Fe_{1,42}^{2+} Fe_{0,19}^{3+} Al_{0,86})_{5,98} (Si_{2,91} Al_{1,09})_4 O_{10} (OH)_{6,87}$  -  
пикнохлорит в парагенезисе с пиритом.
- 102/22  $(Mg_{3,58} Ca_{0,03} Ti_{0,02} Fe_{0,94}^{2+} Fe_{0,15}^{3+} Al_{1,26})_{5,98} (Si_{2,82} Al_{1,18})_4 O_{10} (OH)_{7,80}$  -  
пикнохлорит в парагенезисе с пиритом.
- 282  $(K_{0,02} Na_{0,03} Mg_{3,58} Fe_{1,04}^{3+} Ti_{0,02} Al_{1,31})_6 (Si_{3,03} Al_{0,97})_4 O_{10} (O_{1,49} OH_{6,51})_{8,0}$  -  
пикнохлорит (химсостав дается по данным отчета ЦНИГРИ; Горжевский и др., 1969).
- 60/I8  $(Mg_{5,0} Fe_{0,30}^{обц} Al_{0,70})_6 (Si_{3,20} Al_{0,80})_4 O_{10} (OH)_8$  -  
пеннин в парагенезисе с пиритом, тальком, кальцитом.
- 60/58  $(Mg_{2,0} Fe_{2,20}^{обц} Al_{1,80})_6 (Si_{3,00} Al_{1,00})_4 O_{10} (OH)_8$  -  
пикнохлорит из зоны выщелачивания в парагенезисе с кварцем и пиритом.
- 9I/33  $(Mg_{3,25} Fe_{1,80}^{обц} Al_{0,85})_6 (Si_{3,15} Al_{0,85})_4 O_{10} (OH)_8$  -  
диабантит в парагенезисе с пиритом.
- 102/II<sup>I</sup>  $(Mg_{5,00} Fe_{0,15}^{обц} Al_{0,85})_6 (Si_{3,05} Al_{0,95})_4 O_{10} (OH)_8$  - пеннин-клинохлор.
- 102/II<sup>2</sup>  $(Mg_{3,65} Fe_{1,45}^{обц} Al_{0,90})_6 (Si_{3,10} Al_{0,90})_4 O_{10} (OH)_8$  - диабантит I.
- 102/II<sup>3</sup>  $(Mg_{4,10} Fe_{1,25}^{обц} Al_{0,65})_6 (Si_{3,35} Al_{0,65})_4 O_{10} (OH)_8$  - диабантит II.

торые превращаются исходные аргиллиты. Пеннин в виде пятен и линз отмечается в талько-хлоритовых породах, обогащенных пиритом. Он также установлен в основной массе измененных пород основного состава. Пеннин ассоциируется с клинохлором, тальком, апатитом, лейкоксенном, пиритом. Он образует плотные, скрытокристаллические, тонкочешуйчатые и тонковолокнистые агрегаты. В шлифах обычно бесцветный, иногда слегка зеленоватый, редко зеленовато-бурый, светлый. Пеннин часто изотропный или имеет серые, зеленовато-серые, реже голубовато-серые цвета интерференции,  $n_g - n_p = 0,001-0,0045$ , показатель преломления по  $n_p$  колеблется от 1,566 до 1,583.

Клинохлор характерен для почти мономинеральных хлоритовых пород, где он образует сплошные массы или пятнистые скопления сложных сочетаний. Клинохлор отмечается в венцах вокруг выделений рудных минералов и в хлорит-тальковых породах. Ассоциируется он с пеннином, диабантитом, лейкоксенном и рудными минералами. В шлифах под микроскопом клинохлор бесцветный или слабо-зеленоватый, тонкочешуйчатый, волокнистый; цвета интерференции светло-серые,  $n_g - n_p = 0,0045-0,007$ , показатель преломления колеблется от 1,570 до 1,583.

Шериданит отмечается обычно в хлоритолитах, насыщенных большим количеством тонкорассеянного пирита. Это волокнистый или тонкочешуйчатый, бесцветный в шлифах хлорит. Показатель преломления  $n_p$  колеблется от 1,588 до 1,596, цвета интерференции светло-серые,  $n_g - n_p = 0,008$ .

Диабантит развит в хлоритолитах с большим количеством пирита, в талько-хлоритовых породах, обогащенных рудными минералами, в кварц-карбонат-хлоритовых породах, отмечается в составе измененных обломков туфогенных песчаников, а также в основной массе пород основного состава и в венцах вокруг выделений рудных минералов. Он образует сплошные массы, прожилковые, овальные и угловатые пятнистые скопления. В ассоциации с диабантитом отмечаются пикнохлорит, тальк, кварц, кальцит, пирит и другие сульфиды. Агрегатное состояние - плотное, скрытокристаллическое, тонкочешуйчатое и реже волнистое. Диабантит обычно бесцветный или окрашен в бледно-зеленый, редко в зеленый цвет с заметным плеохроизмом. Цвета интерференции - серо-желтые, голубовато-серые и реже сиреневые;  $n_g - n_p$  от изотропного до 0,0025. Показатель преломления  $n_p$  колеблется от 1,585 до 1,610.

Пикнохлорит среди хлоритов - один из самых распространенных.

Образует он как сплошные массы темно-зеленых, почти черных хлоритов, насыщенных пиритом, так и гнезда, линзы, вкрапления в хлорито-кварцевых и карбонат-талк-хлоритовых породах с большим количеством сульфидов. Пикнохлорит входит в состав измененных пород основного состава, развивается по обломкам в туфогенных песчаниках. Совместно с пиритом, кварцем и иногда с эпидотом выполняет секущие трещины. Характерны следующие агрегатные состояния: плотные, скрытокристаллические, чешуйчатые, тонковолокнистые, сегментированные секториально-лучистые, пальметовидные, розетки. В шлифах под микроскопом цвет пикнохлорита варьирует от бледно-зеленого до густо-зеленого и синевато-зеленого с заметным плеохроизмом. Часто он изотропный. При наличии двупреломления характерны сиреневые и голубовато-серые, редко темные, серо-желтые цвета интерференции,  $n_g - n_p = 0,001-0,005$ . Показатель преломления по  $n_p$  колеблется от 1,603 до 1,622.

Ршиподит распространен ограниченно. Обычно отмечается в жильных и пятнистых секущих скоплениях, часто совместно с пикнохлоритом. Волокнистый, чешуйчатый, он нередко образует сегментированные секториально-лучистые агрегаты. Ршиподит окрашен в синевато-зеленый цвет с заметным плеохроизмом. Цвета интерференции голубовато-серые,  $n_g - n_p = 0,003$ ,  $n_p = 1,620$ .

Магнезиальные хлориты характеризуются повышенным содержанием кремния (3,1-3,9 ионов) в четверной координации. Железосиликатные, наоборот, содержат меньшее количество ионов кремния (2,8-3,3), но больше ионов алюминия (1,2-0,7) в четверной координации. В целом для хлоритов месторождения отмечаются значительные колебания химического состава даже в пределах одной разновидности (см. рис.1). Исключение составляют хлориты зоны выщелачивания, фигуративные точки которых сравнительно кучно располагаются на диаграмме Хей. Состав хлоритов зависит от химизма исходных пород и интенсивности метасоматического процесса. Это хорошо видно при замещении хлоритом цемента и литокластов разного состава туфогенных песчаников. Цемент песчаников замещается чаще всего клинохлор-пеннином, обломки пород более основного состава - диабантитом, пикнохлоритом и, наконец, обломки аргиллитов и алевролитов - клинохлором и пеннином. В процессе хлоритообразования первым замещается цемент обломочных пород, затем обломки пород основного, среднего составов, а их минералов - сначала альбит и самым последним замещается кварц. С усилением интенсивности метасоматического процесса состав хлори-

та меняется следующим образом: клинохлор  $\rightarrow$  пеннин  $\rightarrow$  талькохлорит. Состав хлоритов этого ряда указывает на постепенное увеличение в них количества магния и кремния и соответственно на уменьшение железа и алюминия. Аналогичный процесс отмечает С. А. Коренбаум [5] при изучении тальковых месторождений на Урале (Кирябское, Пугачевское, Бикиляр и др.). С этими хлоритами в ассоциации отмечаются тальк и кальцит. Состав хлоритов от висячего бока к лежащему боку рудной зоны меняется следующим образом: талькохлорит  $\rightarrow$  пеннин  $\rightarrow$  клинохлор  $\rightarrow$  диабантит  $\rightarrow$  пикнохлорит. Характерно, что с появлением диабантита и пикнохлорита в парагенезисе вместо кальцита появляется кварц.

Хлориты Корбалихинского месторождения образовались в две подстадии, разделенные тектоническими подвижками. В первую подстадию за счет вулканитов кислого состава и привноса магния образуется пикнохлорит зоны выщелачивания и хлориты (пикнохлорит, диабантит, клинохлор) зоны отложения, заместившие аргиллиты, туфогенные песчаники, возникшие за счет пород среднего состава. В зоне отложения отмечается значительное количество пирита. Расчетными данными нами установлено, что хлорит в зоне выщелачивания образовался в условиях высокой активности магния (превышающей активность калия в 3-4 раза), в температурном интервале 450-400°C, и при кислотности-щелочности растворов (рН) не ниже 4 [1].

Во вторую подстадию, после некоторого тектонического проявления (дробления, рассланцевания уже образовавшихся хлоритовых пород) идет развитие пеннина и талько-хлорита с меньшим содержанием алюминия и железа. Параллельно развиваются тальк и кальцит. Условия возникновения хлоритов во вторую подстадию мы попытались рассмотреть в координатах рН - Т. Результаты расчетов изображены на рис. 2. Так как исследуемые хлориты являются твердыми растворами, то выделенные поля устойчивости справедливы лишь для фиксированных составов хлоритов. Анализ графика показывает, что хлориты с большим содержанием алюминия и железа образуются в более щелочных условиях (рН  $\approx$  8) (рис. 2, условие 1). При рН 5,5 и Т = 350°C устойчив парагенезис пеннин + талько-хлорит + тальк. При увеличении активности алюминия (условие 2) поля устойчивости рассматриваемых хлоритов соответствуют более низким значениям рН (4-6), но более высокой температуре (до 400°C). При возрастании активности  $H_4SiO_4$  и  $[H_3SiO_4]^{-1}$  (условие 3) аналогичные поля хлоритов передвигаются в более щелочные условия. Увеличение ак-

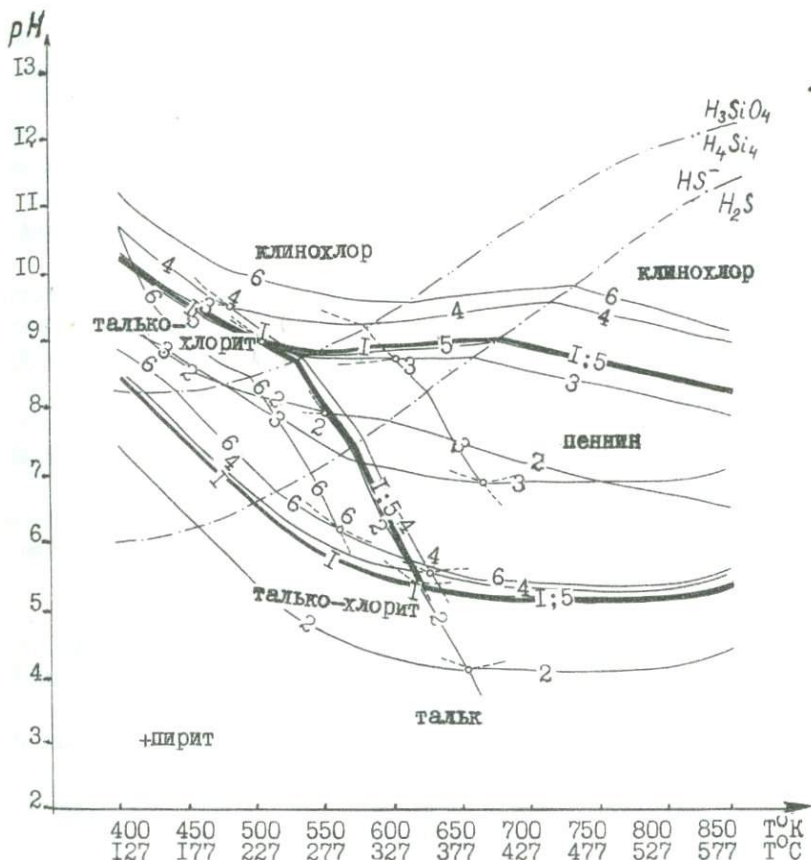


Рис. 2. pH-T диаграмма минералообразования для кальцит-талц-ковой подстадии в условиях инертного поведения Mg, Fe:

$1-\lg a_{Al^{3+}} = -20$	$2-\lg a_{Al^{3+}} = -17$	$3-\lg a_{Al^{3+}} = -20$	$4-\lg a_{Al^{3+}} = -20$	$5-\lg a_{Al^{3+}} = -20$	$6-\lg a_{Al^{3+}} = -20$
$\lg a_{H_3SiO_4} = -5$	$\lg a_{H_3SiO_4} = -5$	$\lg a_{H_3SiO_4} = -3$	$\lg a_{H_3SiO_4} = -5$	$\lg a_{H_3SiO_4} = -5$	$\lg a_{H_3SiO_4} = -5$
$\lg a_{H_2SiO_4} = -5$	$\lg a_{H_2SiO_4} = -5$	$\lg a_{H_2SiO_4} = -3$	$\lg a_{H_2SiO_4} = -5$	$\lg a_{H_2SiO_4} = -5$	$\lg a_{H_2SiO_4} = -5$
$\lg a_{H_2S} = -2$	$\lg a_{H_2S} = -2$	$\lg a_{H_2S} = -2$	$\lg a_{H_2S} = -1$	$\lg a_{H_2S} = -2$	$\lg a_{H_2S} = -2$
$\lg a_{HS^-} = -2$	$\lg a_{HS^-} = -2$	$\lg a_{HS^-} = -2$	$\lg a_{HS^-} = -1$	$\lg a_{HS^-} = -2$	$\lg a_{HS^-} = -2$
$P_{H_2O} = 200 \text{ атм}$	$P_{H_2O} = 200 \text{ атм}$	$P_{H_2O} = 200 \text{ атм}$	$P_{H_2O} = 200 \text{ атм}$	$P_{H_2O} = 300 \text{ атм}$	$P_{H_2O} = 200 \text{ атм}$
$\varepsilon = -0,4$	$\varepsilon = -0,4$	$\varepsilon = -0,4$	$\varepsilon = -0,4$	$\varepsilon = -0,4$	$\varepsilon = -0,2$

$\frac{H_3SiO_4^-}{H_4Si_4^-}$ ,  $\frac{HS^-}{H_2S}$  — кривые равновесия диссоциации кислот при одинаковых активностях компонентов

тивности сероводорода (условие 4), а также парциального давления воды (условие 5) практически мало влияет на перемещение полей устойчивости рассматриваемых минеральных парагенезисов. Более окислительная среда (условие 6) требует более щелочных условий.

С уменьшением pH среды хлориты замещаются пиритом и при этом, как видно из рис. 3, вначале будут замещаться наиболее железистые разновидности (диабантит, пикнохлорит), а затем высокоглиноземистые (клинохлор). Расчетные данные хорошо согласуются с наблюдениями над взаимоотношениями указанных минералов.

В момент рудоотложения образовались хлориты различного состава. Последний во многом зависел от геохимических особенностей среды, в которой развивались и рудные ассоциации. В начале и конце процесса рудоотложения устойчивы были более железистые хлориты. Развитие более железистого хлорита в начале процесса рудоотложения объясняется относительно низким химическим потенциалом среды. На это указывают определенные парагенезисы рудных минералов: халькопирит + пирротин, халькопирит + пирротин + магнетит. Увеличение железистости хлорита в конце рудоотложения можно объяснить более широким развитием галенита (свинец имеет более сильное сродство к сере, чем железо).

На перечисленных выше Алтайских месторождениях значительное распространение получили магнезиальные (клинохлор, пеннин, шериданит) и железомagneзиальные хлориты (пикнохлорит, рипидолит) [2, 7, 9 и др.]. Процесс образования хлоритов здесь сходен с таковым на Корбалихинском месторождении. При развитии хлоритовых зон в начале метасоматического преобразования на многих месторождениях Алтая возникали, так же как и на Корбалихинском, более железистые и более глиноземистые хлориты. С увеличением интенсивности процесса метасоматоза обычно в тектонически более проработанных участках или в зонах интенсивной карбонатизации образуется хлорит с большим содержанием магния и кремния. Рудоотложение сопровождалось также сходными по составу хлоритами и, по-видимому, происходило в одинаковых физико-химических условиях.

Выявление закономерностей смены состава хлоритов в пределах рудных зон Алтайских месторождений позволяет не только лучше понять условия их образования, но и использовать выявленную закономерность в качестве одного из поисковых критериев.

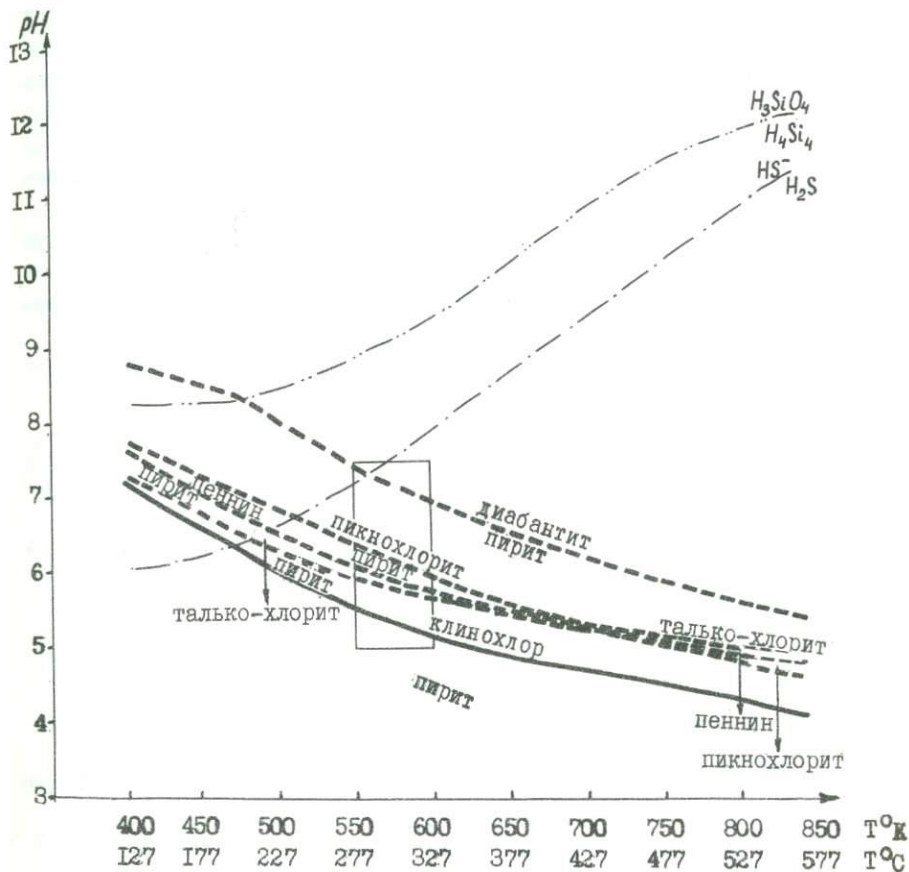


Рис. 3. Порядок разложения хлоритов пиритом при снижении pH и T; в условиях инертного Fe ,

$$\lg a \text{Al}^{3+} = -7, \lg a \text{Mg}^{2+} = -5, \lg a \text{H}_4\text{SiO}_4 = -5, \\ \lg a \text{H}_3\text{SiO}_4^- = -5, \lg a \text{H}_2\text{S} = -1, \lg a \text{HS}^- = -1, \\ P_{\text{H}_2\text{O}} = 200 \text{ атм}, \quad \varepsilon = -0,4.$$

□ - область наиболее вероятного минералообразования

## Л и т е р а т у р а

1. Венцловайте Е.И. Особенности метасоматической колонки зоны кислотного выщелачивания Корбалихинского колчеданно-полиметаллического месторождения (Рудный Алтай). - В кн.: Современные методики петрологических исследований. М., "Наука", 1976.
2. Волков В.М. и др. Орловское рудное поле на Рудном Алтае (геология, структура, вещественный состав и морфология рудных тел). Алма-Ата, 1972.
3. Дир У.А., Хаун Р.А., Зусман Дж. Породообразующие минералы, т. 3. М., "Мир", 1966.
4. Кепежинская К.Б. Статистический анализ хлоритов и их парагенетические типы. М., "Наука", 1965.
5. Коренбаум С.А. Минеральные парагенезисы тальковых месторождений. М., "Наука", 1967.
6. Костов И. Минералогия. М., "Мир", 1971.
7. Пожарицкая Л.К. Гидротермальные околорудные хлориты некоторых полиметаллических месторождений Рудного Алтая. - "Изв. вузов. Геология и разведка", 1958, № 4.
8. Сахарова М.С., Черкасов Ю.А. Иммерсионные метод минералогических исследований. М., Изд-во Моск. ун-та, 1970.
9. Тацинина М.В. Хлориты. - В кн.: Минералы Рудного Алтая, т. 2. Алма-Ата, 1957.
10. Н е у М.Н. A new review of the chlorites. - "Min. Mag.", 1954, vol. 30, p. 277.
- II. О r s e l J. Recherches sur la composition chimique des chlorites. - "Bul. Soc. franc. Min.", 1927, vol. 50, p. 75.
12. Т s c h e r m a k G. Die Chloritgruppe. - "Sitzber. Akad. Wiss., Wien", 1890, Bd 99, 174.
13. Т s c h e r m a k G. Die Chloritgruppe. - "Sitzber. Akad. Wiss., Wien", 1891, Bd 100, 29.

ПАРАГЕНЕЗИС ОСНОВНЫХ БОГАТЫХ КАЛЬЦИЕМ МЕТАМОРФИЧЕСКИХ ПОРОД  
ЗАПАДНОГО ПРИБАЙКАЛЬЯ

В Западном Прибайкалье в пределах докембрийских толщ по глиноземистым бедным кальцием породам автором установлена метаморфическая зональность от хлорит-серицит-кварцевой до гранулитовой фации. Богатые кальцием основные породы не являются столь чувствительными индикаторами условий образования, как глиноземистые разности, однако и они обнаруживают некоторые закономерности изменения парагенезисов и состава минералов при метаморфизме. Их анализ позволил выделить ступени равновесия в наиболее распространенных породах умеренной железистости (табл. I). Количественная оценка P-T условий произведена методами фазового соответствия [2, 3].

Т а б л и ц а I

Сопоставление минеральных фаций бедных и богатых кальцием метаморфических пород

Зона метаморфизма	Минеральные фации		Режим P-T	
	породы, бедные Ca	породы, богатые Ca	P, кбар	T, °C
I	гранулитовая	двупироксен-амфиболовая	7	700
II	кордиерит-гранатовая	клинопироксен-амфиболовая	7-6,5	700-640
III	биотит-гранат-силлиманитовая	амфибол-плагноклазовая	6,5-5	640-580
IV	ставролитовая	эпидот-амфиболовая	5-3	580-400
V	хлоритоид-мусковит-кварцевая	эпидот-актинолит-альбитовая	3	400
VI	биотит-серицит-хлоритовая	хлорит-актинолит-эпидотовая		

Как следует из экспериментальных данных [7], эпидот-актинолит-хлоритовые породы образуются в интервале температур 300-350°C и давлении около 2,5 кбар. Поля устойчивости парагенезисов эпидота с кварцем при повышении давления расширяются в сторону более высоких температур [5]. В Приольхонье маложелезистый эпидот и клиноцоизит устойчивы вплоть до фации пироксеновых амфиболитов.

Среди высокометаморфизованных разностей богатых кальцием по-

род можно выделить две группы: амфиболиты (двушироксеновые, диопсидовые, гранатовые, эпидотовые) и известково-силикатные породы с кальцитом, скаполитом, волластонитом, моноклинным пироксеном и гранатом.

Гранаты амфиболитов относятся к пироп-гроссуляр-альмандиновому ряду (табл. 2), при снижении степени метаморфизма количество пироба падает от 23-20 до 3-4%, при этом содержание андрадитового компонента возрастает до 10%. Амфиболы гранатосодержащих разностей более железистые и глиноземистые по сравнению с минералами безгранатовых пород (табл. 3).

Известково-силикатные породы образуют либо протяженные прослои, приуроченные, как правило, к контактам алмосиликатных пород с карбонатами, либо ассоциируются с телами основных и ультраосновных пород, причем гранат появляется только там, где имеются гранитные тела, часто секущие или приуроченные к контактам как ослабленным зонам для их проникновения. Гранаты этих пород относятся к альмандин-гроссуляровому ряду, указывая на отсутствие разрыва смесимости между гроссуляром и альмандином (рис. 1). Такие

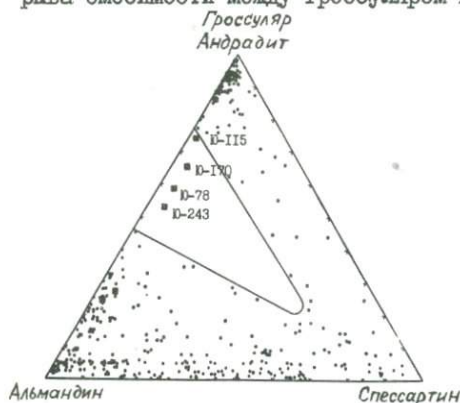


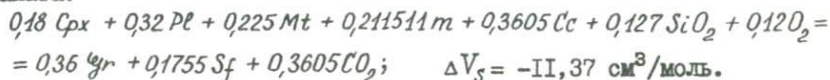
Рис. 1. Гранаты известково-силикатных пород на диаграмме Н. В. Соболева (1964)

гранаты были получены экспериментально при высоких давлениях [4]. Моноклинные пироксены обнаруживают аномальные оптические свойства: плеохроизм,  $n_g$  – коричневато-фиолетовая,  $n_p$  – зеленоватобуря;  $n_g = 1,749-1,737$ ;  $n_p = 1,723-1,700$ . Наиболее заметная особенность пироксенов – высокое содержание глинозема и низкое – кремнекислоты (см. табл. 3), что позволяет отнести их к фассаитам. При понижении степени метаморфизма амфиболы полностью вытесняют пироксены.

Они также характеризуются низкой кремнекислотностью, высокой железистостью и значительным количеством щелочей, особенно калия.

В известково-силикатных породах в шлифах хорошо видно, что гранат образуется на контакте пироксена и плагиоклаза (скаполита),

кальцита, при этом сфен окаймляет титаномagnetит. Природная реакция, рассчитанная с учетом химических составов минералов, показывает, что понижение химического потенциала углекислоты, а также окислительный характер флюида будут способствовать образованию граната:



Следует предположить привнос кремнекислоты, так как кварц в породах не встречен.

Таким образом, среди богатых кальцием пород необходимо различать продукты регионального полифазального метаморфизма и породы, обязанные своим происхождением воздействию гранитизации на основные и ультраосновные разности, ассоциирующиеся с мраморами, при этом возникают породы с фэссайтом и сильножелезистым амфиболом. Аналогичные образования описаны в докембрийских толщах о.Мадагаскар, где они тесно связаны с чарнокитами [6]. Следует отметить, что воластонитовые породы в Западном Прибайкалье также пространственно связаны с контактами гранитов или гранитизированных пород.

Гранаты и амфиболы основных пород обнаруживают хорошие зависимости железистости от показателей преломления. Для гранатов отмечается линейная зависимость содержания СаО от параметра решетки ( $a_0$ ). В целом для гранатов характерно возрастание железистости при повышении степени метаморфизма, причем минералы известково-силикатных пород более железисты в любой из зон (табл. 4). Амфиболы как гранатовых, так и безгранатовых амфиболитов фиксируют возрастание железистости при повышении степени метаморфизма, что соответствует выводам А.А.Маракушева [1] об устойчивости в гранулитовой фации наиболее железистых амфиболов. Заметим, что для известково-силикатных пород намечается обратная связь.

Анализ диаграммы железистости сосуществующих гранатов и амфиболов показывает, что при повышении степени метаморфизма железистость граната, сосуществующего с амфиболом постоянного состава, уменьшается (рис. 2). В зоне I в парагенезисе с гранатом и амфиболом обычны пироксены. При переходе к зоне II исчезает гиперстен, происходит перераспределение железа и магния в минералах: гранат и пироксен становятся более железистыми, а магнизиальность амфибола возрастает. Подобная закономерность использована Л.Л.Перчуком для количественной оценки температуры по гранат-амфиболовому геотермометру, опыт применения которого в Прибайкалье свидетельст-

## Химические составы гранатов из богатых Са пород

Оксиды	Известково-силикатные породы					Гранатовые амфиболиты				
	Ю-243	Ю-57	Ю-87	Ю-115	Ю-242	Ю-130	Ю-170	Ю-161	Ю-287	Ю-312
I	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
$SiO_2$	39,94	39,44	38,65	40,70	39,60	39,18	39,52	39,12	37,76	38,96
$TiO_2$	0,48	0,35	1,48	-	0,18	-	0,30	0,13	0,20	0,21
$Al_2O_3$	19,70	12,01	19,86	17,80	19,93	19,61	21,06	18,15	22,59	21,06
$Fe_2O_3$	2,27	13,12	6,36	5,82	0,37	2,81	1,19	3,30	0,40	0,53
$FeO$	20,63	1,89	10,62	10,06	26,17	26,97	14,40	23,61	24,13	23,56
$MnO$	2,18	0,80	1,56	1,34	1,59	1,09	1,58	1,17	1,94	0,86
$MgO$	0,09	0,82	0,55	0,24	3,22	3,92	0,86	1,36	5,44	6,03
$CaO$	14,17	30,46	20,36	23,28	8,50	5,27	21,02	11,92	6,58	7,57
$Na_2O$	0,14	0,15	-	-	0,27	0,24	0,24	0,24	0,14	0,21
$K_2O$	0,06	0,18	-	-	-	0,09	0,06	0,06	0,06	0,12
$H_2O^-$	0,04	0,02	-	0,28	0,16	0,10	0,08	-	-	-
Сумма	99,90	99,24	99,44	99,52	99,99	100,28	100,31	99,06	99,24	99,11

8

## Кристаллохимические формулы

$Si$	3,03	3,12	2,98	3,16	3,11	3,10	3,04	3,15	2,95	3,02
$Al$	1,76	1,12	1,81	1,63	1,85	1,83	1,92	1,71	2,08	1,96
$Ti$	0,03	0,02	0,09	-	0,01	-	0,02	0,01	0,01	0,01
$Fe^{2+}$	1,31	0,12	0,68	0,65	1,72	1,78	0,93	1,57	1,57	1,54

Продолжение табл. 2

I	2	3	4	5	6	7	8	9	10	II
<i>Fe<sup>3+</sup></i>	0,13	0,78	0,37	0,34	0,03	0,17	0,07	0,20	0,03	0,03
<i>Mn</i>	0,14	0,05	0,11	0,09	0,11	0,08	0,12	0,08	0,12	0,06
<i>Mg</i>	0,01	0,09	0,07	0,03	0,38	0,46	0,10	0,16	0,64	0,70
<i>Ca</i>	1,61	2,58	1,68	1,94	0,72	0,46	1,73	1,02	0,55	0,63
<i>Na</i>	0,02	0,02	-	-	0,04	0,03	0,04	0,03	0,02	0,03
<i>K</i>	0,01	0,02	-	-	-	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
Компонентный состав										
<i>Py</i>	0,3	3,6	2,6	1,1	13,0	16,5	3,6	5,6	22,0	23,6
<i>Spess</i>	4,7	1,7	4,0	3,3	3,7	3,0	3,8	3,0	4,0	2,0
<i>Alm</i>	42,6	4,2	31,6	24,0	58,7	64,0	32,3	55,4	55,0	52,0
<i>Andr</i>	5,8	41,4	10,0	18,8	1,4	9,0	3,6	10,6	-	1,0
<i>Gross</i>	46,6	49,4	51,8	52,8	23,2	7,5	56,7	25,0	10,0	21,4
	I	I	3	4	I	I	I	I	I	2

Примечание. Аналитики: 1 - Е.Н.Костылева, 2 - А.К.Армарчук, 3 - Г.В.Бондарева, 4 - Л.В.Комарова, ИЗК СО АН СССР.

## Химические составы пироксенов и амфиболов богатых Са пород

Окислы	Известково-силикатные породы				А м ф и б о л и т н ы									
	Ю-78	Ю-223	Ю-115	Ю-15	Ю-130	Ю-170	Ю-161	Ю-23	Ю-28	Ю-125	Ю-132	Ю-76	Ю-99/1	Ю-12
$SiO_2$	45,30	48,21	36,06	36,22	40,50	42,45	40,50	45,82	44,30	38,20	41,70	47,41	43,90	43,64
$TiO_2$	0,61	1,23	1,35	2,29	2,55	1,22	1,74	1,97	1,56	5,45	3,17	0,26	1,64	1,47
$Al_2O_3$	6,82	7,47	12,50	16,00	11,80	13,70	15,90	13,52	13,82	12,55	10,95	9,72	10,65	11,55
$Fe_2O_3$	4,82	2,50	6,05	6,27	6,13	4,68	4,03	1,02	1,00	5,06	6,65	4,90	3,78	4,91
$FeO$	14,15	8,33	23,65	20,73	11,04	14,87	11,67	15,68	15,92	13,66	12,28	7,94	8,08	7,00
$MnO$	0,28	0,30	0,08	0,34	0,16	0,14	0,15	0,25	0,26	0,28	0,26	0,37	0,24	0,25
$MgO$	3,71	10,21	3,80	2,13	6,80	10,00	11,20	8,90	9,40	6,39	11,00	15,19	17,12	16,74
$CaO$	22,14	20,47	9,81	11,29	16,51	9,59	10,38	8,36	10,03	12,51	10,38	11,12	10,30	10,69
$Na_2O$	0,81	0,88	2,20	2,37	0,56	1,97	2,33	1,94	1,56	2,57	1,53	1,43	1,06	0,93
$K_2O$	0,36	0,30	1,40	1,14	1,05	0,27	0,16	0,25	0,22	1,02	0,10	0,18	0,10	-
$H_2O^-$	-	0,15	0,06	0,38	0,12	0,14	0,22	0,07	-	-	0,34	0,48	-	-
$H_2O^+$	0,60	0,14	2,77	0,92	2,22	1,75	2,38	2,75	2,56	2,71	1,98	0,50	2,48	2,37
$F$	0,10	-	-	0,06	-	-	-	-	-	0,20	-	0,13	-	-
$Cl$	-	-	-	0,02	-	-	-	-	-	0,02	-	0,02	-	-
Сумма	100,10	100,19	99,73	100,14	99,44	100,78	100,66	100,53	100,68	100,62	100,34	99,65	99,35	99,55
	1	2	5	3	5	5	5	6	6	4	5	3	3	3

Примечание. Аналитики: 1 - Е.Я.Бондарева, М.П.Юкина, 2 - А.М.Округина, 3 - А.К.Армарчук, 4 - Е.Н.Костылева, МГУ; 5 - Л.В.Комарова, 6 - Г.В.Бондарева, ИЗК СО АН СССР.

Продолжение табл. 3

## Кристаллохимические формулы минералов

Обр.	Ю-78	Ю-223	Ю-115	Ю-15	Ю-130	Ю-170	Ю-161	Ю-23	Ю-28	Ю-125	Ю-132	Ю-76	Ю-99/1	Ю-12
<i>Si</i>	1,79	1,81	6,18	5,74	6,62	6,12	5,84	6,55	6,41	6,07	6,21	6,69	6,13	6,10
<i>Al<sup>IV</sup></i>	0,21	0,19	1,82	2,26	1,38	1,88	2,16	1,45	1,59	1,93	1,79	1,31	1,76	1,90
<i>Al<sup>VI</sup></i>	0,11	0,14	0,71	0,74	0,90	0,44	0,55	0,81	0,76	0,32	0,09	0,30	-	-
<i>Ti</i>	0,02	0,03	0,17	0,28	0,31	0,13	0,19	0,21	0,17	0,65	0,35	0,04	0,17	0,16
<i>Fe<sup>3+</sup></i>	0,47	0,26	2,36	2,74	1,38	1,78	1,41	1,95	1,92	1,84	1,50	0,93	0,95	0,81
<i>Mn</i>	0,01	0,01	0,01	0,05	0,04	0,04	0,02	0,03	0,03	0,04	0,03	0,04	0,03	0,03
<i>Fe<sup>2+</sup></i>	0,14	0,07	0,78	0,74	0,75	0,50	0,43	0,10	0,10	0,46	0,72	0,53	0,40	0,52
<i>Mg</i>	0,22	0,57	0,97	0,51	1,66	2,15	2,40	1,90	2,02	1,52	2,41	3,20	3,56	3,48
<i>Ca</i>	0,95	0,82	1,80	1,93	2,99	1,48	1,60	1,29	1,57	2,12	1,63	1,68	1,54	1,60
<i>Na</i>	0,06	0,18	0,72	0,74	0,18	0,55	0,64	0,53	0,45	0,78	0,42	0,74	0,28	0,25
<i>K</i>	0,02	0,01	0,31	0,23	0,22	0,05	0,04	0,05	0,04	0,21	0,02	0,23	0,02	-
<i>F</i>	0,01	-	-	0,03	-	-	-	-	-	0,10	-	0,07	-	-

Некоторые свойства и парагенезисы анализированных  
минералов

Обр.	Амфибол, пироксен			Гранат			Парагенезис
	$n_g$	$n_p$	$F$	$n$	$\alpha_o, \overset{\circ}{A}$	$F$	
Зона I							
Ю-125	I, 706	I, 690	0,615	-	-	-	<i>Amf + Pl</i>
Ю-242	I, 703	I, 688	0,670	I, 774	II, 615	0,83	<i>Cpx + Amf + Gr + Pl + Q</i>
Ю-223	I, 737	I, 700	0,369	-	-	-	<i>Cpx + Pl + Sc</i>
Ю-243	I, 746	I, 719	-	I, 797	II, 685	0,99	<i>Cpx + Gr + Pl</i>
Ю-78	I, 749	I, 723	0,741	I, 780	II, 780	0,94	<i>Cpx + Gr + Pl + Sc</i>
Ю-312	I, 678	I, 653	0,540	I, 782	-	0,69	<i>Cpx + Gr + Hup + Amf</i>
<i>Cpx</i>	I, 729	I, 702	0,500	-	-	-	<i>Pl + Q</i>
Зона II							
Ю-132	I, 682	I, 663	0,481	-	-	-	<i>Amf + Pl</i>
Ю-130	I, 685	I, 664	0,560	I, 787	II, 560	0,815	<i>Cpx + Amf + Gr + Pl</i>
Ю-115	I, 715	I, 700	0,764	I, 785	II, 780	0,97	<i>Cpx + Amf + Gr + Pl + Sc</i>
Ю-287	I, 668	I, 648	0,485	I, 764	II, 590	0,72	<i>Cpx + Amf + Gr + Pl</i>
<i>Cpx</i>	I, 735	I, 712	0,600	-	-	-	<i>Cpx + Amf + Gr + Pl</i>
Ю-28	I, 672	I, 659	0,500	I, 779	-	0,91	<i>Cpx + Amf + Gr + Pl</i>
<i>Cpx</i>	I, 715	I, 685	0,300	-	-	-	
Ю-23	I, 682	I, 666	9,525	I, 780	-	0,92	<i>Cpx + Amf + Gr + Pl</i>
<i>Cpx</i>	I, 745	I, 715	0,800	-	-	-	
Зона III							
Ю-170	I, 680	I, 662	0,520	I, 778	II, 736	0,91	<i>Amf + Gr + Pl</i>
Ю-161	I, 662	I, 643	0,433	I, 780	II, 660	0,905	<i>Amf + Gr + Pl</i>
Ю-15	I, 731	I, 706	0,875	I, 787	II, 835	0,98	<i>Amf + Gr + Pl + Ep</i>
Зона IV							
Ю-12	I, 666	I, 650	0,275	-	-	-	<i>Amf + Pl</i>
Ю-99/I	I, 667	I, 648	0,277	-	-	-	<i>Amf + Pl</i>
Ю-76	I, 673	I, 658	0,314	-	-	-	<i>Amf + Pl</i>
Ю-57	-	-	-	I, 809	II, 864	0,91	<i>Ep + Gr + Pl + Sc</i>

вует о занижении Т, особенно для пород зон III и IV, что связано, вероятно, с повышенной кальциевостью гранатов района.

Таким образом, анализ парагенезисов богатых кальцием пород показывает, что они наряду с парагенезисами глиноземистых разностей могут использоваться для выявления и изучения метаморфической зональности.

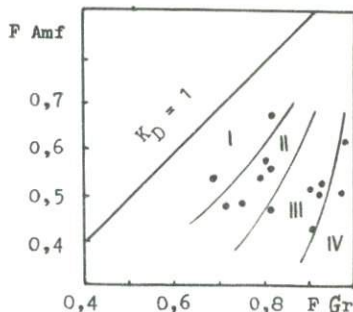


Рис. 2. Диаграмма сопряженной железистости гранатов и амфиболов

### Л и т е р а т у р а

1. М а р а к у ш е в А.А. Проблемы минеральных фаций метаморфических и метасоматических горных пород. М., "Наука", 1965.
2. П е р ч у к Л.Л. Равновесия породообразующих минералов. М., "Наука", 1970.
3. П е р ч у к Л.Л. Термодинамический режим глубинного петрогенезиса. М., "Наука", 1973.
4. H a r i y a Y., N a k a n o S. Experimental studi of the solid solution between the grossular-almandine series. - "J. Fac. Sci. Hokkaido Univ.", Ser. 15, 1972, N 1-2.
5. H o l d a w a y M.J. Thermal stability of Al-Fe epidote as a function of  $fO_2$  contents. - "Contr. Miner. and Petrol.", 1972, vol. 37, N 4.
6. M a j m u n d a r H.H. Fassaitte from Madagascar. - "Can. Miner.", 1971, vol. 10, N 5.
7. N i t s c h K.H. Stabilitätsbeziehungen von Preinit und Pumpelythaltigen Paragenesen. - "Contr. Miner. and Petrol.", 1970, vol. 30, N 3.

А. Р. Котельников

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ СКАПОЛИТ-ПЛАГИОКЛАЗОВОГО  
РАВНОВЕСИЯ ПРИ  $T = 500^{\circ}\text{C}$  И  $P_{fl} = 1000$  БАР

Парагенезис плагиоклаз - скаполит широко распространен в породах различного генезиса. Изучение составов сосуществующих плагиоклазов и скаполитов представляет значительный интерес для реконструкции термодинамических условий их образования.

Д. С. Коржинский [4] впервые исследовал соответствие составов плагиоклазов и скаполитов в метаморфических породах Восточной Сибири. А. А. Маракушев [6] и В. А. Жариков [2] показали наличие экстремальных соотношений плагиоклаза и скаполита в зависимости от изменения различных интенсивных параметров -  $T$ ,  $P$ ,  $\mu_{\text{CO}_2}$ ,  $\mu_{\text{Cl}}$ .

Реакцию между скаполитом и плагиоклазом можно записать так [2, 15]:



Как показано в работе [5], растворимость  $\text{CaCO}_3$  в гидротермальных условиях пропорциональна мольной доле  $\text{CO}_2$  ( $X_{\text{CO}_2}^{\text{ж}}$ ) во флюиде. Поэтому с увеличением  $X_{\text{CO}_2}^{\text{ж}}$  следует ожидать смещения реакции (I) в сторону более основного скаполита, а с увеличением концентрации  $\text{NaCl}$  - в сторону более основного плагиоклаза.

Экспериментальных работ по изучению равновесия скаполит-плагиоклаз в гидротермальных условиях не проводилось.

В работе [12] указывается на неустойчивость скаполита в гидротермальных условиях. В то же время синтез крайних членов ряда маршалит - мейонит был осуществлен [1]. Мейонит был синтезирован при давлении  $\text{CO}_2$  112 бар в системе  $\text{CaCO}_3 - \text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{NaAlSiO}_4 - \text{NaAlSi}_3\text{O}_8$  [13]. Маршалит получен при  $T = 700-850^{\circ}\text{C}$  из раствора стехиометричной смеси окислов в расплаве  $\text{NaCl}$  [14].

Для определения области устойчивости скаполита в гидротермальных условиях при  $T = 500, 700^{\circ}\text{C}$  и  $P_{\text{общ}} = P_{fl} = 1000$  бар

была проведена серия опытов, в которых варьировали значения  $X_{CO_2}^{fl}$  и  $\alpha_{NaCl}$ . Величины  $X_{CO_2}^{fl}$  задавались необходимой навеской щавелевой кислоты, при нагревании диссоциирующей по схеме



Расчет состава равновесного флюида, выполненный совместно с И.В. Лаврентьевой, показал, что при данных  $T$ ,  $P$ ,  $f_{O_2}$  (задаваемой буфером  $NNO$ ) флюид состоит в основном из  $CO_2$  и  $H_2O$  ( $X_{CO_2}^{fl} + X_{H_2O}^{fl} + X_{H_2}^{fl} = 0,003$ ). Расчет проводился с использованием модели идеальной смеси реальных газов. Термодинамические данные для расчета взяты из работ [7, II]. Исходными материалами были скаполиты из скарнового месторождения Хову-Аксы (Тува) и месторождения Питкяранта (Сев. Карелия). Химические анализы скаполитов приведены в табл. I.

Т а б л и ц а I

Химические анализы исходных скаполитов

№ обр.	$SiO_2$	$Al_2O_3$	$Fe_2O_3$	$CaO$	$Na_2O$	$K_2O$	$Cl^-$	$CO_3^{2-}$	$\Sigma$
К-9	45,38	26,49	0,07	18,41	2,80	0,21	0,57	5,85	99,8
К-II	60,22	20,82	0,79	5,50	7,11	1,43	3,43	0,72	100,0

Скаполиты относятся к ряду мейонит  $CaAl_2Si_2O_8 \cdot 0,33CaCO_3$  - марриалит  $NaAlSi_3O_8 \cdot 0,33NaCl$ , т.е. изоморфизм в анионной части осуществляется замещением  $NaCl$  на  $CaCO_3$ . В образце К-9 при изучении ИК-спектров поглощения обнаружена группа  $SO_4^{2-}$ , но количественный анализ на серу, выполненный на микроанализаторе «Самевакс», показал содержание ее не выше фоновых ( $\leq 0,1\%$ ). В качестве исходных образцов плаггиоклазов использовались гомогенные стекла различных составов:  $An_0$ ,  $An_{24}$ ,  $An_{40}$ ,  $An_{46}$ ,  $An_{80}$ , полученные сплавлением природных альбита и анортита в различных весовых соотношениях при  $T = 1800^\circ C$ .

Методика постановки опытов была следующей: в платиновую ампулу помещали навеску кальцита (взятого в избытке), скаполита (или плаггиоклазового стекла), добавляли рассчитанное количество щавелевой кислоты, заливали раствор, затем ампулу взвешивали. После заварки ампулу взвешивали вторично. Потери веса при заварке не превышали  $0,1\%$ . Ампулу помещали в реактор гидротермальной установки с внешним нагревом и выдерживали в течение 90-600 ч. После окончания опыта реактор охлаждали со скоростью  $\sim 100^\circ/\text{мин}$ . Ампулу взвешивали и вскрывали. В некоторых опытах контролировался состав флюида: после закалки ампулу взвешивали, затем замораживали и

и вскрывали в жидком азоте. Постепенно, разогреваясь до комнатной температуры, ампула теряла  $CO_2$ , вес которого определяли вторичным взвешиванием. Просушкой до  $150^\circ C$  в течение 3–4 ч ампулу доводили до постоянного веса. По разности весов до и после просушки определяли количество  $H_2O$  во флюиде. Продукты опытов диагностировались оптическим методом и рентгенофазовым анализом. Для некоторых образцов были сняты ИК-спектры поглощения. Результаты опытов представлены в табл. 2 и на рис. 1.

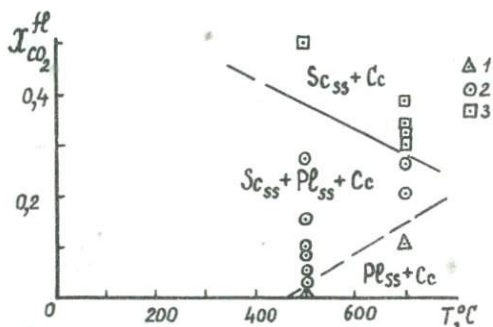


Рис. 1. Устойчивость скаполита в гидротермальных условиях при  $T = 500, 700^\circ C$  и  $P_{fl} = 1000$  бар в зависимости от  $X_{CO_2}^{fl}$  (предварительная диаграмма):

1 – разложение скаполита; 2 – существование ассоциации  $Sc_{ss} + Pl_{ss} + Cc$ ; 3 – синтез скаполита из плагиоклазового стекла

При  $T = 500^\circ C$  ассоциация  $Sc_{ss} + Pl_{ss} + Cc$  устойчива при  $X_{CO_2}^{fl} = 0,2 \div 0,3$ . При значениях  $X_{CO_2}^{fl} = 0,006$ , определяемой растворимостью кальцита (опыты 39, 45), скаполит становится неустойчивым и распадается на плагиоклаз и кальцит +  $NaCl^{fl}$ . При более высокой мольной доле  $CO_2$  ( $X_{CO_2}^{fl} = 0,5$ ) наблюдался синтез скаполита из плагиоклазового стекла (состава  $An_{46}$ ) за 536 ч. Следует отметить, что синтез маршалита в виде отдельных кристаллов (прямое погасание, одноосный, оптически отрицательный,  $(Ng + Np) / 2 = 1,54$ ) был осуществлен из альбитового стекла в 5M растворе  $NaCl^{fl}$  при  $X_{CO_2}^{fl} = 0$ .

При  $T = 700^\circ C$  область совместного существования плагиоклаза и скаполита становится меньше, чем при  $500^\circ C$  (значения  $X_{CO_2}^{fl} = 0,2 \div 0,27$ , см. рис. 1). Синтез скаполита идет значительно быстрее, кристаллы скаполита ( $Me_{50}$ ) размером до 0,05 мм получены из стекла

Результаты опытов по устойчивости скаполита  
в гидротермальных условиях

Но- мер опы- та	T°C	Задан- ный $X_{CO_2}^{fl}$	Исходные материа- лы	Кон- цен- тра- ция $NaCl$	Соотно- шение навеска- раствор	Время опы- та, ч	$X_{CO_2}^{fl}$ после опыта	Продукты
37	500	0,094	Me <sub>79</sub> +Cc	I M	I:3,3	240	-	$Sc_{ss} + Pl_{ss} + Cc$
38	500	0,043	Me <sub>79</sub> +Cc	I M	I:3,7	240	-	$Sc_{ss} + Pl_{ss} + Cc$
39	500	0,006	Me <sub>79</sub> +Cc	0,5M	I:6,5	240	-	$Pl_{ss} + Cc$
40	500	0,50	Me <sub>45</sub> +Cc	2 M	I:I,5	360	-	$Sc_{ss} + Cc$
4I	500	0,269	Me <sub>45</sub> +Cc	I,5M	I:2,6	360	-	$Sc_{ss} + Pl_{ss} + Cc$
42	500	0,149	Me <sub>45</sub> +Cc	I M	I:3,1	360	-	$Sc_{ss} + Pl_{ss} + Cc$
43	500	0,084	Me <sub>45</sub> +Cc	I M	I:4,4	360	-	$Sc_{ss} + Pl_{ss} + Cc$
44	500	0,041	Me <sub>45</sub> +Cc	0,5M	I:4,5	360	-	$Sc_{ss} + Pl_{ss} + Cc$
45	500	0,006	Me <sub>45</sub> +Cc	0,5M	I:4	360	-	$Pl_{ss} + Cc$
46	500	0,022	Me <sub>45</sub> +Cc	I M	I:3,6	536	-	$Sc_{ss} + Pl_{ss} + Cc$
47	500	0,022	Me <sub>79</sub> +Cc	I M	I:3,5	456	-	$Sc_{ss} + Pl_{ss} + Cc$
48	500	0,00	AN <sub>0</sub>	5 M	I:5	360	-	$Sc_{ss} + Pl_{ss} + NaCl$
5I	500	0,50	AN <sub>46</sub> +Cc	2 M	I:2	536	-	$Sc_{ss} + Cc$
III	700	0,2	Me <sub>79</sub> +Cc	0,5M	I:0,6	98	-	$Sc_{ss} + Pl_{ss} + Cc$
II2	700	0,1	Me <sub>79</sub> +Cc	0,5M	I:0,5	98	-	$Pl_{ss} + Cc$
II3	700	0,3	Me <sub>79</sub> +Cc	0,5M	I:0,5	240	-	$Sc_{ss} + Cc$
I24	700	0,3	Me <sub>79</sub> +AN <sub>46</sub>	0,5M	I:0,6	142	0,26	$Sc_{ss} + Pl_{ss} + Cc$
I45	700	0,3	Me <sub>79</sub> +AN <sub>24</sub>	0,5M	I:0,6	456	0,3	$Sc_{ss} + Cc$
I55	700	0,3	Me <sub>79</sub> +AN <sub>24</sub>	I M	I:0,3	384	0,38	$Sc_{ss} + Cc$
I57	700	0,3	Me <sub>79</sub> +AN <sub>46</sub>	I M	I:0,5	384	0,32	$Sc_{ss} + Cc$
I58	700	0,3	Me <sub>45</sub> +AN <sub>0</sub>	I M	I:0,6	384	0,33	$Sc_{ss} + Pl_{ss} + Cc$

$Al_{46}$  за 384 ч. ИК-спектры поглощения показали присутствие в синтетическом скаполите  $CO_3^{2-}$  и отсутствие  $SO_4^{2-}$  и  $OH^-$  групп.

Равновесие плагиоклаз - скаполит изучалось при  $T = 500^\circ C$ ,  $P_{fl} = 1000$  бар и  $X_{CO_2}^{fl} = 0,04$  методом совмещенных ампул (рис. 2) в I M растворе  $NaCl$  при избытке кальцита. Методика опытов не отличалась от вышеописанной. Следует отметить, что сохранение внутренней ампулы требует специального (не изобарического) ввода в режим опыта, с таким расчетом, чтобы перепад давления снаружи и внутри ампулы не превышал 50 бар. Несмотря на все предосторожности, примерно 50% ампул стравливали в ходе опыта (скорее всего при вводе в режим). Время достижения равновесия определялось специальной серией кинетических опытов (табл. 3). Для  $T = 500^\circ C$  это время составляет 330 ч. Как видно из рис. 3, после выдержки 330 ч коэффициент распределения  $K_D = \frac{X_{An}^{sc} \cdot X_{Me}^{pl}}{X_{Ab}^{pl} \cdot X_{Me}^{sc}}$  практически не менялся. Кроме того, исходные составы скаполита и плагиоклаза широко варьировали, так что равновесие достигалось с двух сторон. Продукты опыта проверялись на мономинеральность рентгенофазовым анализом и оптическим методом. В качестве закалочной фазы фиксировался кальцит. Составы минералов анализировались различными методами.

Т а б л и ц а 3

Результаты опытов по изучению кинетики равновесия  
плагиоклаз - скаполит

№ опыта	Исходные		Конечные		Соотношение навеска-раствор	Время опыта, ч	$X_{CO_2}^{fl}$ после опыта	$K_D$	$-\ln K_D$
	$X_{Me}^{sc}$	$X_{An}^{pl}$	$X_{Me}^{sc}$	$X_{An}^{pl}$					
53	0,79	0,46	0,64	0,32	1:3,3	72	не опр.	0,265	1,328
54	0,79	0,46	0,75	0,55	1:3,5	400	0,038	0,405	0,889
55	0,79	0,46	0,78	0,51	1:3,5	196	не опр.	0,291	1,238
90	0,79	0,4	0,73	0,52	1:4,2	312	0,040	0,401	0,914
91	0,79	0,4	0,74	0,41	1:4,2	96	не опр.	0,244	1,411
92	0,79	0,4	0,73	0,51	1:4,2	624	0,045	0,390	0,94
II4	0,79	0,46	0,77	0,58	1:3,5	296	0,040	0,413	0,884
II5	0,79	0,46	0,76	0,56	1:3,5	624	0,042	0,395	0,920

Из-за малых навесок ( $\sim 30$  мг) практически неприменимы методы анализа минералов на содержание кремния, алюминия, кальция. Достаточно точным может быть лишь метод определения содержания  $Na_2O$



Рис. 2. Совмещенные ампулы

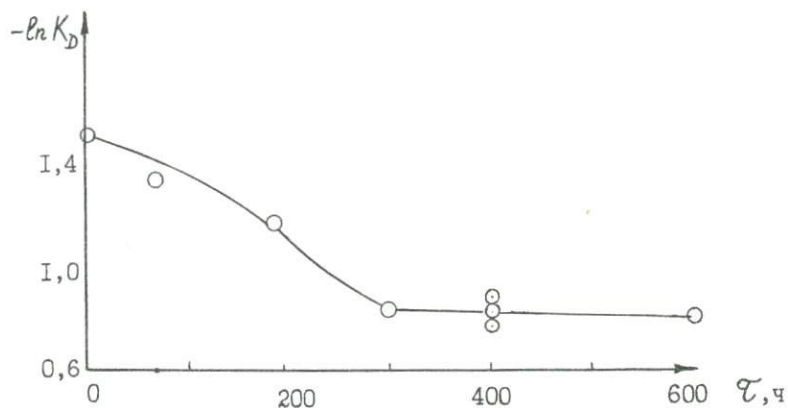


Рис. 3. Кинетическая кривая равновесия  
 плагноклаз - скаполит при  $T = 500^{\circ}\text{C}$   
 и  $P_{fe} = 1000$  бар

на пламенном фотометре, не требующем больших навесок ввиду своей высокой чувствительности. Для определения составов скаполитов и плагиоклазов были построены корреляционные кривые зависимости содержания мольных долей альбита и маршалита в плагиоклазе и скаполите от весовых количеств  $Na_2O$  в минерале. Эти зависимости аппроксимируются следующими полиномами:

$$x_{Ab}^{pe} = 0,00794 \alpha^3 - 0,176 \alpha^2 + 9,55 \alpha - 0,47133,$$

$$x_{Ma}^{pe} = -0,0477 \alpha^3 + 0,8773 \alpha^2 + 2,493 \alpha + 12,268,$$

где  $\alpha$  - вес.%  $Na_2O$  в минерале. С учетом погрешности анализа точность метода составляла  $\pm 3\%$  на доверительном уровне  $q = 0,005$ . Для определения составов минералов в основном применялся этот метод. Кроме того, для контроля составов скаполитов и плагиоклазов были использованы зависимость среднего коэффициента преломления  $(N_g + N_p)/2$  [I] - для скаполита и разница в углах отражений  $I\bar{3}I$ ,  $I\bar{3}I$ ,  $\bar{2}04$ ,  $400$ ,  $II\bar{3}$  на рентгеновских дифрактограммах - для плагиоклаза [3]. Последняя была проверена на наших данных (коэффициент корреляции  $r = 0,885$  при  $q = 0,05$ ). Часть образцов анализировалась на микроанализаторе "Самбах" (на содержание кремния и алюминия в минералах).

Изучение ИК-спектров, полученных после опыта скаполитов, показало наличие  $CO_3^{2-}$  и отсутствие  $SO_4^{2-}$  и  $OH^-$  групп. Результаты опытов представлены в табл. 4.

Т а б л и ц а 4

Результаты опытов по изучению равновесия плагиоклаз - скаполит

№ опыта	Исходные		Конечные		Соотношение навеска-раствор	Время опыта, ч	$x_{CO_2}^{pe}$ после опыта
	$x_{Me}^{sc}$	$x_{An}^{pe}$	$x_{Me}^{sc}$	$x_{An}^{pe}$			
49	0,79	0,46	0,82	0,67	1:3	450	0,045
50	0,79	0,46	0,77	0,60	1:3,7	450	0,040
54	0,79	0,46	0,75	0,55	1:3,5	450	0,038
76	0,45	0,46	0,73	0,57	1:2,9	480	не опр.
79	0,45	0,24	0,46	0,24	1:2,4	336	0,043
81	0,79	0,80	0,88	0,75	1:2,9	340	не опр.
84	0,45	0,0	0,12	0,01	1:2,4	436	не опр.
85	0,45	0,40	0,50	0,33	1:2,1	436	не опр.
90	0,79	0,40	0,73	0,52	1:4,2	312	0,040
92	0,79	0,40	0,73	0,51	1:4,2	624	0,045
II5	0,79	0,46	0,75	0,55	1:3,5	624	0,042
I34	0,45	0,0	0,45	0,27	1:2,6	720	0,041

Кривая равновесных составов плагиоклаза и скаполита представлена на рис. 4. Из рисунка видно, что распределение не идеальное.

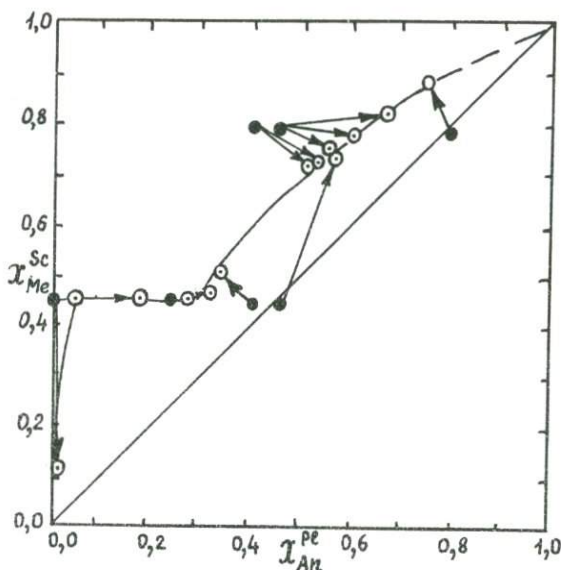


Рис. 4. Кривая равновесных составов плагиоклаза и скаполита при  $T = 500^{\circ}\text{C}$ ,  $P_{fl} = 1000$  бар и  $X_{CO_2}^{fl} = 0,04$

В области составов  $An_5 - An_{27}$  существует распад твердого раствора плагиоклаза, что хорошо согласуется с данными, полученными в работе [14]. Скаполит в условиях наших экспериментов всегда более основной, чем плагиоклаз. Наличие экстремума в области составов  $An_{80} - An_{100}$ , для которых нет экспериментальных точек, маловероятно (см. рис. 4).

Расчет функций смешения для твердого раствора скаполита

Существует ряд методов расчета термодинамических функций смешения твердых растворов, основанных на допущении модели идеальных, регулярных или субрегулярных растворов [8, 9, 10]. Для плагиоклазов и, скорее всего, для скаполита, эти модели малоприменимы. Если известна зависимость коэффициента активности одного из компонентов (А) бинарного раствора АВ от состава, можно рассчитать коэффициент активности другого компонента (В) по уравнению

Гиббса - Дюгема:

$$X_A \frac{\partial \ln a_A}{\partial X_A} + X_B \frac{\partial \ln a_B}{\partial X_B} = 0. \quad (2)$$

Для плагиоклазов зависимость  $\gamma_{Ab}^{pl}$  (коэффициента активности альбита в плагиоклазе) от состава получена обработкой экспериментальных данных по распределению  $Ab$  между равновесным плагиоклазом  $pl$  и полевым шпатом  $Fsp$ . Использовались экспериментальные данные из работ [16, 17]. Исходя из равенства химических потенциалов альбита в  $pl$  и  $Fsp$ , получаем

$$\gamma_{Ab}^{pl} = K_D' \cdot \gamma_{Ab}^{Fsp}. \quad (3)$$

где  $K_D' = X_{Ab}^{Fsp} / X_{Ab}^{pl}$ . Зависимость  $\gamma_{Ab}^{Fsp}$  от состава  $Fsp$  при разных температурах и давлении 1000 бар были взяты из работ [9] - для 500°C, [18] - для 600°C; для 650°C - экстраполяцией данных из работы [18]. Полученные результаты приведены в табл. 5.

Таблица 5

Зависимости коэффициентов активностей альбита и анортита от состава плагиоклазового твердого раствора для температур 500, 600, 650°C и  $P_{pl} = 1000$  бар

$X_{Ab}^{pl}$	$X_{An}^{pl}$	500°C		600°C		650°C	
		$\gamma_{Ab}^{pl}$	$\gamma_{An}^{pl}$	$\gamma_{Ab}^{pl}$	$\gamma_{An}^{pl}$	$\gamma_{Ab}^{pl}$	$\gamma_{An}^{pl}$
0,1	0,9	2,80	1,02	1,95	1,01	1,60	1,01
0,2	0,8	2,16	1,06	1,50	1,05	1,32	1,04
0,3	0,7	1,80	1,13	1,27	1,11	1,16	1,08
0,4	0,6	1,56	1,22	1,18	1,15	1,12	1,10
0,5	0,5	1,45	1,30	1,15	1,18	1,11	1,11
0,6	0,4	1,39	1,39	1,16	1,18	1,12	1,11
0,7	0,3	1,36	1,50	1,17	1,18	1,13	1,11
0,8	0,2	-	-	1,16	1,29	1,07	1,26
0,9	0,1	-	-	-	-	1,04	1,62

Интегрированием уравнения (2) можно рассчитать коэффициент активности анортита:

$$\gamma_{An}^{pl} = \exp \left[ \int_0^{X_{Ab}^{pl}} (\ln \gamma_{An}^{pl}) / (X_{An}^{pl})^2 dX_{Ab}^{pl} - (X_{Ab}^{pl} / X_{An}^{pl}) \ln \gamma_{Ab}^{pl} \right]. \quad (4)$$

Исходя из коэффициентов активности компонентов твердого раствора плагиоклаза рассчитаны избыточные и относительные интегральные энергии смешения (рис. 5):

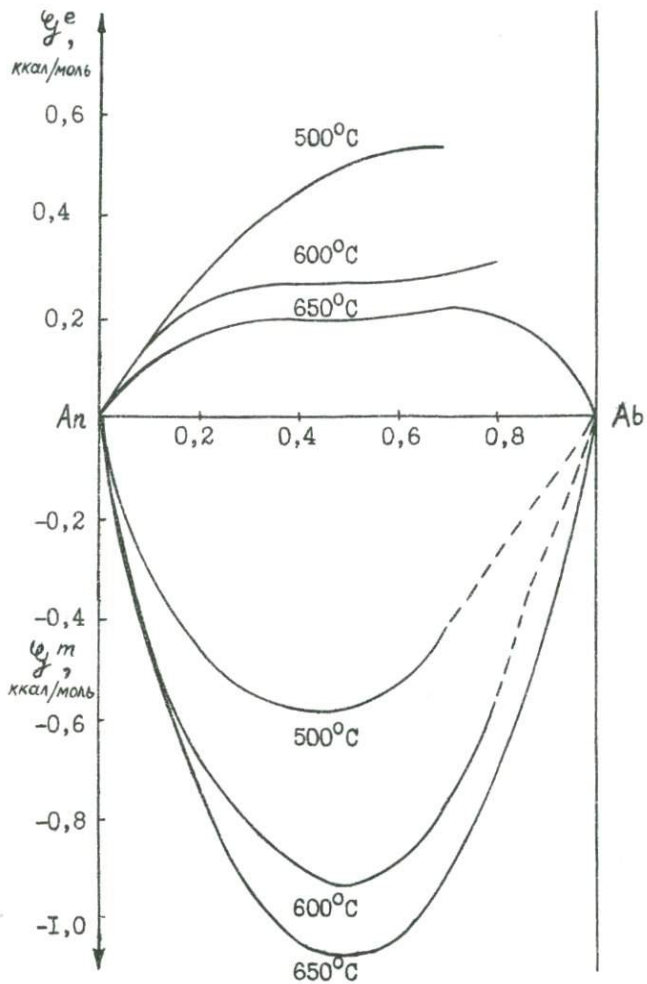
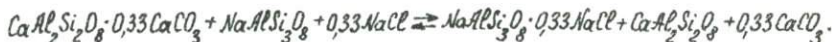


Рис. 5. Концентрационные зависимости функций смешения твердого раствора  $An-Ab$  для температур 500, 600 и 650°C,  $P_{fl} = 1000$  бар

$$g^e = RT (x_{Ab}^{pl} \ln \gamma_{Ab}^{pl} + x_{An}^{pl} \ln \gamma_{An}^{pl}), \quad (5)$$

$$g^m = RT (x_{Ab}^{pl} \ln \alpha_{Ab}^{pl} + x_{An}^{pl} \ln \alpha_{An}^{pl}). \quad (6)$$

Запишем снова реакцию между платноклазом и скаполитом (I):



Константа реакции равна

$$K_p = \frac{\alpha_{Ma}^{sc} \alpha_{An}^{pl} (\alpha_{NaCl})^{0,33}}{\alpha_{Me}^{sc} \alpha_{Ab}^{pl} (\alpha_{CaCO_3})^{0,33}}. \quad (7)$$

Принимая  $\alpha_{CaCO_3} = 1$ , получаем

$$K_p = K_D K_\gamma^{pl} \frac{\gamma_{Ma}^{sc}}{\gamma_{Me}^{sc}} (\alpha_{NaCl})^{0,33} = K' \frac{\gamma_{Ma}^{sc}}{\gamma_{Me}^{sc}} (\alpha_{NaCl})^{0,33}, \quad (8)$$

где  $K_D = \frac{x_{An}^{pl} x_{Ma}^{sc}}{x_{Ab}^{pl} x_{Me}^{sc}}$ ,  $K_\gamma^{pl} = \gamma_{An}^{pl} / \gamma_{Ab}^{pl}$ ,  $K' = K_D K_\gamma^{pl}$ .

Последовательно логарифмируя и дифференцируя, учитывая, что  $\alpha_{NaCl} = const$  (так как раствора много больше, чем минерала), получаем

$$-\frac{\partial \ln \gamma_{Me}^{sc}}{\partial X_{Me}^{sc}} + \frac{\partial \ln K'}{\partial X_{Me}^{sc}} + \frac{\partial \ln \gamma_{Ma}^{sc}}{\partial X_{Me}^{sc}} = 0. \quad (9)$$

Объединяя (9) и уравнение Гиббса - Дюгема (2) для скаполитового твердого раствора, имеем систему двух уравнений с двумя неизвестными:

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial \ln K'}{\partial X_{Me}^{sc}} + \frac{\partial \ln \gamma_{Ma}^{sc}}{\partial X_{Me}^{sc}} - \frac{\partial \ln \gamma_{Me}^{sc}}{\partial X_{Me}^{sc}} &= 0, \\ X_{Me}^{sc} \frac{\partial \ln \gamma_{Me}^{sc}}{\partial X_{Me}^{sc}} + X_{Ma}^{sc} \frac{\partial \ln \gamma_{Ma}^{sc}}{\partial X_{Me}^{sc}} &= 0. \end{aligned} \right\} \quad (10)$$

Проводим подстановку

$$X_{Me}^{sc} \frac{\partial \ln K'}{\partial X_{Me}^{sc}} + X_{Ma}^{sc} \frac{\partial \ln \gamma_{Ma}^{sc}}{\partial X_{Me}^{sc}} + X_{Me}^{sc} \frac{\partial \ln \gamma_{Ma}^{sc}}{\partial X_{Me}^{sc}} = 0, \quad (11)$$

так как  $X_{Ma}^{sc} + X_{Me}^{sc} = 1$ , из выражения (11) следует, что

$$\frac{\partial \ln \gamma_{Ma}^{sc}}{\partial X_{Me}^{sc}} = -X_{Me}^{sc} \frac{\partial \ln K'}{\partial X_{Me}^{sc}}. \quad (12)$$

Интегрируя по частям уравнение (12), получаем

$$\ln \gamma_{Ma}^{sc} = \int_0^{X_{Me}^{sc}} \ln K' dX_{Me}^{sc} - X_{Me}^{sc} \ln K'. \quad (13)$$

Зависимость  $\ln K'$  от состава (от  $X_{Me}^{sc}$ ) нам известна. Решая уравнение (13), находим значения  $\gamma_{Ma}^{sc}$ . По известным величинам  $\gamma_{Ma}^{sc}$

легко рассчитать аналогичным способом  $\gamma_{Me}^{Sc}$ . Для скаполитового твердого раствора по данным наших экспериментов были рассчитаны интегральные молярные свободные энергии (табл. 6, рис. 6), а также активности маршалита и мейонита в зависимости от состава твердого раствора (рис. 7). Твердый раствор скаполита характеризуется несколько меньшими отклонениями от идеальности, чем твердый раствор плаггиоклаза при  $T = 500^{\circ}\text{C}$  и  $P_{fl} = 1000$  бар.

Т а б л и ц а 6

Концентрационные зависимости функций смешения твердого раствора скаполита при  $T = 500^{\circ}\text{C}$ ,  $P_{fl} = 1000$  бар и  $X_{CO_2}^{fl} = 0,04$

$X_{Me}^{Sc}$	$\gamma_{M\alpha}^{Sc}$	$\gamma_{Me}^{Sc}$	$\alpha_{M\alpha}^{Sc}$	$\alpha_{Me}^{Sc}$	$\gamma_e^e$ , ккал/моль	$\gamma_m^m$ , ккал/моль
0,45	1,21	1,37	0,67	0,62	0,380	-0,679
0,5	1,28	1,28	0,64	0,64	0,379	-0,685
0,55	1,36	1,21	0,61	0,67	0,375	-0,683
0,6	1,45	1,16	0,58	0,70	0,367	-0,669
0,65	1,53	1,14	0,54	0,74	0,347	-0,636
0,7	1,62	1,10	0,49	0,77	0,319	-0,614
0,75	1,72	1,07	0,43	0,80	0,284	-0,578
0,8	1,86	1,04	0,37	0,83	0,245	-0,530
0,85	2,07	1,03	0,31	0,87	0,198	-0,450
0,9	2,22	1,01	0,22	0,91	0,138	-0,363
0,95	2,51	1,00	0,13	0,95	0,074	-0,234

#### Выводы

1. Изучена стабильность скаполита при  $T = 500, 700^{\circ}\text{C}$ ,  $P_{fl} = 1000$  бар,  $X_{CO_2}^{fl} = 0,006 \pm 0,5$ .
2. Экспериментально изучено равновесие плаггиоклаз - скаполит при  $T = 500^{\circ}\text{C}$ ,  $P_{fl} = 1000$  бар и  $X_{CO_2}^{fl} = 0,04$  в I M растворе NaCl.
3. При этих условиях скаполит более основной, чем сосуществующий с ним плаггиоклаз.
4. Рассчитаны значения интегральных свободных энергий смешения для плаггиоклазового твердого раствора в интервале температур  $500-650^{\circ}\text{C}$  при  $P_{fl} = 1000$  бар.
5. Вычислены концентрационные зависимости функций смешения твердого раствора скаполита (маршалит - мейонит) при  $T = 500^{\circ}\text{C}$  и  $P_{fl} = 1000$  бар.

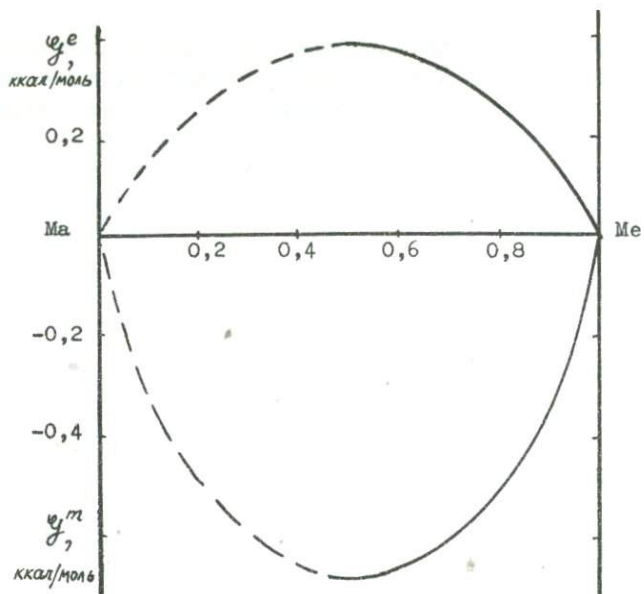


Рис. 6. Концентрационные зависимости функций смешения скаполитового твердого раствора при  $T = 500^{\circ}\text{C}$  и  $P_{fl} = 1000$  бар

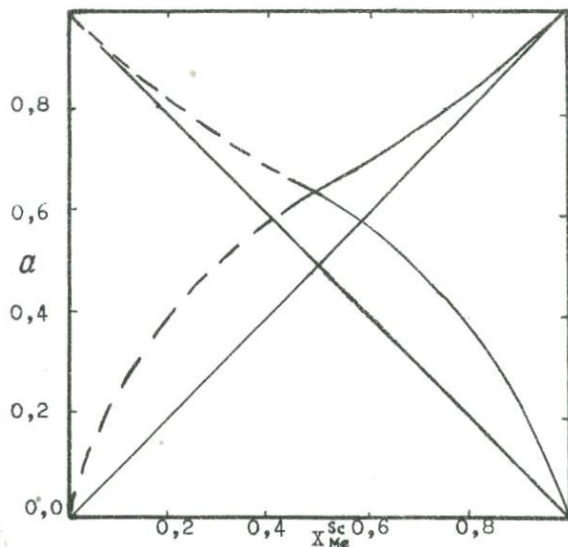


Рис. 7. Зависимость активностей мейонита и марьялита от состава скаполита при  $T = 500^{\circ}\text{C}$  и  $P_{fl} = 1000$  бар

Автор благодарен В.Н.Зырянову и Л.Л.Перчуку за постоянное внимание и помощь в работе.

### Л и т е р а т у р а

1. Д и р У.А., Хауи Р.А., Зусман Дж. Породообразующие минералы, т. 4. М., "Мир", 1966.
2. Ж а р и к о в В.А. Зависимость сосуществующих составов скаполита и плагиоклаза от глубинности. - "ДАН СССР", 1966, т.170, № 4.
3. Каменцев И.Е., Блумштейн Э.И. Рентгеновское определение состава и упорядоченности плагиоклазов. - В сб.: Кристаллохимия и структура минералов. Л., "Наука", 1975.
4. К о р ж и н с к и й Д.С. Закономерности ассоциации минералов в породах архея Восточной Сибири. - "Труды Ин-та геол. наук. Сер. петрогр.", 1945, вып. 61.
5. М а л и н и н С.Д. Экспериментальное исследование растворимости кальцита и виверита в гидротермальных условиях. - "Геохимия", 1963, № 7.
6. М а р а к у ш е в А.А. Проблема минеральных фаций метаморфических и метасоматических горных пород. М., "Наука", 1965.
7. М е л ь н и к Ю.П. Термодинамические константы для анализа образования железных руд. Киев, 1972.
8. П е р ч у к Л.Л. Равновесия породообразующих минералов. М., "Наука", 1970.
9. С а к с е н а С. Термодинамика твердых растворов породообразующих минералов. М., "Мир", 1975.
10. С р ы в а л ь я И.Т., Е с и н О.А. О системах со знакопеременными отклонениями от идеальности. - В сб.: Термодинамика и строение растворов. М., Изд-во АН СССР, 1959.
11. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Под ред. В.П.Глушко. М., 1962.
12. Ф а й ф У.С. и др. Метаморфические реакции и метаморфические фации. М., ИЛ, 1962.
13. E i t e l W. Synthese d. Skapolithe auf grund d. Beobachtungen über ihre Vorkommnisse. - "Tscherm. Miner. Petrogr. Mitt.", 1925, Bd 38.
14. E u g s t e r H.P., P r o s t k a H.J. Synthetic scapolites. - "Bul. Geol. Soc. Amer.", 1960, vol. 71, p. 1858.

15. H a u g h t o n D.R. Plagioclase-scapolite equilibrium. - "Can. Miner.", 1971, vol. 10, p. 854-870.

16. I i y a m a J.T. Contribution a l'etude des équilibres sub-solidus du système ternaire orthoclase-albite-anortite à l'aide des réactions d'échange d'ions Na-K au contact d'une solution hydrothermal. - "Bul. Soc. Franc. Mineral. Crist.", 1966, vol. 89, N 4, p. 442-454.

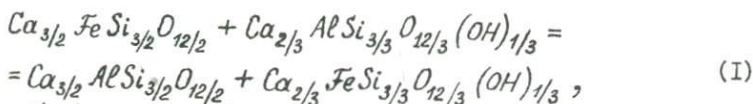
17. S e c k H.A. Koexistierende Alkalifeldspäte und Plagioklasse im System  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ - $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ - $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ - $\text{H}_2\text{O}$  bei Temperaturen von  $650^\circ\text{C}$  bis  $900^\circ\text{C}$ . - "Neues Jb. Miner. Abh.", 1971, Bd 115, N 3, p. 315-345.

18. Z y r i a n o v V.N., P e r c h u k L.L., P o d l e s - s k i i K.K. Nepheline-Alkali Feldspar Equilibria: I. Experimental Data and Thermodynamic Calculations. - "J. Petrol.", 1978, vol. 19, N 1, p. 1-44.

Л.Я. Аранович

НЕКОТОРЫЕ РАВНОВЕСИЯ МИНЕРАЛОВ ПЕРЕМЕННОГО СОСТАВА  
В СКАРНАХ

Эпидот - гранат. Распределение  $Al$  и  $Fe^{3+}$  между эпидотом и кальциевым гранатом описывается обменной реакцией



т.е.  $1/2 \text{ Andr} + 1/3 \text{ Czo} = 1/2 \text{ Gros} + 1/3 \text{ Ps}$ ,

$$\ln K_D^{(1)} = \frac{X_{Fe}^{Ep} (1 - X_{Fe}^{Gr})}{(1 - X_{Fe}^{Ep}) X_{Fe}^{Gr}} = - \Delta G_j^{(1)} / RT. \quad (2)$$

В уравнении (2)  $K_D^{(1)}$  - коэффициент распределения;

$$X_{Fe} = \frac{Fe^{3+}}{Fe^{3+} + Al} \quad - \text{мольная доля железа в минералах};$$

$\Delta G_j^{(1)}$  - изобарно-изотермический эффект реакции (I):

$$\Delta G_j^{(1)} = \Delta G_j^0 + \Delta G_j^e, \quad (3)$$

где  $\Delta G_j^0$  и  $\Delta G_j^e$  - соответственно изменение стандартной и избыточной молярной свободной энергии Гиббса реакции (I). Как показано

в работах [3, 23], твердый раствор граната близок к идеальному, а твердый раствор эпидота существенно отклоняется от идеальности:

$$\Delta G_i^e = G_{iPs}^e - G_{iCzo}^e, \quad (4)$$

где  $G_i^e$  — избыточная парциальная молярная свободная энергия Гиббса соответственно пистацитового и клиноцоизитового миналов твердого раствора эпидота.

На диаграмме фазового соответствия (рис. 1) показаны изотермы распределения  $Al$  и  $Fe^{3+}$  между эпидотом и гранатом, выведенные из экспериментальных данных по обменным равновесиям эпидот — водный раствор и гранат — водный раствор [1, 3]. На диаграмме видно, что изменение температуры значительно влияет на железистость сосуществующих эпидота и граната, что позволяет использовать эту минеральную пару в качестве эффективного геотермометра.

В табл. 1 приведены данные по железистости сосуществующих эпидота и граната и температуре образования эпидот-гранатовых ассоциаций для 20 образцов из различных скарновых месторождений. В соответствии с этими данными достаточно четко выделяются два типа парагенезисов:

1. Собственно скарновые, высокотемпературные (температура образования 600–450°C) ассоциации  $Ep + Gr_{Al} \pm Pl, Px, Cc$ .

2. Низкотемпературные ( $t_{обp} = 450-320^\circ C$ ) ассоциации гистерогенного разложения скарнов  $Ep + Gr_{Fe} \pm Px, Qz, Cc, Mt$ .

Следует отметить, что состав эпидота в обоих типах ассоциаций весьма постоянный,  $X_{Fe}^{Ep} = 0,2-0,3$ , тогда как железистость сосуществующего граната варьирует в широких пределах.

В некоторых случаях (табл. 1, № 3, 17) температура образования ассоциации, оцененная с помощью эпидот-гранатового геотермометра, оказывается несколько завышенной. Это может быть связано с тем, что ассоциации второго типа иногда развиваются непосредственно по собственно скарновым гранатам. Так, В.А. Жариковым и Д.К. Власовой [9] на месторождении Майхура описано замещение скарнового граната с  $X_{Fe}^{Gr} = 0,08-0,25$  ассоциацией  $Gr(0,55-0,75) + Ep(0,2-0,4) + Pl \pm Bi, Qz$  (в скобках указана железистость минералов). К. Дж. Брок [20] при изучении скарнового месторождения Гарнет-Хилл в Калифорнии указывает на избирательное замещение зональных гранатов эпидотом, кальцитом и кварцем, причем эта ассоциация развивается по более светлым, богатым глиноземом зонам, с сохранением железистого граната. Аналогичные взаимоотношения минералов обнаружены нами в скарнах

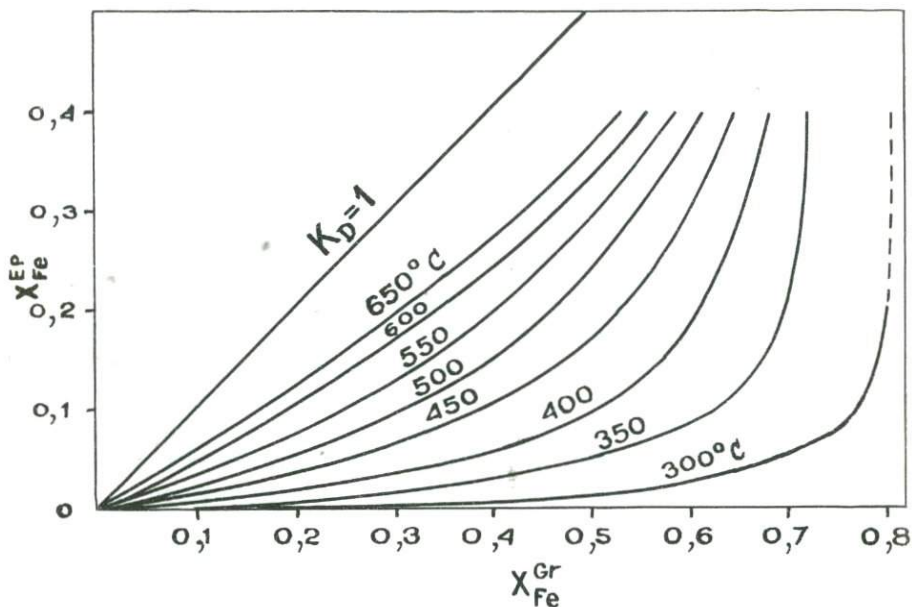


Рис. 1. Диаграмма фазового соответствия  
в системе эпидот - гранат

Тырнаузского молибден-вольфрамового месторождения на Сев. Кавказе [6]. В подобных случаях для определения температуры образования ассоциации по диаграмме (см. рис. 1) необходимо использовать состав равновесного (позднего) граната, иначе результат окажется завышенным (поскольку собственно скарновый гранат более глиноземистый).

Рассмотрим теперь "смещенные", по Л.Л.Перчуку [15], равновесия эпидота и граната. Для их количественного расчета помимо зависимости  $\ln K_D^{(t)}(t, x)$  необходимо иметь значения изобарно-изотермических потенциалов образования из элементов фаз, участвующих в реакциях. Эти величины были получены с помощью термодинамической обработки экспериментальных данных по фазовым равновесиям Са-минералов при высоких  $T$  и  $P$  [11, 19, 22, 25, 26] (табл. 2).

На диаграмме  $T-MO_2$  (рис. 2) показаны линии постоянного состава эпидота в ассоциациях  $Ep + Gr + Cc \pm Mt$  и  $Ep + Gr + Px \pm Mt$ ,

Эпидот-гранатовые парагенезисы скарнов  
и температура их образования

№ пп.	$X_{Fe}^{Ep}$	$X_{Fe}^{Gr}$	Парагенезис	Месторождение	T <sup>o</sup> C	Источник
I	0,25	0,37	+ P <sub>x</sub>	Тырныауз	600	[2]
2	0,23	0,39	+ P <sub>x</sub>	"	560	"
3	0,22	0,31	+ P <sub>x</sub>	"	630	"
4	0,24	0,53	+ P <sub>x</sub> , Cc	"	460	"
5	0,23	0,37	+ Pl	"	580	"
6	0,24	0,38	+ Pl, Cc	"	570	"
7	0,20	0,44	эпидотиз. скарн	"	450	"
8	0,15	0,37	+ P <sub>x</sub> , Mt	Шагиркуль	510	[4]
9	0,23	0,50	+ P <sub>x</sub> , Mt	Магнитогорское	500	[15]
10	0,23	0,79	+ Qz, Cc	гора Благодать	310	"
II	0,26	0,44	+ Mt	Дашкесан	540	[2]
12	0,26	0,59	-	"	420	"
13	0,27	0,61	+ Mt	Турьинское	410	"
14	0,33	0,63	+ Cc, Qz	Тырныауз	400	"
15	0,25	0,59	+ Amf	Лянгар	420	"
16	0,30	0,49	+ Cc, Qz, Amf	Невада	550	[20]
17	0,22	0,25	+ P <sub>x</sub>	Тырныауз	650	[2]
18	0,46	0,69	+ P <sub>x</sub> , Amf	Кривой Рог	?	[13]
19	0,30	0,65	+ Amf, Pl, Qz	Майхура	330	[9]
20	0,28	0,58	+ Pl, Cc	Шеелор	460	[27]

рассчитанные по методике, подробно описанной в работе [18]. По железистости сосуществующих эпидота и граната в этих ассоциациях можно определять одновременно значения температуры и химического потенциала кислорода при образовании скарнов. Например, на Тырныаузском месторождении описана [6] ассоциация  $Ep (Q22) + Gr (Q43) + P_x \pm Mt$ , которой по диаграмме (рис. 2) соответствуют следующие значения интенсивных параметров:  $T = 540^{\circ}C$ ,  $M_{O_2} = -74$  ккал.

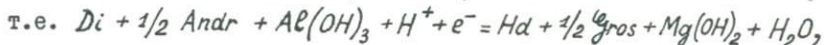
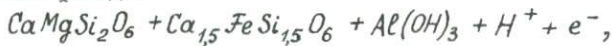
При пользовании диаграммой (рис. 2) следует иметь в виду, что она рассчитана для условий  $P_s = P_{fO_2} = P_{H_2O} + P_{CO_2} = 1000$  бар,  $P_{CO_2} = 100$  бар, что отвечает умеренной глубине образования скарнов.

Т а б л и ц а 2

Отрицательные значения свободной энергии Гиббса образования из элементов ( $-\Delta G_{f,T}^{\circ}$ ) (ккал/моль)grossуляра, андрадита, геденбергита, клиноцоизита (цоизита) и пистацита, рассчитанные по экспериментальным данным

T°C	T°K	Gros	Andr	Ha	Czo	Ps
427	700	1383,0	1189,6	588,5	1424,3	1131,7
477	750	1368,9	1176,0	581,8	1408,7	1117,4
500	733	1362,3	1169,7	578,7	1401,4	1110,8
527	800	1354,4	1162,3	575,2	1392,8	1103,0
580	853	1339,2	1147,9	568,2	1375,9	1087,8
627	900	1325,9	1135,0	562,0	1361,3	1074,4
677	950	1311,2	1121,4	555,4	1344,9	1060,0
727	1000	1296,7	1107,7	548,8	1329,1	1045,7
777	1050	1282,2	1094,2	542,4	1312,9	1031,4
827	1100	1268,1	1080,8	535,8	1206,6	1027,0
Источник экспериментальных данных		[25]	[22]	[11]	[26, 19]	[3]

Клинопироксен - гранат. Впервые закономерности распределения компонентов между этими минералами в скарнах были рассмотрены В.А.Жариковым [7, 8]. Анализируя сложное обменное равновесие с участием флюида:



$$K_D^{(6)} = \frac{X_{Fe}^{Cpx} (1 - X_{Fe}^{Gr})}{(1 - X_{Fe}^{Cpx}) X_{Fe}^{Gr}} = K^{\circ} \cdot \frac{a_{H^+} a_{e^-} a_{Al(OH)_3}}{f_{H_2O} a_{Mg(OH)_2}}, \quad (6)$$

где  $K_D$  - коэффициент распределения;  $K^{\circ}$  - константа равновесия

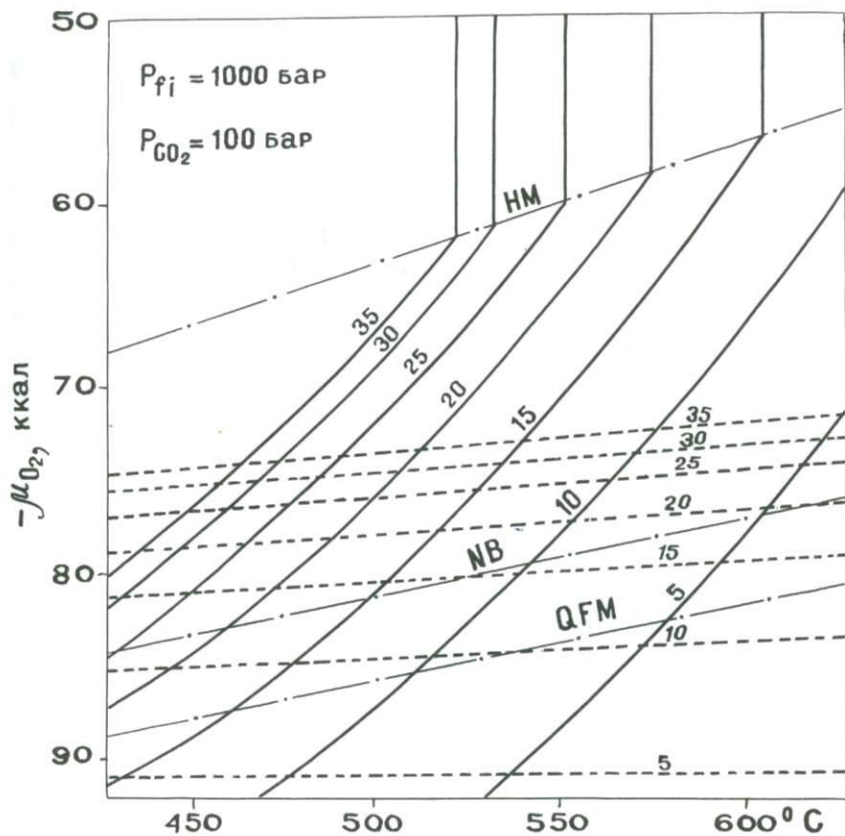
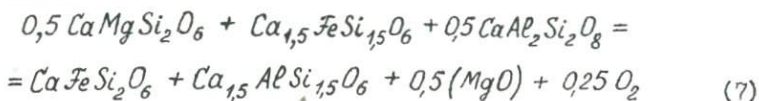


Рис. 2. Линии постоянного состава эпидота в ассоциациях  $Ep + Gr + Ce \pm Mt$  (сплошные) и  $Ep + Gr + Px \pm Mt$  (пунктирные). Числа у кривых - железистость эпидота в мол.%

реакции (5);  $K^0 = \exp(-\Delta G^0_{(5)}/RT)$ ;  $X_{Fe}^{Cpx} = \frac{Fe^{2+}}{Fe^{2+} + Mg}$ ,

В.А. Жариков пришел к выводу, что основным фактором, влияющим на величину  $K_D$ , является pH ( $a_{H^+}$ ) раствора, что позволило ему по значению  $K_D$  выделить фации кислотности известковых скарнов [8].

Мы рассмотрим равновесие пироксена с гранатом в присутствии плагиоклаза:



или  $Di + Andr + An = Hd + Crs + (MgO) + O_2$ ,

$$RT \ln_{(7)} = RT \ln \frac{X_{Fe}^{Cpx} (1 - X_{Fe}^{Gr})}{(1 - X_{Fe}^{Cpx})^{1/2} X_{Fe}^{Gr}} = -(\Delta G_T^0 + 0,5 \mu_{MgO} + 0,25 \mu_{O_2}). \quad (8)$$

В уравнении (8)  $\Delta G_T^0$  — стандартный изобарно-изотермический потенциал реакции (7);  $\mu_{MgO}$  и  $\mu_{O_2}$  — относительные химические потенциалы магния и кислорода во флюиде:

$$\mu_{MgO}^{отн} = \mu_{MgO} - \mu_{MgO}^0 = RT \ln \alpha_{MgO}, \quad (9)$$

$$\mu_{O_2}^{отн} = \mu_{O_2} = RT \ln f_{O_2}. \quad (10)$$

Твердый раствор клинопироксена принят идеальным.

Влияние различных интенсивных параметров на величину  $K_D^{(7)}$  определяется частными производными:

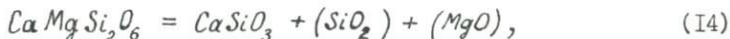
$$\left( \frac{\partial RT \ln K_D}{\partial T} \right)_{\mu_{O_2}, \mu_{MgO}} = \Delta S^{(7)}, \quad (11)$$

$$\left( \frac{\partial RT \ln K_D}{\partial \mu_{O_2}} \right)_{T, \mu_{MgO}} = \Delta n_{O_2}, \quad (12)$$

$$\left( \frac{\partial RT \ln K_D}{\partial \mu_{MgO}} \right)_{T, \mu_{O_2}} = \Delta n_{MgO}. \quad (13)$$

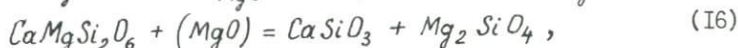
Для количественного расчета величины  $K_D^{(7)}$  при различных значениях температуры и химического потенциала кислорода, необходимо оценить возможные пределы изменения  $\alpha_{MgO}$  при образовании

скарнов. С этой целью рассмотрим реакции разложения диопсидового минала клинопироксена:



т.е.  $Di = Wol + (SiO_2) + (MgO)$ ,

$$\int_{MgO}^{отн} = RT \ln \alpha_{MgO} \geq -\Delta \varphi_T^{(14)} - RT \ln X_{Mg}^{Cpx}, \quad (I5)$$



т.е.  $Di + (MgO) = Wol + For$ ,

$$RT \ln \alpha_{MgO} \leq \Delta \varphi_T^{(16)} - RT \ln X_{Mg}^{Cpx}. \quad (I7)$$

Неравенство (I5) устанавливает при каждой фиксированной температуре нижний предел значения  $\alpha_{MgO}$ , поскольку при меньших величинах  $\alpha_{MgO}$  диопсидовый минал клинопироксена разлагался бы в соответствии с реакцией (I4). Аналогично неравенство (I7) ограничивает величину  $\alpha_{MgO}$  сверху.

При расчетах по формулам (I5) и (I7) в качестве стандартного состояния для неионизированных форм магния во флюиде принят кристаллический  $MgO$ . Такой прием стандартизации очень удобен и уже достаточно широко используется при термодинамических расчетах в петрологии [I2, I4, I7, 29].

Принимая, что наиболее железистые пироксены известковых скарнов содержат около 10% мол.  $CaMgSi_2O_6$  ( $X_{Mg}^{Cpx} = 0,1$ ) [8] и, используя для расчета  $\Delta \varphi_T^{(14)}$  и  $\Delta \varphi_T^{(16)}$  изобарно-изотермические потенциалы образования из элементов соответствующих минералов из справочника Роби и Вальдбаума [28], по формулам (I5) и (I7) вычислены предельные значения  $\alpha_{MgO}$  (табл. 3):

$$10^{-5,3} \leq \alpha_{MgO} \leq 10^{-0,5}. \quad (I8)$$

Для значений  $\alpha_{MgO}$ , лежащих внутри этого интервала, и величины  $K^{(7)}$ , изменяющейся от 0,06 до 40, в координатах  $T-MO_2$  по уравнению (8) рассчитаны линии постоянного  $K_D^{(8)}$ . Необходимые для расчета величины  $\Delta \varphi_{f,T}^{\circ}$  анортита, периклаза и диопсида заимствованы из справочника Роби и Вальдбаума, а значения  $\Delta \varphi_{f,T}^{\circ}$  гроссуляра, андрадита и геденбергита определены из экспериментальных данных по равновесиям этих минералов (см. табл. 2). Значения изобарно-изотермического потенциала реакции (7) приведены в табл. 3.

Расчет изолиний  $K^{(7)}$  проводился на ЭВМ "Наири-С" по составленной автором программе. Результаты представлены на диаграмме  $T-MO_2$  (рис. 3), на которой также показаны линии равновесия прос-

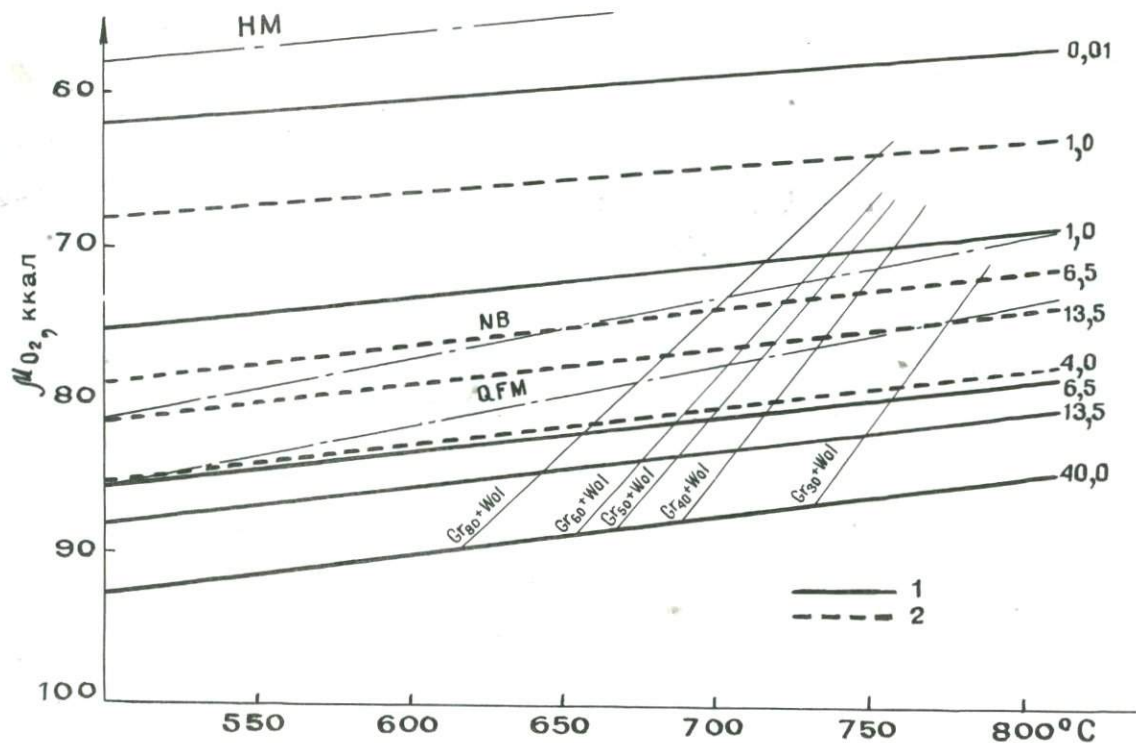


Рис. 3. Изолинии  $K_D$  реакции гранат - пироксен - анортит (1 -  $a_{MgO} = 10^{-2}$ ; 2 -  $a_{MgO} = 10^{-3}$ ).  
Тонкие линии - железистость  $x_{Fe}$  в ассоциации с Wol (по [6, 26])

Т а б л и ц а 3

Величины стандартных изобарно-изотермических потенциалов ( $\Delta \varphi_T^\circ$ , ккал) реакций (7), (14) и (16) и предельные значения  $\lg \alpha_{MgO}$  при различных температурах

$T^\circ K$	$\Delta \varphi_T^\circ (14)$	$\lg \alpha_{MgO}^{(14)}$	$\Delta \varphi_T^\circ (16)$	$\lg \alpha_{MgO}^{(16)}$	$\Delta \varphi_T^\circ (7)$
700	13,66	-5,27	-4,45	-0,39	28,44
800	13,47	-4,70	-5,23	-0,43	27,82
900	13,18	-4,20	-6,01	-0,46	27,18
1000	12,89	-3,82	-6,82	-0,49	26,54
1100	12,62	-3,51	-7,65	-0,52	25,90

тейших буферных реакций (кварц-магнетит-фаялит,  $QFM$ ; никель-бунзент,  $NB$ ; гематит-магнетит,  $HM$ ) [21, 24]. На диаграмме видно, что при постоянстве  $\alpha_{MgO}$  наибольшее влияние на величину  $K_D^{(7)}$  оказывает изменение химического потенциала кислорода, причем с ростом  $f_{O_2}$  значение  $K_D$  уменьшается; температурная зависимость  $K_D$  гораздо менее значительна.

Поскольку при глубинном минералообразовании величины  $f_{O_2}$  и  $pH$  функционально связаны [10], полученные результаты позволяют судить о кислотности скарнообразующего флюида: большим значениям  $K_D$  (20-40) отвечают восстановительные условия (повышенная кислотность); меньшим - окислительные (повышенная щелочность), что подтверждает качественные выводы, сделанные В.А.Жариковым [7, 8].

В последнее время установлено [5, 27], что величина  $K_D^{(7)}$  не всегда постоянна, но может закономерно изменяться для различных скарновых тел в пределах одного месторождения. Например, на Тырн-аузском молибден-вольфрамовом месторождении, по данным Е.Н.Граменицкого, Н.А.Елисейевой, А.Г.Иванова [5], значение  $K_D$  колеблется от 8-9 до 0,21. Еще более значительные колебания  $K_D$  (от 0,4 до 65) отмечены Морганом в скарнах Маунт Моррисон, Сьерра-Невада. Все это говорит о том, что в пределах одного месторождения возможно образование скарнов различных фаций кислотности. Однако приуроченность редкометалльного оруденения (в основном шеелитового) к скарнам с высокими величинами  $K_D \gg 1$  (повышенной кислотности), свидетельствует о тесной генетической связи процессов образования и оруденения скарнов.

## Л и т е р а т у р а

1. А р а н о в и ч Л.Я. Экспериментальное изучение обменных равновесий в системе эпидот - гранат - водный раствор хлоридов Са, Al и Fe при температуре 500 и 580°C и давлении 1 и 2 кбар. - "ДАН СССР", 1975, т. 220, № 4.
2. А р а н о в и ч Л.Я. Анализ эпидот-гранатовых минеральных равновесий. Автореф. канд. дис. Черноголовка, 1975.
3. А р а н о в и ч Л.Я. Фазовое соответствие в системе эпидот - гранат (по экспериментальным данным). - В сб.: Очерки физико-химической петрологии, вып. 6. М., "Наука", 1976.
4. Б е к м у х а м е т о в А.Е. Минералы переменного состава Бенкалинского и Шагыркульского месторождений железа. - "Изв. АН КазССР. Сер. геол.", 1966, № 6.
5. Г р а м е н и ц к и й Е.Н., Е л и с е е в а Н.А., И в а н о в А.Г. Зональность скарнов Тырнаузского рудного поля. - В кн.: Метасоматизм и рудообразование, М., "Наука", 1974.
6. Г р а м е н и ц к и й Е.Н., А р а н о в и ч Л.Я., К о н о н о в О.В. Скарны Тырнауза. Минеральные ассоциации и физико-химические условия образования. - "Вестн. Моск. ун-та. Сер. геол.", 1976, № 1.
7. Ж а р и к о в В.А. Соответствие составов сосуществующих пироксена и граната известковых скарнов. - "ДАН СССР", 1966, т. 170, № 2, с. 425-428.
8. Ж а р и к о в В.А. Скарновые месторождения. - В сб.: Генезис эпидогенных рудных месторождений. М., "Недра", 1968.
9. Ж а р и к о в В.А., В л а с о в а Д.К. Контактные роговики и скарны месторождения Майхура. - В кн.: Физико-химические проблемы формирования горных пород и руд. М., Изд-во АН СССР, 1961.
10. К о р ж и н с к и й Д.С. Теоретические основы анализа парагенезисов минералов. М., "Наука", 1973.
11. К у р ш а к о в а Л.Д. Поле устойчивости геденбергита на диаграмме  $P_{O_2}$ -T. - "Геохимия", 1971, № 5.
12. М а р а к у ш е в А.А. Диаграммы химических потенциалов щелочей на количественной основе. - В сб.: Проблемы минералогии и петрологии. Л., "Наука", 1972.
13. М е л ь н и к Ю.П., С т р ы г и н А.И. Минералогия метасоматитов в поле мигматитов Кривого Рога. - "Мин. сб. Львовск. геол. с-ва", 1963, № 7.

14. Перцев Н.Н. Скарны. Магматический и послемагматический этапы образования. - "Изв. АН СССР. Сер. геол.", 1973, № 6.

15. Перчук Л.Л. Термодинамический режим глубинного петрогенеза. М., "Наука", 1973.

16. Подлесский К.В. Минеральный состав и парагенезисы скарнов и околорудных метасоматитов некоторых железорудных месторождений Урала. - В кн.: *Метасоматиты и оруденение*. М., "Наука", 1975.

17. Рябчиков И.Д. Расчет термодинамических активностей окисных компонентов для различных типов изверженных горных пород. - В сб.: *Очерки физико-химической петрологии*, вып. I. М., "Наука", 1969.

18. Фонарев В.И. и др. Комплексная методика и программа расчета минеральных равновесий с участием фаз переменного состава. - В сб. *Очерки физико-химической петрологии*, вып. 7 (в печати).

19. Voetscher A.L. The system  $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$  at high pressure and temperature. - "J. Petrol.", 1970, vol. 11.

20. Brock K.J. Genesis of garnet hill skarn, Calaveras County, California. - "Bul. Geol. Soc. Amer.", 1972, vol. 83, p. 3391-3404.

21. Eugster H.P., Wones D.R. Stability relations of the ferruginous biotite, annite. - "J. Petrol.", 1962, vol. 3.

22. Gustafson W.T. The stability of andradite, hedenbergite and related minerals in the system  $\text{Ca-Fe-Si-O-H}$ . - "J. Petrol.", 1974, vol. 15, N 3.

23. Holdaway M.J. Thermal stability of Al-Fe epidote as a function of  $f\text{O}_2$  and Fe-content. - "Contr. Miner. and Petrol.", 1972, vol. 37, N 4.

24. Huebner J.S. Buffering techniques for hydrostatic system at elevated pressures. - "Research techniques for high pressure and high temperature". Berlin-Heidelberg-New York, 1971.

25. Huczenholz H.G. Reinvestigation of grossularite relations in the system  $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ . - "Garnegie Inst. Wash., Year Book", 1975, vol. 74.

26. Newton R.C. Some calc-silicate equilibrium relations. - "Amer. J. Sci.", 1966, vol. 264, N 3.

27. Morgan B.A. Mineralogy and origin of skarns in the Mount Morrison Pendant, Sierra Nevada, California. - "Amer. J. Sci.", 1975, vol. 275.

28. R o b i R.A., W a l d b a u m D.R. Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298, 15°K (25,0°C) and one atmosphere (1,013 bars) pressure and at higher temperature. - "Bul. U.S. Geol. Surv.", 1968, vol. 1259.

29. T h o m p s o n A.B. Calc-silicate Diffusion zones between marble and pelitic shist. - "J. Petrol.", 1975, vol. 16, N 2, p. 314-346.

В.И.Фонарев, Г.Я.Корольков  
АМФИБОЛЫ КУММИНГТОНИТОВОГО И АНТОФИЛЛИТОВОГО РЯДОВ  
ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ

Амфиболы - одни из наиболее широко распространенных минералов метаморфических и изверженных пород. Им посвящено громадное количество исследований, но несмотря на это многие вопросы их структуры, химизма и особенно физико-химических условий образования и парагенетических соотношений остаются недостаточно ясными. Это связано с очень большим разнообразием состава амфиболов, различием их структуры, широкими возможностями для изоморфного замещения, что чрезвычайно осложняет их экспериментальное изучение, но в то же время делает заманчивым объектом для геобарометрии.

Амфиболы куммингтонитового и антофиллитового рядов в чистом виде представляют собой железомagneзиальные серии твердых растворов с конечными членами соответственно купфферит - грюнерит (моноклинные) и антофиллит - ферроантофиллит (ромбические) с общей формулой  $(Mg, Fe)_7 Si_8 O_{22} (OH)_2$ . Особенности химизма, структуры, парагенезисов достаточно подробно освещены в специальных сводках и статьях [1, 3, 9], но, к сожалению, среди всех этих исследований экспериментальные работы, дающие представление о пределах устойчивости антофиллита и куммингтонита и их равновесных соотношениях с другими фазами, занимают очень небольшую часть. Для антофиллитов к числу таких работ относятся исследования Файфа [11] и Гринвуда [12] в краевой системе  $MgO - SiO_2 - H_2O$ . Гринвуд показал, что в области сравнительно низких давлений ( $P_{общ} = P_{H_2O} = 1000-3000$  бар) магнезиальный конечный член антофиллитового ряда устойчив до температуры соответственно 745-770°C. Железосодержащим антофиллитам посвящены исследования Хелнера и др. [13], Хинриксена [14]. Полученные ими результаты показаны на рис. 1, из

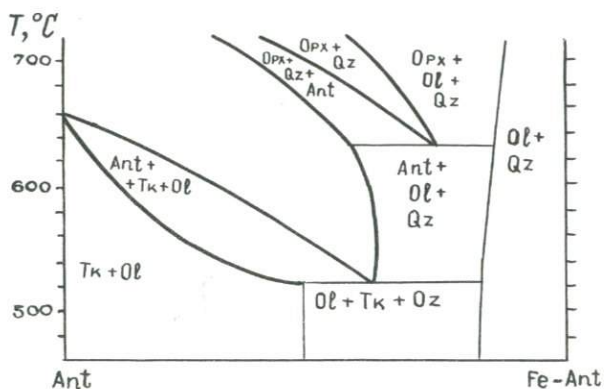


Рис. I. Диаграмма состояния состав - температура для сечения антофиллит - железистый антофиллит, по данным работы [14]

которого видно, что с уменьшением температуры (при  $P = const$ ) железистость антофиллитов увеличивается как в ассоциации с тальком и оливином, так и в ассоциации с ромбическим пироксеном и кварцем. Причем авторами получена максимальная железистость антофиллита порядка 60 мол.%, неизвестная для природных образований. Так как ими использован экспериментальный метод синтеза для оценки равновесия, то их результаты внушают серьезные сомнения.

В последней работе Равье и Хинриксена [15] приводятся результаты определения верхней температуры устойчивости синтетических антофиллитов с  $F = 20$  и 40 мол.% и природного образца с  $F \approx 10$ .

Еще меньше экспериментальных данных для куммингтонитового ряда твердых растворов. К.Шёрман [16], используя метод синтеза из оксалатов, наметил поля устойчивости ассоциаций<sup>I</sup>  $Cum + Ol + Qz$ ,  $Cum + Tk + Ol$ ,  $Cum + Opx + Tk$ . Автору удалось синтезиро-

<sup>I</sup> Здесь и далее приняты следующие условные обозначения минералов: *Cum* - куммингтонит, *Ant* - антофиллит, *Opx* - ортопироксен, *Ol* - оливин, *Tk* - тальк, *Qz* - кварц, *Mt* - магнетит, *Mn* - миннезотит, *Gr* - грюнерит, *Hm* - гематит, *Fo* - форстерит, *Fa* - фаялит, *En* - энстатит, *Fs* - ферросилит.

вать только куммингтониты, содержащие порядка 2 вес.% CaO, а дегидратация чисто железистого грюнерита в ассоциациях фаялита с кварцем найдена им при двух различных температурах - 600 и 450°C ( $P_{H_2O} = 1000$  бар,  $P_{CO_2} = 80$  бар).

В последние годы нами проводились экспериментальные и теоретические исследования в системе  $FeO-MgO-SiO_2-H_2O-O_2$  в связи с проблемой генезиса железистых кварцитов и месторождений антофиллит-асбеста. Часть полученных данных опубликована [5, 6, 7], другие находятся в стадии обработки (в частности, результаты по составам сосуществующих  $Ol$  и  $Cum$  в ассоциации с кварцем). Кроме того, нами получены некоторые предварительные результаты, которые тем не менее могут быть обсуждены в настоящее время.

С использованием методов Скрейнемакерса [4] и Коржинского [2] нами построено несколько вариантов полуколичественных топологических схем систем  $FeO-MgO-SiO_2-H_2O-O_2$  в координатах  $lg f_{O_2}-T$ . Окончательный выбор того или иного варианта пока представляется затруднительным из-за недостатка экспериментальных, термохимических и природных данных. Но изображенный на рис. 2 вариант кажется нам предпочтительнее. Основанием для построения этой схемы, кроме известных топологических правил, послужили следующие данные:

1) эксперименты по изучению краевой системы  $MgO-SiO_2-H_2O$  [12], определяющие положение линий реакций  $Ant \rightleftharpoons Opx + Qz$ ,  $Tk \rightleftharpoons Ant + Qz$ ,  $Ol + Ant \rightleftharpoons Opx$ ,  $Ol + Tk \rightleftharpoons Ant$ ; 2) природные парагенезисы:  $Opx + Cum + Mt + Qz$ ,  $Ol + Opx + Cum + Qz$ ,  $Ol + Ant + Opx$ ,  $Ol + Ant + Tk$ ,  $Cum + Tk + Mt$  и др.; 3) экспериментально определенное положение буферных реакций в координатах  $lg f_{O_2}-T$  [10, 17]; 4) проведенные нами исследования условий равновесия моновариантных реакций  $Cum + Mt \pm Qz \rightleftharpoons Opx$  и  $Cum + Ol \pm Qz \rightleftharpoons Opx$ .

Результаты экспериментального исследования первой реакции при  $P_{общ} = P_{H_2O} = 1000, 3000$  и  $5000$  кг/см<sup>2</sup> и буфере  $NNO$  опубликованы [5]. Было выявлено, что при этих параметрах температуры равновесия соответственно равны 725, 770 и 780°C. Кроме того, определение состава сосуществующих  $Cum$  и  $Opx$  показало, что при  $P = 1000$  кг/см<sup>2</sup> имеет место реакция  $Cum + Mt \rightleftharpoons Opx + Qz$ , а при больших давлениях (переход при  $P \approx 1200$  кг/см<sup>2</sup>) - дегидратация куммингтонита происходит в соответствии с реакцией  $Cum + Mt + Qz \rightleftharpoons Opx$ . Таким образом, намечаются экстремальные соотношения минералов (боковой экстремум, по Д.С.Коржинскому), когда отношение  $MgO/SiO_2$  в  $Cum$  и  $Opx$  равно. Эти данные приводят к несколько различной топо-

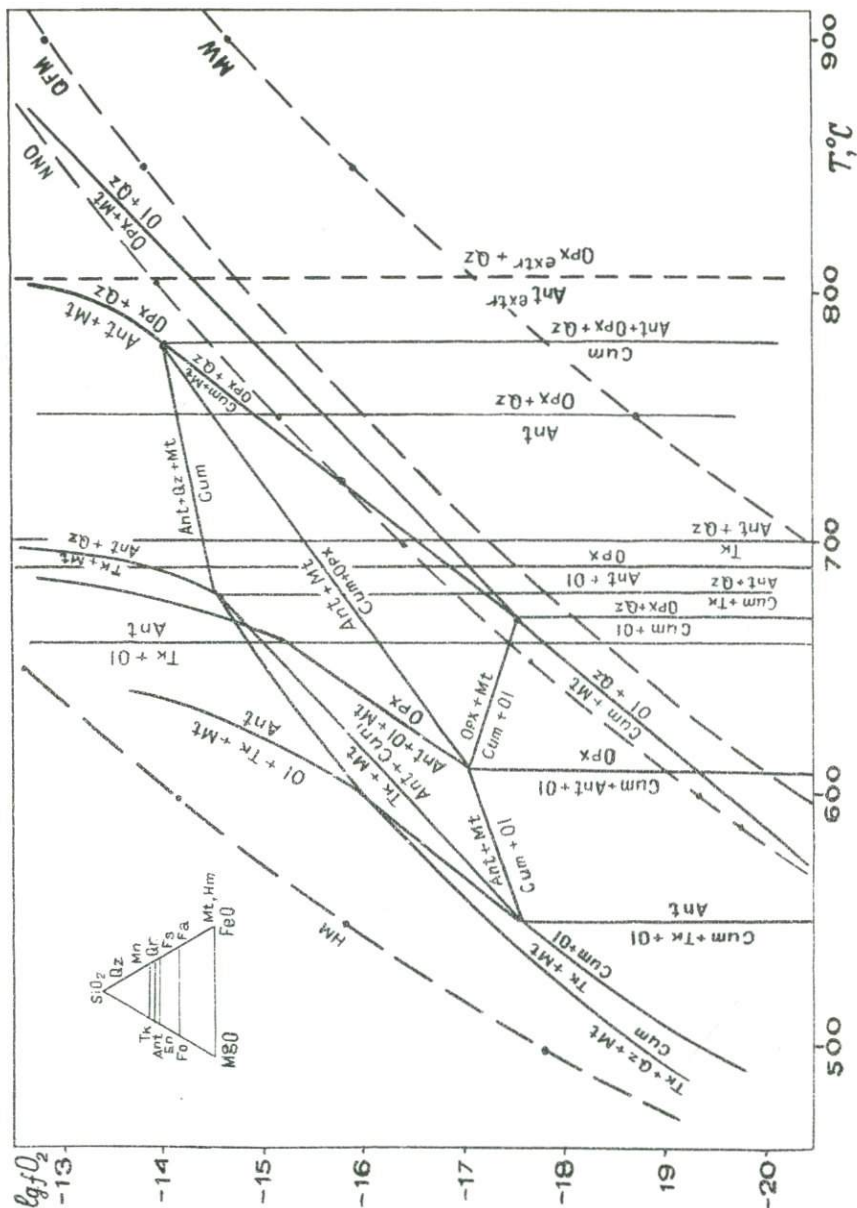


Рис. 2. Схематичная диаграмма мультисистемы  $FeO-MgO-SiO_2-H_2O-O_2$  (вариант для низких давлений)

гии диаграмм, построенных для низких (рис. 2) и высоких давлений. Термодинамическая экстраполяция полученных данных с помощью специализированной программы для ЭВМ БЭСМ-6 [8] показала, что моновариантная линия, соответствующая этой реакции, в координатах  $\lg f_{O_2}$  - T для всех давлений (от 1000 до 9000 кг/см<sup>2</sup>) имеет слабый положительный наклон, очень близкий к наклону линии буферной реакции *NNO*.

По данным предварительных экспериментов вторая реакция (*Cum* + *Ol* ± *Qz* ⇌ *Orx*) устойчива при T ≈ 730°C (P<sub>общ</sub> = P<sub>H<sub>2</sub>O</sub> = 3000 кг/см<sup>2</sup>) и при T ≈ 740°C (P<sub>общ</sub> = P<sub>H<sub>2</sub>O</sub> = 5000 кг/см<sup>2</sup>).

Эксперименты с оливинсодержащими ассоциациями, проведенные при P = 1000, 3000, 5000 кг/см<sup>2</sup> и температурном интервале 600–850°C, показали, что моновариантная реакция *Orx* + *Mt* ⇌ *Ol* ± *Qz* устойчива при меньших значениях  $f_{O_2}$ , чем буферная реакция *NNO*.

Особого обсуждения требует вопрос о положении верхней температурной границы дегидратации железосодержащего антофиллита. По данным работ [I3, I4], как было сказано выше, с увеличением температуры железистость антофиллита в ассоциации с ортопироксеном и кварцем уменьшается и наиболее высокой температуре (745°C при P = 1000 бар) соответствует магнезиальный член ряда, причем во всем интервале составов  $f_{Orx} > f_{Cum}$ .

Полученные нами предварительные экспериментальные данные при P<sub>общ</sub> = P<sub>H<sub>2</sub>O</sub> = 1000 кг/см<sup>2</sup> допускают вполне реальную альтернативу — наличие экстремальных соотношений составов сосуществующих *Orx* и *Ant*. Такой вариант показан на диаграмме рис. 2, а также на схеме T-x (рис. 3), из которых видно, что железистый антофиллит экстремального состава дегидратируется при более высоких температурах, чем магнезиальный антофиллит, и в магнезиальной области составов с увеличением температуры железистость антофиллита и ортопироксена растет, причем последний обладает меньшей железистостью. Основанием для подобного заключения послужили следующие факты:

а) все эксперименты, проведенные методом минеральной ассоциации (*Orx* + *Ant* + *Cum* + *Qz*) при T = 810°C (валовый состав смеси  $F_{общ} = 20, 30, 40$  мол.%) и при T = 800°C ( $F_{общ} = 10$  мол.%), показали практически полное исчезновение амфиболов в продуктах опыта (см. рис. 3);

б) в опытах с  $F_{общ} = 20$  при температурах 800, 790, 780, 770, 760, 750°C не удалось добиться полного исчезновения или даже хотя бы существенного уменьшения количества амфибола; причем большая

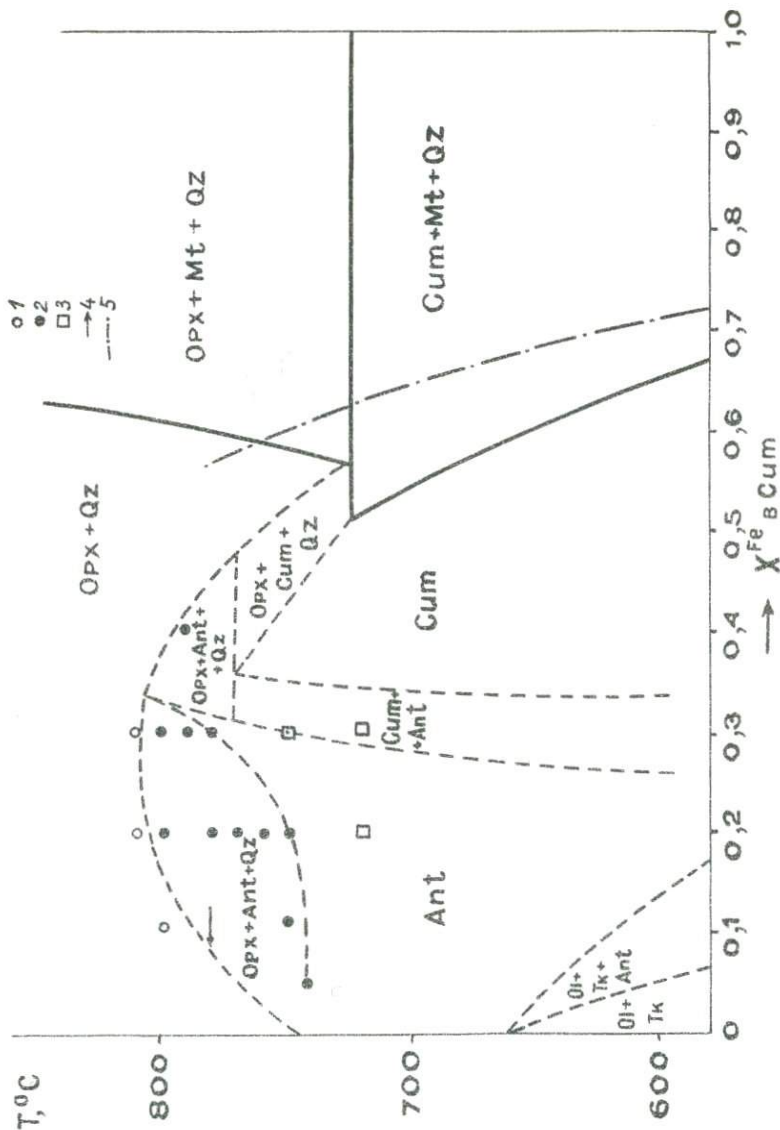


Рис. 3. Схема псевдобинарной Т-х диаграммы для сечения по линии для  $P_{\text{общ}} = P_{\text{H}_2\text{O}}$  порядка  $1000 \text{ кг/см}^2$ :

1 - амфибол отсутствует; 2 - совместно присутствуют *Ant* и *OpX*; 3 - *OpX* отсутствует; 4 - изменение состава *OpX*; 5 - экспериментальные данные при  $P_{\text{общ}} = P_{\text{H}_2\text{O}} = 5000 \text{ кг/см}^2$

часть этих экспериментов проводилась в течение 2-3 циклов (по 10-14 суток каждый) с перетирированием образца после каждого цикла; при  $T = 720^{\circ}\text{C}$  Орх практически исчезает;

в) в опытах с ассоциацией *Ant + Cum + Qz* при температурах 780, 750 $^{\circ}\text{C}$  ( $F_{\text{Общ}} = 20$ ), а также 780 и 800 $^{\circ}\text{C}$  ( $F_{\text{Общ}} = 30$ ) синтезируется Орх при сохранении амфибола;

г) характерно, что составы Орх после опыта существенно изменяются в сторону уменьшения железистости (на 10-20 мол.%); например, в серии опытов при 790 $^{\circ}\text{C}$  ( $F_{\text{Общ}} = 30$ ) исходная железистость Орх, равная 30, уменьшилась до 10-15.

Некоторые из результатов экспериментов показаны на рис. 3. Повторяем, что сделанные выводы пока только предварительны и требуют дальнейшего экспериментального подтверждения.

Таким образом, имеющихся данных оказывается вполне достаточно, чтобы очертить поля устойчивости различных амфиболсодержащих ассоциаций в координатах  $\lg f_{\text{O}_2} - T$ . На рис. 2 в качестве примера показан вариант схемы, характеризующий сравнительно низкие давления ( $> 2000 \text{ кг/см}^2$ ). Нет надобности приводить схемы при повышенных давлениях, поскольку значительных принципиальных отличий в них не имеется.

Из представленной диаграммы (см. рис. 2) видно, что магнетитсодержащие ассоциации располагаются в области относительно высоких значений летучести кислорода. При более низких значениях широкое распространение получают оливин- и пироксенсодержащие парагенезисы, причем последние характеризуют условия более высоких температур по сравнению с первыми. Диаграмма показывает, что существуют поля совместной устойчивости двух амфиболов - *Cum* и *Ant* в различных ассоциациях, но о величине этих полей в настоящее время судить трудно из-за отсутствия экспериментальных данных.

Диаграмма рис. 2 не отражает составов сосуществующих минералов. В этом отношении она может быть дополнена  $T-x$  схемами, выполненными для псевдобинарных сечений по линиям буферных реакций *NNO* (см. рис. 3) и *QFM* (рис. 4). На этих схемах выделены границы, изученные нами экспериментально. Остальные показаны предположительно или по предварительным данным и, естественно, не могут служить для количественных построений.

Результаты экспериментального изучения ассоциации *Cum + Mt + Qz* при давлениях 1000 и 5000  $\text{кг/см}^2$ , в температурном интервале 600-790 $^{\circ}\text{C}$  и буфере *NNO* опубликованы нами ранее [6, 7]. На рис. 3

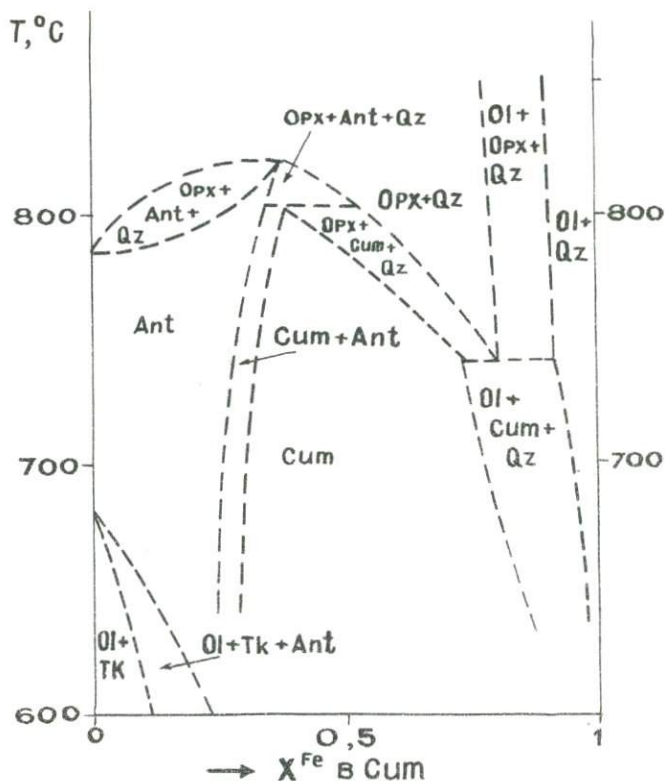


Рис. 4. Схема псевдобинарной T-x диаграммы для сечения по линии QFM для  $P_{\text{общ}} = P_{H_2O}$  порядка  $5000 \text{ кг/см}^2$

приведены полученные данные, которые позволили оценить избыточные и стандартные термодинамические функции куммингтонитового ряда твердых растворов. Было показано, что они относятся к нерегулярному типу со знакопеременным отклонением от идеальности – слабым положительным в области высоких температур ( $> 720^\circ\text{C}$ ) и заметным отрицательным – при более низких температурах. Полученные данные позволили провести строгую термодинамическую интерполяцию и экстраполяцию в области экспериментально неизученных  $T$ ,  $P_{\text{общ}}$ ,  $P_{H_2O}$ ,  $f_{O_2}$ . На рис. 5 а, б представлены изолинии составов куммингтонита в ассоциации с *Mt* и *Qz* в координатах  $\lg f_{O_2}$ – $T$  для давлений соответственно  $1000$  и  $7000 \text{ кг/см}^2$  ( $P_{\text{общ}} = P_{H_2O}$ ). Как видно из

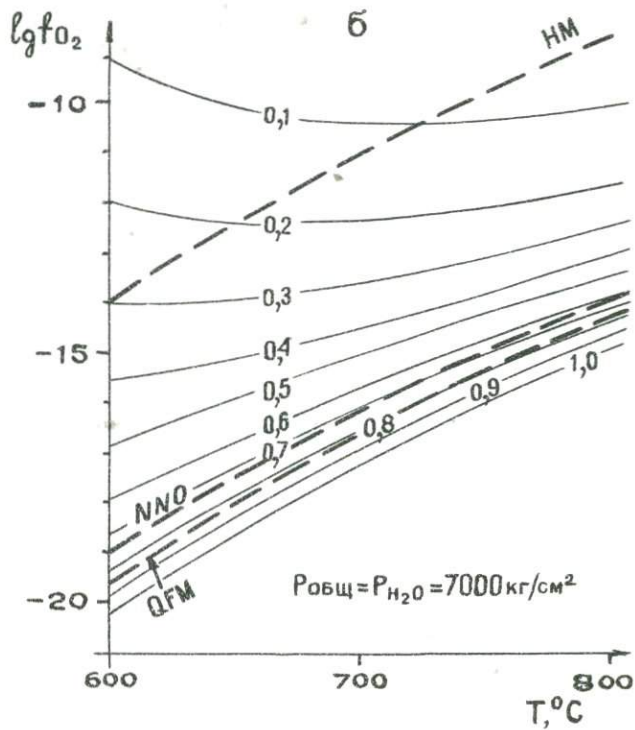
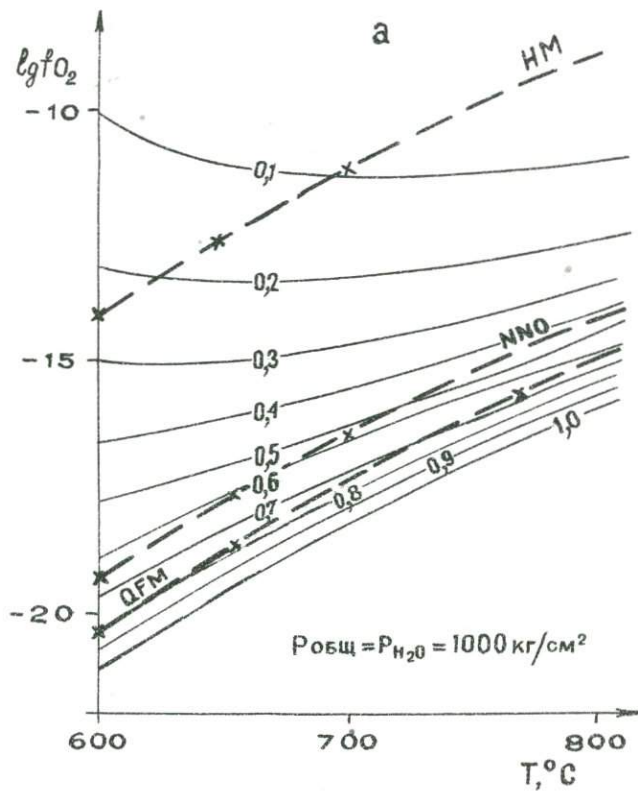


Рис. 5. Изолинии состава  $C_{mt}$  в ассоциации с  $Mt$  и  $Qz$ .

графиков, железистость куммингтонита падает с увеличением летучести кислорода (при  $T, P = const$ ) и возрастает с увеличением температуры (при  $fO_2, P = const$ ). С ростом давления изолинии смещаются в более окисленную область, т.е. при  $fO_2 = const$  железистость куммингтонита в рассматриваемой ассоциации увеличивается как с температурой, так и с давлением.

Кроме того, один из важных факторов равновесия этой ассоциации - парциальное давление воды. На рис. 6 в качестве примера показаны изолинии состава *Cum*, рассчитанные для условий  $P_{общ} = P_{H_2O} = 5000 \text{ кг/см}^2$  и  $P_{общ} \neq P_{H_2O}$  ( $P_{общ} = 5000 \text{ кг/см}^2, P_{H_2O} = 1000 \text{ кг/см}^2$ ).

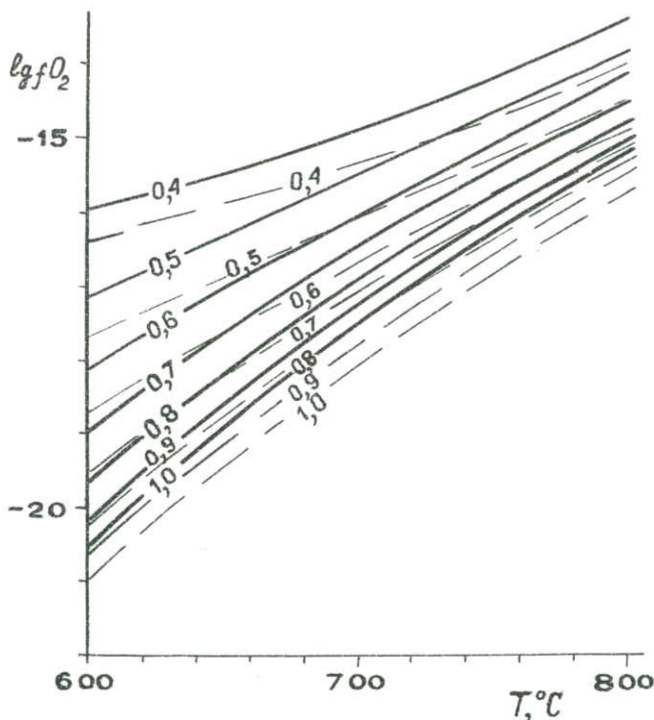


Рис. 6. Изолинии состава куммингтонита в ассоциации с *Mt* и *Qz* при  $P_{общ} = P_{H_2O} = 5000 \text{ кг/см}^2$  (сплошные) и  $P_{общ} = 5000 \text{ кг/см}^2, P_{H_2O} = 1000 \text{ кг/см}^2$  (пунктирные)

Как видно из диаграммы, уменьшение парциального давления воды расширяет область устойчивости куммингтонита в сторону более высоких температур и низких значений летучести кислорода. Дальнейшее накопление экспериментальных и термодинамических данных, особенно для твердых растворов антофиллитового ряда, позволит провести количественную оценку условий стабильности всех куммингтонит- и антофиллитсодержащих ассоциаций, представленных на приведенных схемах. Данные анализа парагенезисов природных минералов дают возможность определять физико-химические условия метаморфизма ряда важнейших природных объектов, в том числе железистых кварцитов и месторождений антофиллит-асбеста.

#### Л и т е р а т у р а

1. Дир У.А., Хауи Р.А., Зусман Дж. Породообразующие минералы. М., "Мир", 1965.
2. Коржинский Д.С. Физико-химические основы анализа парагенезисов минералов. М., Изд-во АН СССР, 1957.
3. Костюк Е.А. Статистический анализ и парагенетические типы амфиболов метаморфических пород. М., "Наука", 1970.
4. Крейнмакерс Ф.А. Нонвариантные, моновариантные и дивариантные равновесия. М., ИЛ, 1948.
5. Фонарев В.И., Корольков Г.Я. Равновесия ассоциации ортопироксен, куммингтонит, магнетит, кварц в интервале давлений 1000-5000 кг/см<sup>2</sup> и при буфере *MgO*. - "ДАН СССР", 1976, т. 228, № 6.
6. Фонарев В.И., Корольков Г.Я., Докина Т.Н. Стабильность ассоциации куммингтонит + кварц + магнетит. - "Геохимия", 1976, № 9.
7. Фонарев В.И., Корольков Г.Я., Докина Т.Н. Экспериментальное изучение ассоциации куммингтонит + магнетит + кварц при  $P_{\text{общ}} = 1000 \text{ кг/см}^2$  и буфере. - В сб.: Очерки физико-химической петрологии, вып. 6. М., "Наука", 1976.
8. Фонарев В.И. и др. Комплексная методика и программа расчета равновесий с минералами переменного состава. - В сб.: Очерки физико-химической петрологии, вып. 7 (в печати).
9. Ernst W.G. Amphiboles. Spring-Verlag, 1968.
10. Eugster H.P., Wones D.R. Stability Relations of the Ferruginous Biotite, Annite. - "J. Petrol.", 1962, vol. 3, p. 1.

- II. F y f e W.S. On the relations stability of tatalc, antophyllite and enstatite. - "Amer.J.", 1962, vol. 260, N 6.
12. G r e e n w o o d H.J. The synthetic and stability of anthophyllite. - "J. Petrol.", 1963, vol. 4, p. 3.
13. H e l l h e r E., H i n r i c h s e n Th., S e i f e r t F. The study of mixed crystals of minerals in metamorphic rocks.-In: "Control of metamorphism". London, 1965.
14. H i n r i c h s e n Th. Über den Stabilitätbereich der Mg-Fe<sup>+2</sup>-Al-Mischkristallreine rhombischer Hornblenden. - "Neues J. Miner. Mh.", 1968, H.9-10.
15. R a v i o r E., H i n r i c h s e n Th. Upper stability of synthetic antophyllite mixed crystals.-"Neues J. Miner. Mh.", 1968, H. 9-10.
16. S c h u r m a n n K. Hydrotermale experimentelle Untersuchungen an metamorphen monoklinen Hornblenden. - "Neues J. Miner. Mh.", 1968, H.9-10.
17. W o n e s D.R., G i l b e r t M.C. The fayalite-magnetite-quartz assemblage between 600° and 800°C. - "Amer. J.Sci.", 1969, Schairer vol., 267-A.

В.В.Славинский

ТЕРМОДИНАМИКА БИНАРНЫХ ОЛИВИНОВЫХ И ПИРОКСЕНОВЫХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ: ПРИМЕНЕНИЕ УРАВНЕНИЙ ДАРКЕНА

Результаты экспериментальных определений термодинамических параметров орто- и метасиликатных твердых растворов, неидеальность межкуристаллического и упорядоченность внутрикристаллического распределения их катионов свидетельствуют об ограниченном числе систем, термодинамическое поведение которых можно описать моделями идеальных или регулярных растворов. Как для металлических и солевых, так и для силикатных систем рассчитывать на универсальность какой-либо иной модели раствора (например, квазивхимической, "окруженного атома") не приходится, поэтому первостепенную роль в аналитическом представлении и расчете по составам существующих фаз и фазовым диаграммам термодинамических свойств силикатных твердых растворов играют эмпирические уравнения. Они основаны или могут быть сведены к уравнениям Маргулеса [10], выражающим коэффициенты активности компонентов бинарного раствора  $\xi_1$  и  $\xi_2$  рядами, расположенными по целым положительным степеням их мольных

долей  $N_1$  и  $N_2$ . Эти уравнения удобно записать в таком виде [15]:

$$\lg \gamma_1 = \sum_V A_{1(V+1)} N_2^2 N_1^{V-1}, \quad (1)$$

$$\lg \gamma_2 = \sum_V A_{2(V+1)} N_1^2 N_2^{V-1}, \quad (2)$$

где  $V = 1, 2, 3, \dots$

Очевидно, что чем больше раствор отклоняется от регулярности, тем больше коэффициентов уравнения Маргулеса должны включать для адекватного представления его термодинамических свойств во всей области концентраций. Однако, если концентрация одного из компонентов бинарного раствора невелика, применять громоздкие многопараметрические уравнения Маргулеса нерационально, так как и при нерегулярном поведении раствора коэффициент активности компонента-растворителя можно связать с составом однопараметрическим уравнением ( $V = 1$ ). В этом случае, как показал О.А.Есин [1], к нему сводятся формулы квазихимической модели, несмотря на значительные отрицательные энергии взаимобмена, и модели ассоциированных растворов даже при весьма малых константах диссоциации соединений. Выражение для коэффициента активности растворенного компонента трудно получить путем интегрирования уравнения Гиббса - Дюгема.

В результате в области растворителя компонента 1 ( $0 < N_2 < N_2'$ ):

$$\lg \gamma_1 = \alpha_{12} N_2^2, \quad (3)$$

$$\lg \gamma_2 = \alpha_{12} N_1^2 + I_{12}. \quad (4)$$

В области растворителя компонента 2 ( $N_2'' < N_2 < 1$ ):

$$\lg \gamma_1 = \alpha_{21} N_2^2 + I_{21}, \quad (5)$$

$$\lg \gamma_2 = \alpha_{21} N_1^2, \quad (6)$$

где  $I_{12}$  и  $I_{21}$  - константы интегрирования, равные нулю при регулярном поведении раствора.

Квадратичные уравнения (3) - (6), предложенные Л.С.Даркеном [4], позволили описать термодинамические свойства бинарных металлических и ряда органических систем [14, 15] в их крайних областях протяженностью от 10 до 70 мол. %.

Обоснуем возможность применения квадратичных уравнений Даркена для аналитического представления концентрационной и температурной зависимости термодинамических функций оливиновых и пироксеновых

твердых растворов в их обширных краевых областях и покажем вытекающие из этого преимущества для экстраполяции и корреляции экспериментальных термодинамических данных.

Как видно из рис. 1, квадратичные уравнения достаточно хорошо описывают термодинамические свойства оливиновых твердых растворов в протяженных краевых областях, связанных центральной (переходной) областью порядка 10 мол.%. Коэффициенты квадратичных уравнений приведены в табл. 1.

В твердых растворах  $Mn_2SiO_4$  (1) -  $Co_2SiO_4$  (2) в отличие от других систем, измеренных методом гетерогенных равновесий, коэффициент активности  $CoSiO_5O_2$  вычислен косвенным путем по составам сосуществующих пар оливин - окисел [2]:

$$\lg \gamma_2 = -N_1 \lg C + \int_0^{N_1} \lg C \alpha N_1,$$

где  $C = \frac{\gamma_{MnO} N_{MnO} N_2}{\gamma_{CoO} N_{CoO} N_1}$ . При расчете твердые растворы  $MnO - CoO$

приняты регулярными (в уравнениях (1) и (2)  $V = I$ ,  $A_{I2} = A_{22} = 0$ , II при 1250°C [6].

На рис. 2 показана линейная зависимость  $\lg C$  от состава твердых растворов  $Mn_2SiO_4 - Co_2SiO_4$  в их краевых областях, вытекающая из уравнений Даркена.

При нормальном давлении поле устойчивости ромбических пироксенов  $MgSiO_3$  (1) -  $FeSiO_3$  (2) ограничено их магниезальными разностями. Из-за нерегулярного характера твердых растворов парциальное давление кислорода  $P_{O_2}^o$  в равновесии  $Fe + SiO_2 + \frac{1}{2} O_2 = FeSiO_3$  определено путем экстраполяции экспериментальных значений  $P_{O_2}$ , причем величина  $\alpha$ -функции постоянна только в области наиболее железистых ортопироксенов ( $\alpha_{21}$  в уравнении (6)). Таким образом, получены величины свободной энергии Гиббса образования нестабильного ферросилита  $\Delta G_f^o = \frac{1}{2} RT \ln P_{O_2}^o (\pm 0,3 \text{ ккал/моль}) = -47,2$  [8];  $-41,7$  [8, 9] и  $-40,6$  [8],  $-40,8$  [13] при 1154, 1204 и 1250°C соответственно.

Результаты термодинамической обработки экспериментальных данных для твердых растворов  $MgSiO_3$  (1) -  $FeSiO_3$  (2) приведены на рис. 3 и 4. В интервале температур 1154-1250°C коэффициенты квадратичных уравнений обратно пропорциональны абсолютной температуре  $T$  (°K):

Т а б л и ц а I

Коэффициенты квадратичных уравнений Даркена для оливиновых и пироксеновых твердых растворов

№ шп.	Система I-2	T°C	Область	$\alpha_{12}$	$I_{12}$	Область	$\alpha_{21}$	$I_{21}$	Источник
I	$Mg_2SiO_4 - Fe_2SiO_4$	I204	$0,0 < N_2 < 0,3$	0,10	0,082	$0,4 < N_2 < 1,0$	0,31	-0,023	[9]
2	$Fe_2SiO_4 - Co_2SiO_4$	II80	$0,0 < N_2 < 0,25$	0,40	-0,131	$0,35 < N_2 < 1,0$	0,14	0,024	[11]
3	$Mg_2SiO_4 - Ni_2SiO_4$	I400	$0,0 < N_2 < 0,5$	0,17	-0,057	$0,6 < N_2 < 1,0$	-0,11	0,081	[3]
4	$Mn_2SiO_4 - Co_2SiO_4$	I250	$0,0 < N_2 < 0,45$	0,14	-0,116	$0,55 < N_2 < 1,0$	-0,37	0,140	[2, 6]
5	$Fe_2SiO_4 - Ca_2SiO_4$	I080	$0,0 < N_2 < 0,3$	0,95	-0,670	-	-	-	[7]
6	$MgSiO_3 - FeSiO_3$	I204	$0,0 < N_2 < 0,3$	0,10	0,097	$0,4 < N_2 < 1,0$	0,31	-0,020	[9]
7	$MgSiO_3 - FeSiO_3$	II54	$0,0 < N_2 < 0,3$	0,14	0,104	$0,4 < N_2 < 1,0$	0,41	-0,039	[8]
8	$MgSiO_3 - FeSiO_3$	I204	$0,0 < N_2 < 0,3$	0,09	0,051	$0,4 < N_2 < 1,0$	0,21	-0,015	[8]
9	$MgSiO_3 - FeSiO_3$	I250	$0,0 < N_2 < 1,0$	0,04	0,00	-	-	-	[8]
10	$MgSiO_3 - FeSiO_3$	I300	$0,0 < N_2 < 0,4$	0,00	-0,041	$0,5 < N_2 < 1,0$	-0,13	0,027	ж
11	$MgSiO_3 - FeSiO_3$	I250	$0,0 < N_2 < 0,35$	0,08	0,04	$0,45 < N_2 < 1,0$	0,20	-0,009	[13]

П р и м е ч а н и е. ж - экстраполяция по уравнениям (7) и (8).

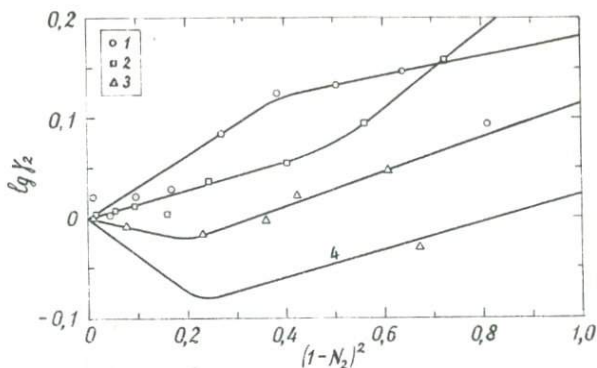


Рис. 1. Коэффициент активности компонента 2 в оливиновых твердых растворах 1-2 (нумерация систем по табл. I)

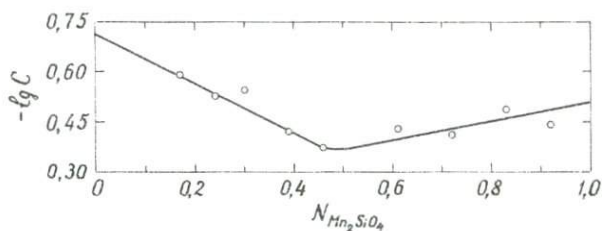


Рис. 2. Зависимость  $\lg C$  от состава твердых растворов  $Mn_2SiO_4 - Co_2SiO_4$  при  $1250^\circ C$

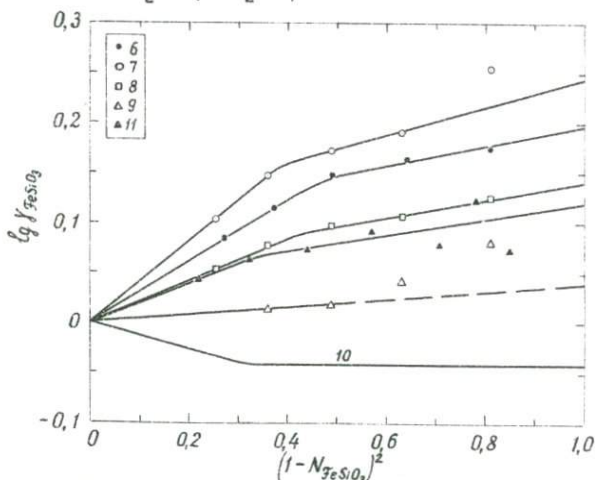


Рис. 3. Коэффициент активности  $FeSiO_3$  в твердых растворах  $MgSiO_3 - FeSiO_3$  (нумерация по табл. I)

$$\alpha_{I2} = -1,34 + 2108 \frac{I}{T}, \quad I_{I2} = -1,462 + 2235 \frac{I}{T}, \quad (7)$$

$$\alpha_{2I} = -5,46 + 8380 \frac{I}{T}, \quad I_{2I} = 0,670 - 1012 \frac{I}{T}. \quad (8)$$

Экстраполяция по уравнениям (7) и (8) показывает отрицательные отклонения от идеального поведения пироксеновых твердых растворов при 1300°C (см. рис. 3). Такая же температурная зависимость их термодинамических свойств вычислена [12] по данным о равновесии пироксен + шпинель + кремнезем и активностям  $Mg-Fe$  - шпинель: при 1160°C умеренные положительные, а при 1300°C небольшие отрицательные отклонения от идеальности.

В изученном интервале температур степень упорядочения катионов  $Mg^{2+}$  и  $Fe^{2+}$  постоянна и минимальна. Резкое ее возрастание с понижением температуры значительно уменьшит положительные величины избыточной энтропии и энтальпии смешения, которые, судя по уравнениям (7) и (8), велики.

Термодинамическое поведение твердых растворов  $Fe_2SiO_4$  (1) -  $Ca_2SiO_4$  (2) при 1080°C сложнее [7]. Кроме разрыва смешимости, имеется широкая центральная область (рис. 5), в которой коэффициенты активности компонентов этой системы связаны с составом при  $0,42 \leq N_2 \leq 0,57$  квадратичными уравнениями:

$$\lg \gamma_1 = -2,10 N_2^2 + 0,350, \quad \lg \gamma_2 = -2,10 N_1^2 + 0,600.$$

При указанных составах, близких к эквимолярному, функция избыточной стабильности  $\alpha^E$ , определяемая Даркеном [4] как вторая производная интегральной мольной избыточной свободной энергии Гиббса по мольной доле ( $\alpha^E = d^2 G^E / dN_1^2 = d^2 G^E / dN_2^2 = -2RT d \ln \gamma_2 / dN_1^2 = -2RT d \ln \gamma_1 / dN_2^2$ ) принимает максимальное значение (+26 ккал). Это объясняется, по-видимому, дальним порядком в расположении атомов, отвечающим промежуточному соединению - кирштейниту  $CaFeSiO_4$ , устойчивому при более низкой температуре.

Коэффициенты уравнений Даркена и Маргулеса при  $v = 5$  связаны соотношением [5]

$$\frac{\alpha_{I2} - \alpha_{2I}}{\alpha_{I2} - \alpha_{2I} + I_{I2} - I_{2I}} \approx \frac{90A_{I3} + 60A_{I4} + 60A_{I5} + 60A_{I6}}{30A_{I3} + 20A_{I4} + 15A_{I5} + 12A_{I6}}.$$

Поскольку его левая часть для оливиновых и пироксеновых твердых растворов приближенно равна 2,1 (рис. 6), а не 3,0, как для ме-

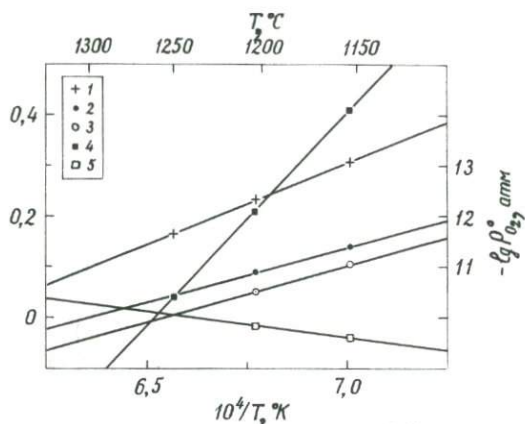


Рис. 4. Температурная зависимость  $\lg P_{O_2}^{\circ}$  (I) и коэффициентов квадратичных уравнений  $\alpha_{12}$  (2),  $I_{12}$  (3),  $\alpha_{21}$  (4),  $I_{21}$  (5) для твердых растворов  $MgSiO_3 - FeSiO_3$

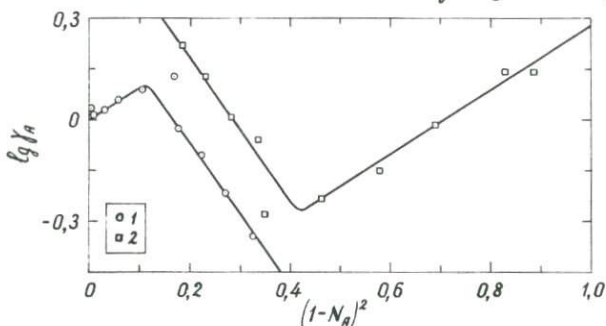


Рис. 5. Коэффициенты активности  $FeSi_{0,95}O_2$  (I) и  $CaSi_{0,95}O_2$  (2) в твердых растворах  $Fe_2SiO_4 - Ca_2SiO_4$  при  $1080^{\circ}C$

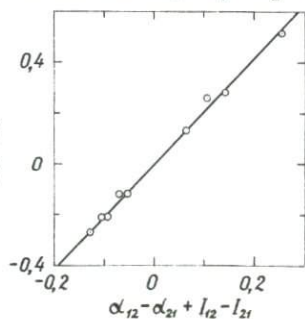


Рис. 6. Корреляция между коэффициентами квадратичных уравнений

таллических систем [5], описать поведение первых можно лишь с помощью уравнений Маргулеса, имеющих более трех коэффициентов ( $V \geq 4$ ).

Протяженность краевых областей оливиновых и пироксеновых систем без промежуточных соединений на их фазовых диаграммах и корреляция между коэффициентами квадратичных уравнений позволяют определить активность второго компонента практически при любой его концентрации по зависимости от состава активности первого компонента, не прибегая к интегрированию уравнения Гиббса - Дюгема. Для этого нужно по известным значениям  $\alpha_{12}$ ,  $\alpha_{21}$  и  $I_{21}$  найти величину  $I_{12}$ .

Таким образом, учитывая погрешности экспериментальных определений, квадратичные уравнения адекватно описывают нерегулярное поведение оливиновых и пироксеновых твердых растворов почти во всем диапазоне концентраций, используя для этого минимальное число параметров. Они позволяют надежнее, чем многопараметрические уравнения Маргулеса, выполнить экстраполяцию экспериментальных данных при их ограниченном наборе, а следовательно, точнее вычислить термодинамические функции чистых, иногда нестабильных, соединений - компонентов и образуемых ими растворов. Квадратичные уравнения служат ценным критерием термодинамической согласованности экспериментальных данных, так как дают возможность графически оценить индивидуальные погрешности независимых определений активностей компонентов бинарных растворов. Сокращение числа неизвестных благодаря квадратичным уравнениям улучшит результаты расчетов термодинамических свойств орто- и метасиликатных систем по составам сосуществующих фаз и фазовым диаграммам.

Автор глубоко признателен Л.Л.Перчуку, Э.Э.Сендерову и И.Д.Рябчикову за конструктивные критические замечания.

## Л и т е р а т у р а

1. Е с и н О.А. О возможности формального описания сильно упорядоченных систем уравнениями регулярных растворов. - "Труды Ин-та металлургии УНЦ АН СССР", 1971, вып. 25, с. 15-20.
2. B i g g e r s J.V., M u a n A. Activity-composition relations in orthosilicate and metasilicate solid solutions in the system  $MnO-CoO-SiO_2$ . - "J. Amer. Ceram. Soc.", 1967, vol. 50, N 5, p. 230-235.

3. Campbell F.E., Roeder P. The stability of olivine and pyroxene in the Ni-Mg-Si-O system. - "Amer. Miner.", 1968, vol. 53
4. Darken L.S. Thermodynamics of binary metallic solutions. - "Trans. AIME", 1967, vol. 239, N 1, p. 80-89.
5. Esdaile J.D. Margules behaviour in binary metal solutions. - "Metal. Trans.", 1971, vol. 2, N 8, p. 2277-2282.
6. Evans L.G., Muan A. Activity-composition relations of solid solutions and stabilities of manganese and nickel titanates at 1250°C as derived from equilibria in the systems MnO-CoO-TiO<sub>2</sub> and MnO-NiO-TiO<sub>2</sub>. - "Thermochim. Acta", 1971, vol. 2, N 4.
7. Johnson R.E., Muan A. Activity-composition relations in solid solutions of the system CaO-FeO-SiO<sub>2</sub> in contact with metallic iron at 1080°C. - "Trans. AIME", 1967, vol. 239, N 12.
8. Kitayama K. Activity measurements in orthosilicate and metasilicate solid solutions. II. MgSiO<sub>3</sub>-FeSiO<sub>3</sub> at 1154, 1204 and 1250°C. - "Bul. Chem. Soc. Japan", 1970, vol. 43, N 5, p. 1390-1393.
9. Kitayama K., Katsura T. Activity measurements in orthosilicate and metasilicate solid solutions. I. Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>-Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> and MgSiO<sub>3</sub>-FeSiO<sub>3</sub> at 1204°C. - "Bul. Chem. Soc. Japan", 1968, vol. 41, N 5, p. 1146-1151.
10. Margules M. Über die Zusammensetzung der gesättigten Dämpfe von Mischungen. - "Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien", math.-naturwiss. Kl. IIa, 1895, Bd 104, S. 1243-1278.
11. Masse D.P., Rosén E., Muan A. Activity-composition relations in Co<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>-Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> solid solutions at 1180°C. - "J. Amer. Ceram. Soc.", 1966, vol. 49, N 6, p. 328-329.
12. Nafziger R.H. High-temperature activity-composition relations of equilibrium spinels, olivines and pyroxenes in the system Mg-Fe-O-SiO<sub>2</sub>. - "Amer. Miner.", 1973, vol. 58, N 5-6, p. 457-465.
13. Nafziger R.H., Muan A. Equilibrium phase compositions and thermodynamic properties of olivines and pyroxenes in the system MgO-FeO-SiO<sub>2</sub>. - "Amer. Miner.", 1967, vol. 52, N 9-10, p. 1364-1385.
14. Turkdogan E.T., Darken L.S. Thermodynamics of binary metallic solutions, p. 2. - "Trans. AIME", 1968, vol. 242, N 9, p. 1997-2005.
15. Turkdogan E.T., Fruehan R.J., Darken L.S. Thermodynamics of binary metallic solutions, p. 3. - "Trans. AIME", 1969, vol. 245, N 5, p. 1003-1007.

Г. Я. Корольков, В. И. Фонарев  
ТВЕРДЫЕ РАСТВОРЫ РОМБИЧЕСКИХ ПИРОКСЕНОВ  
ЭНСТАТИТ-ФЕРРОСИЛИТОВОГО РЯДА

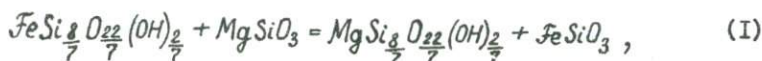
Ортопироксены, представляющие ряд твердых растворов от энстатита до ферросилита, с широко развитым изоморфизмом  $Fe^{2+}$  — важнейшие породообразующие минералы. К настоящему времени накоплено большое количество данных об условиях образования пироксенсодержащих пород и пироксенов, анализ которых сделан, например, в работе Н. Л. Добрецова с соавторами [2]. Экспериментальное исследование условий равновесия ортопироксенов и их ассоциаций, расщепления катионов между суперпозициями в структуре ромбических пироксенов и между сосуществующими минералами позволяет определить степень отклонения твердых растворов ортопироксенов от законов идеальных растворов. Однако экспериментальные исследования проводились главным образом в области субсолидуса при больших температурах и давлениях. Крайне мало экспериментальных данных по определению полей устойчивости ортопироксенов и их ассоциаций в реальных  $T-P$  условиях, соответствующих обычным метаморфическим и изверженным породам. Отсутствие надежных термодинамических характеристик ортопироксеновых твердых растворов приводит к большой неопределенности и противоречивости при анализе зависимости их составов от физико-химических условий образования.

Анализ литературного материала показывает, что ортопироксены в ряду энстатит — ферросилит по своим свойствам отличаются от идеальных растворов, однако имеющиеся в литературе оценки немногочисленны и противоречивы. Наффигер и Муан [13, 14] экспериментально установили, что при  $P = 1$  бар и  $T = 1160-1250$  и  $1300^{\circ}C$  ортопироксены являются практически идеальными твердыми растворами: при  $T = 1160$  и  $1250^{\circ}C$  отмечено слабое положительное, а при  $T = 1300^{\circ}C$  — небольшое отрицательное отклонение от идеальности, но в обоих случаях в пределах ошибки эксперимента. Китаяма и Какура [12] в интервале составов  $X_{Fe}^{Fe}$  от 0,30 до 0,48 при  $P = 1$  бар и  $T = 1204^{\circ}C$  определили существенное положительное отклонение от идеальности. Изучение распределения  $Mg^{2+}$  и  $Fe^{2+}$  по позициям в структуре ромбических пироксенов, проведенное Саксеной с соавторами [15, 16], показало положительное отклоне-

ние от законов идеальных растворов ортопироксенового ряда при температурах 500–600°C.

Экспериментальные исследования составов ортопироксенов в ассоциации с кварцем и магнетитом в температурном интервале 700–850°C при  $P_S = P_{H_2O} = 1000, 3000$  и  $5000 \text{ кг/см}^2$  и летучести кислорода, соответствующей буферу  $MNO$  [6], позволили нам оценить степень отклонения от идеальности ортопироксеновых твердых растворов. Так, при  $T = 800^\circ\text{C}$  было определено значение первой постоянной ( $A_0$ ) в уравнении Гуттенхейма [10], описывающем зависимость коэффициента активности железистого минала в ортопироксенах для модели регулярных твердых растворов, равное 1283 кал/моль. Это значение указывает на положительное отклонение от идеальности твердых растворов энстатит-ферросилитового ряда при  $T = 800^\circ\text{C}$ , несколько большее определенного Саксеной [16] при той же температуре. Используя температурную зависимость изменения активности железистого минала пироксеновых твердых растворов, установленную Саксеной, были скорректированы и значения  $A_1$  и  $A_2$  для модели нерегулярных асимметричных твердых растворов и рассчитаны зависимости состав – активность ортопироксеновых твердых растворов для температур 600–900°C (рис. 1). Как видно из рисунка, твердые растворы характеризуются положительным отклонением от идеальности во всем интервале составов. Экспериментальные исследования железистости ортопироксенов в ассоциации с кварцем и магнетитом позволили также получить количественные характеристики зависимости состава минералов от давления, температуры и летучести кислорода. Было установлено, что железистость ортопироксенов увеличивается с ростом как давления, так и температуры (при  $f_{O_2} = \text{const}$ , рис. 2) и уменьшается с увеличением летучести кислорода (рис. 3).

Термодинамические характеристики твердых растворов моноклиновых амфиболов ряда кумфферит – грюнерит, приведенные нами ранее [5], и экспериментальные исследования условий равновесия минеральной ассоциации ортопироксен + куммингтонит + кварц + магнетит в широком  $T$ – $P$  интервале при фиксированной летучести кислорода [7] позволяют оценить распределение катионов  $Mg^{2+}$  и  $Fe^{2+}$  между двумя фазами переменного состава – ортопироксеном и куммингтонитом. Обменная реакция между этими двумя минералами может быть записана в виде



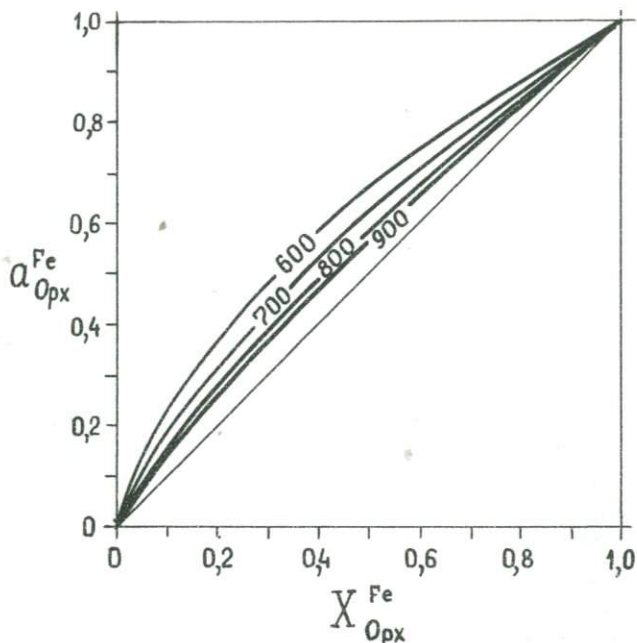


Рис. 1. Зависимость состав - активность для твердых растворов ортопироксенов ряда энстатит - ферросилит

$$\text{т.е. } K_{ум, Fe} + O_{px, Mg} = K_{ум, Mg} + O_{px, Fe}.$$

Константа равновесия реакции рассчитана нами на основании экспериментального изучения составов сосуществующих ортопироксена и куммингтонита в ассоциации с кварцем и магнетитом при температурах 725, 770 и 780°C [7]. Зависимость константы равновесия от температуры (рис. 4) описывается следующим выражением:

$$K_{T, P=1}^e = 11,79769 - 21,35905(10^3/T) + 9,65509(10^3/T)^2 \dots \quad (2)$$

Уверенная экстраполяция константы равновесия в область неисследованных экспериментально температур затруднительна из-за недостатка данных. Изотермы распределения катионов между сосуществующими

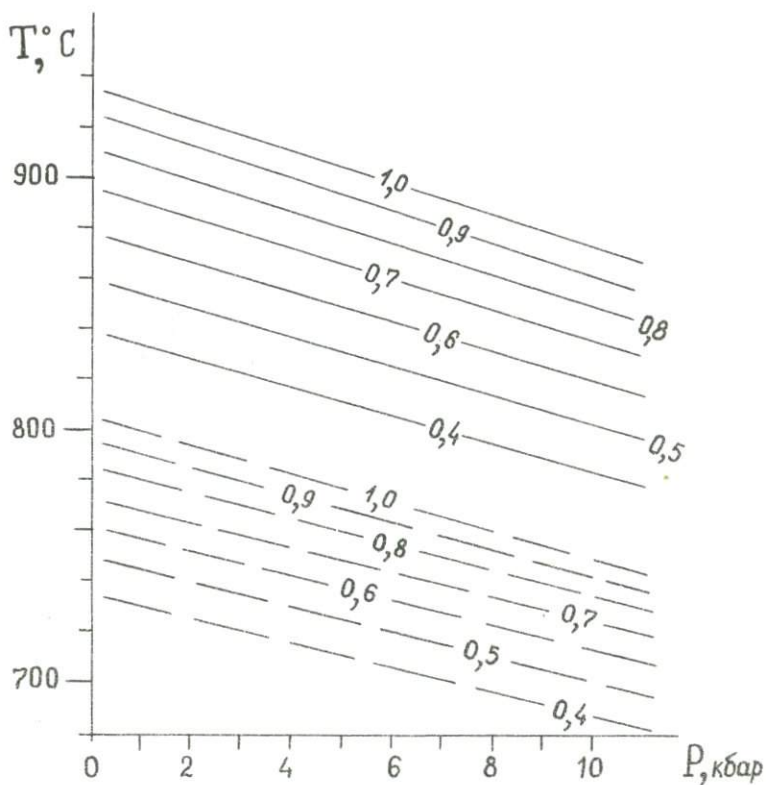


Рис. 2. Изолинии состава ортопироксенов в ассоциации с кварцем и магнетитом при летучести кислорода  $10^{-12,5}$  бар (сплошные линии) и  $10^{-15,0}$  бар (пунктирные линии)

ортопироксенами и куммингтонитами в интервале температур 680–800°C показаны на рис. 5. Как видно на рисунке, при  $T > 720^\circ\text{C}$  во всем интервале составов железистость ортопироксенов выше, чем куммингтонитов. Изотермы ниже 700°C показывают, что в области магниезальных составов минералов ортопироксенового и куммингтонитового рядов железо предпочтительнее входит в структуру моноклинных амфиболов, а в области железистых составов – ортопироксенов, т.е. при температурах ниже 700°C изотермы пересекают линию  $K^d = 1$ .

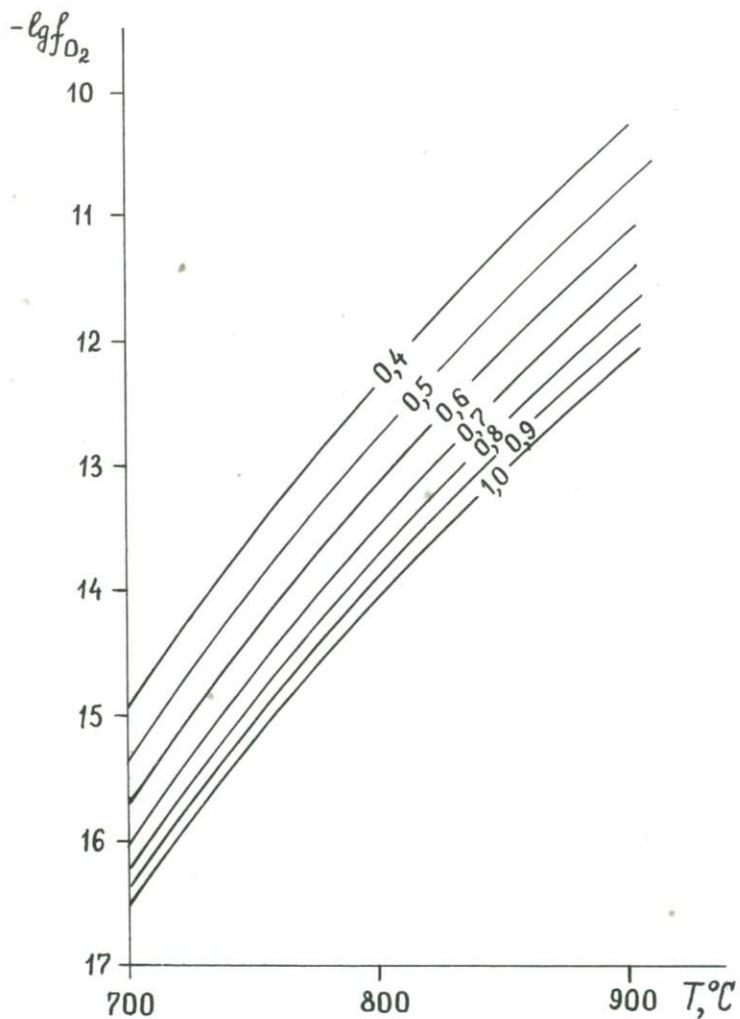


Рис. 3. Зависимость состава ортопироксенов в ассоциации с кварцем и магнетитом от температуры и летучести кислорода при  $P = 7$  кбар

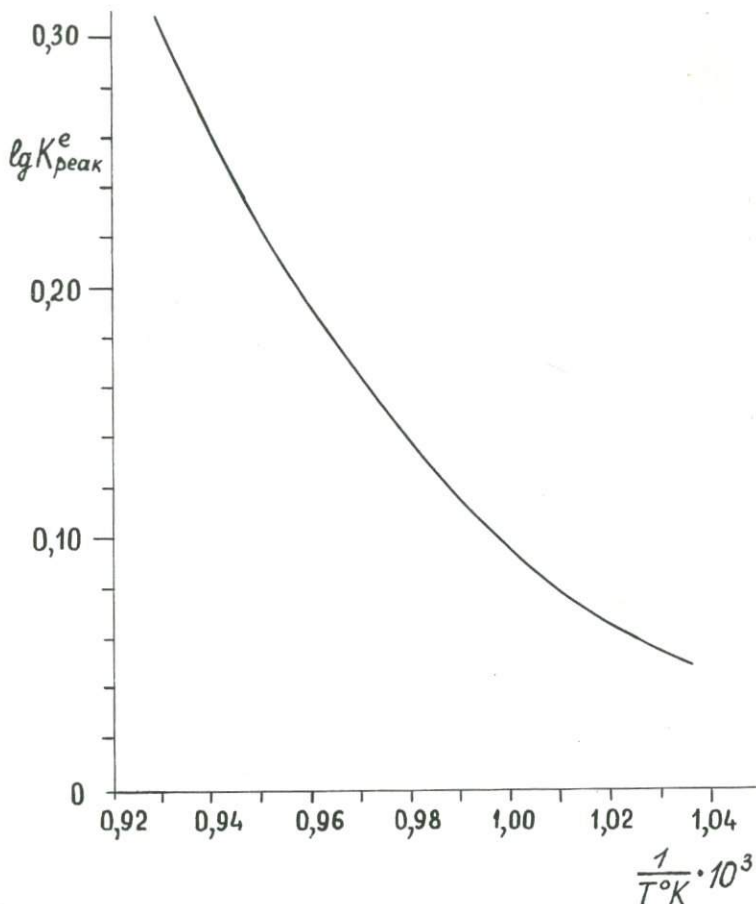


Рис. 4. Зависимость константы распределения обменной реакции  $\text{Кум}_{\text{Fe}} + \text{Орх}_{\text{Mg}} = \text{Кум}_{\text{Mg}} + \text{Орх}_{\text{Fe}}$  от температуры

В области сильножелезистых составов распределение  $\text{Mg}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{2+}$  между сосуществующими минералами ортопироксенового и куммингтонитового рядов обнаруживает слабую зависимость от температуры, что, однако, может быть связано в некоторой степени и с экстраполяцией экспериментальных результатов, поскольку прямого определения составов сосуществующих минералов этой области не проводилось.

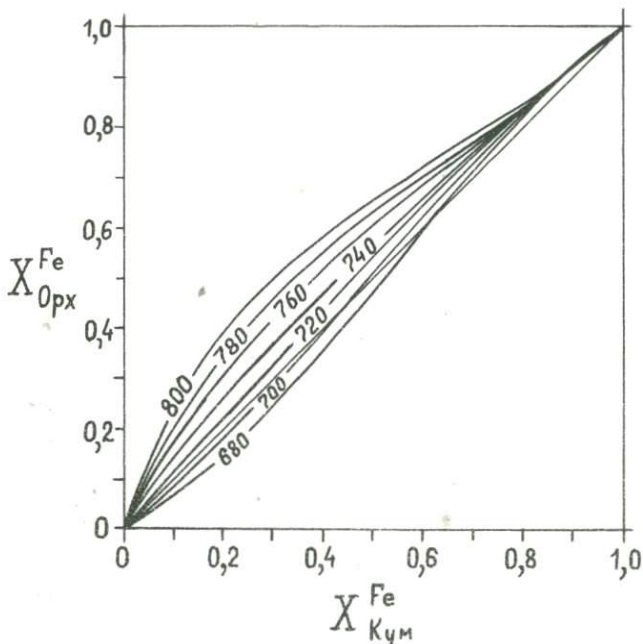


Рис. 5. Изотермы распределения  $Mg^{2+} - Fe^{2+}$  между сосуществующими ортопироксенами и куммингтонитами

Полученные изотермы распределения магния и железа между сосуществующими минералами — ортопироксенами и куммингтонитами — позволяют использовать эту пару минералов переменного состава в качестве геотермометра. Так как составы ортопироксенов в ассоциации с кварцем и магнетитом зависят только от общего давления, температуры и летучести кислорода, использование куммингтонит — ортопироксенового геотермометра и зависимостей составов ромбических пироксенов от летучести кислорода, установленных нами экспериментально (например, рис. 3), позволяют количественно оценить окислительно-восстановительную обстановку образования некоторых типов горных пород. Так, железисто-кремнистые породы Кунсунгурского железорудного месторождения в пределах Приазовского кристаллического массива были метаморфизованы при температурах 760–780°C и летучести кислорода от  $10^{-12,8}$  до  $10^{-13,4}$  бар. Общее давление

составляло порядка 7 кбар. Метаморфизм железистых кварцитов Канадского щита (район Гатнон), судя по составам сосуществующих минералов, приведенных Бутлером [8], происходил в температурном интервале  $700-760^{\circ}\text{C}$  при общем давлении около 9 кбар и летучести кислорода от  $10^{-16,0}$  до  $10^{-13,5}$  бар.

Анализ опубликованных в литературе составов ортопироксенов в ассоциации с кварцем и магнетитом из высокометаморфизованных железисто-кремнистых пород различных районов Приазовского кристаллического массива показал, что железистость ромбических пироксенов изменяется от 47,1 до 84,0 мол. % [3, 1]. Часто отмечается существенное различие составов ортопироксенов даже в соседних прослоях железисто-кремнистых пород мощностью не более 1 м [4]. Поскольку метаморфизм сравниваемых железисто-кремнистых пород происходил при близких температурах и давлении ( $T \approx 760-780^{\circ}\text{C}$  и  $P \approx 7$  кбар), различие в составах ортопироксенов обусловлено главным образом окислительно-восстановительными условиями метаморфизма. Расчеты показывают, что летучесть кислорода могла колебаться от  $10^{-13,1}$  до  $10^{-14,3}$  бар, т.е. менее чем на 1,5 порядка.

На диаграмме (рис. 6) в координатах  $\lg f_{\text{O}_2}-T$  показаны физические условия метаморфизма железисто-кремнистых пород, содержащих ортопироксены в ассоциации с куммингтонитом, кварцем и магнетитом двух различных регионов земного шара. Температуры метаморфизма и летучесть кислорода определены нами по составам сосуществующих куммингтонитов и ортопироксенов. На диаграмме нанесено положение хорошо изученных окислительно-восстановительных "буферных" реакций никель - бунзенит ( $\text{NiO}$ ) [11] и кварц - фаялит - магнетит ( $\text{QFM}$ ) [9] при  $P = 7$  кбар. Обращает на себя внимание тот факт, что все проанализированные образцы располагаются несколько выше никель-бунзенинового буфера и примерно параллельно ему. Такое положение образцов на диаграмме  $\lg f_{\text{O}_2}-T$  характеризует окислительно-восстановительную обстановку метаморфизма железисто-кремнистых пород, содержащих ортопироксены и куммингтониты в ассоциации с кварцем и магнетитом, показывает, что с увеличением температуры метаморфизма увеличивается и летучесть кислорода, причем в достаточно узких пределах. Образцы I316, I320 и 933 отобраны из куммингтонит-гиперстен-магнетитовых пород Кунсунгурского месторождения, практически не содержащих кварца [4]. Топологический анализ показывает, что составы ортопироксенов в

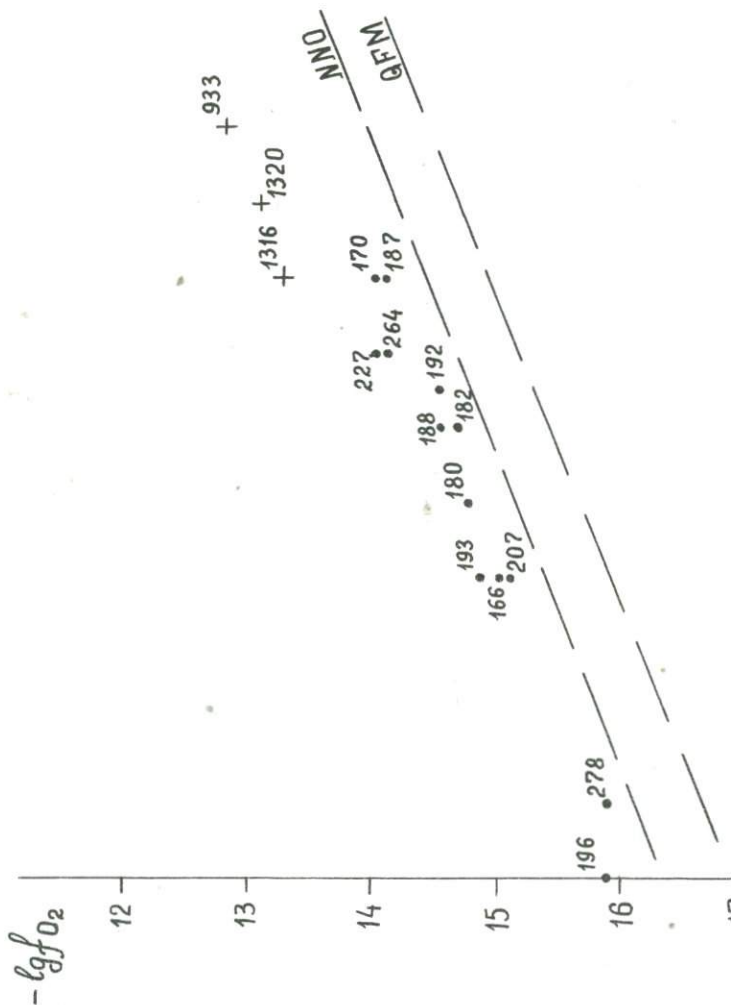


Рис. 6. Режим окислительно-восстановительной обстановки при метаморфизме железисто-кремнистых пород:

Точки - положение образцов из железистых кварцитов Кского щита (район Гагрон), анализы из работы [8]. Крест из высокометаморфизованных железисто-кремнистых пород Пского кристаллического массива (Кунсунгурское месторождение) анализы из работы [4]. Цифры - номера образцов

таких ассоциациях могут характеризовать лишь верхний предел летучести кислорода и истинное их положение на диаграмме рис. 6, возможно, находится при несколько меньших значениях летучести кислорода.

Приведенные примеры показывают, что анализ составов ортопироксенов в различных ассоциациях железисто-кремнистых пород позволяет провести количественную оценку физико-химических условий образования этих пород и не только определить температуру и давление, но, что особенно важно, и режим окислительно-восстановительной обстановки метаморфизма, оказывающей существенное влияние на образование месторождений богатых железных руд.

### Л и т е р а т у р а

1. Г л е в а с с к и й Е.Б., Е с и п ч у к К.Е., Ц у - к а н о в В.А. Пироксены метаморфических пород Приазовья. - "Геол. журн.", 1973, т. 33, вып. I.
2. Д о б р е ц о в Н.Л. и д р . Породообразующие пироксены. М., "Наука", 1971.
3. К р а в ч е н к о Г.Л. Пироксены из железистых кварцитов Приазовского массива. - "Геол. журн.", 1971, т. 31, вып. 3.
4. К р а в ч е н к о Г.Л., Я к о в л е в Б.Г. Об условиях метаморфизма Кунсунгурского железорудного месторождения (Западное Приазовье). - "Геол. журн.", 1976, т. 36, вып. 2.
5. Ф о н а р е в В.И., К о р о л ь к о в Г.Я., Д о к и - н а Т.Н. Стабильность ассоциации куммингтонит + кварц + магнетит. - "Геохимия", 1976, № 9.
6. Ф о н а р е в В.И., К о р о л ь к о в Г.Я., Д о к и - н а Т.Н. Экспериментальное изучение стабильности ассоциации ромбический пироксен + магнетит + кварц. - "Геохимия", 1976, № 10.
7. Ф о н а р е в В.И., К о р о л ь к о в Г.Я. Равновесия ассоциации ортопироксен, куммингтонит, магнетит, кварц в интервале давлений 1000-5000 кг/см<sup>2</sup> и при буфере  $NNO$ . - "ДАН СССР", 1976, т. 228, № 6.
8. B u t l e r P. Mineral compositions and equilibria in the metamorphosed iron formation of the Gagnon region, Quebec, Canada. - "J. Petrol.", 1969, vol. 10, p. 1.

9. Eugster H.P., Wones D.R. Stability Relations of the Ferruginous Biotite, Annite. - "J. Petrol.", 1962, vol. 3, p. 1.

10. Gyggenheim E.A. Theoretical basis of Rault's law. - "Trans. Faraday Soc.", 1937, vol. 33.

11. Huebner J.S., Sato M. The oxygen fugacity-temperature relationships of manganese oxide and nickel oxide buffers. - "Amer. Miner.", 1970, vol. 55, N 5-6.

12. Kitayama K., Katsura T. Activity measurements in orthosilicate and metasilicate solid solutions.  $1. Mg_2SiO_4$ - $Fe_2SiO_4$  and  $MgSiO_3$ - $FeSiO_3$  at 1204°C. - "Bul. Chem. Soc. Japan", 1968, vol. 41, N 5.

13. Nafziger R., Muan A. Equilibrium phase compositions and thermodynamic properties of olivines and pyroxenes in the system  $MgO$  -  $FeO$  -  $SiO_2$ . - "Amer. Miner.", 1967, vol. 52, N 9-10.

14. Nafziger R.H. High-temperature activity-composition relations of equilibrium spinels, olivines and pyroxenes in the system  $Mg$  -  $Fe$  -  $O$  -  $SiO_2$ . - "Amer. Miner.", 1973, vol. 58, N 5-6.

15. Saxena S.K., Ghose S.  $Mg^{2+}$  -  $Fe^{2+}$  order-disorder and the thermodynamics of the orthopyroxene crystalline solution. - "Amer. Miner.", 1971, vol. 56.

16. Saxena S.K. Retrieval of thermodynamic data from a study of intercrystalline and intracrystalline ion exchange equilibrium. - "Amer. Miner.", 1972, vol. 57, N 11-12.

Ф.А.Летников, В.М.Кастрыкина, Т.А.Шкарупа  
ФЛИДНЫЙ РЕЖИМ ФОРМИРОВАНИЯ СУТАМСКОГО МЕТАМОРФИЧЕСКОГО  
КОМПЛЕКСА

Сутамский метаморфический комплекс, выделенный А.А.Маракушевым [5] как наиболее глубинный, представляет собой большой интерес для познания состава, строения и особенностей флидного режима глубинных зон земной коры. Условия метаморфизма этого комплекса относятся к сутамской фации глубинности, внутри которой выделены гиперстен-силиманитовая и гранат-кордиеритовая суб-

фации. Первая определяется параметрами метаморфизма  $P_s = 10,5-11$  кбар,  $T = 950-1030^\circ\text{C}$ . Для этой субфации характерны гиперстен-силлиманитовые, сапфириновые парагенезисы, широко развиты структуры распада, реакции дегидратации, высокая растворимость глинозема в минералах. Гранат-кордиеритовая субфация определяется параметрами  $P = 9,0-9,5$  кбар,  $T = 820-900^\circ\text{C}$ . Породы этой субфации представлены кинцититами, гранат-биотитовыми, шпинелевыми и другими гнейсами (с железистостью граната 50-65).

Наряду с указанными высокоглиноземистыми парагенезисами также интересны богатые  $\text{CaO}$  основные кристаллические сланцы, имеющие петрохимические и геохимические черты, сближающие их с океаническими базальтами, эклогитоподобные и высокомагнезиальные сланцы и другие породы, определяющие специфику этого комплекса.

Одна из очень важных особенностей сутамского комплекса — высокое содержание газовой фазы (фтора, хлора) в водосодержащих минералах, вытесняющих группу  $\text{OH}$  [1]. Это давало основание лишь предполагать о низкой парциальной доле воды в метаморфизующих растворах и специфике флюидного режима сутамского комплекса.

В лаборатории экспериментальной и теоретической петрологии Института земной коры был выполнен хроматографический анализ  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{H}_2$ , и  $\text{N}_2$ , заключенных в породе, по методике, изложенной ранее [3], что позволяет оценивать физико-химические условия и флюидный режим метаморфизма сутамского комплекса. Особенность анализа заключалась в том, что дегазация пород осуществлялась в атмосфере гелия при температурах, отвечающих образованию пород, определенных по термодинамическим расчетам и геотермометрам, что позволяет рассматривать полученные данные по флюидному анализу как довольно близко отвечающие равновесным условиям формирования пород.

Силикатные анализы характерных пород были обработаны на ЭВМ БЭСМ-4 по программе "Кластер". Кластер-анализ, подобно факторному, предусматривает кластирование переменных (анализ R-типа) и кластирование отдельных объектов (проб), т.е. анализ Q-типа. В анализе R-типа оценивается коррелированность используемых переменных. Анализ Q-типа сводится к выделению однородных групп, в пределах которых свойства между объектами (пробами) будут лучше соответствовать друг другу, чем между этими объектами и объектами из других групп, что позволяет построить диаграмму последовательных зависимостей таких групп, т.е. иерархическую диаграмму. На рис. 1 изображены результаты анализа кластер-анализа пород

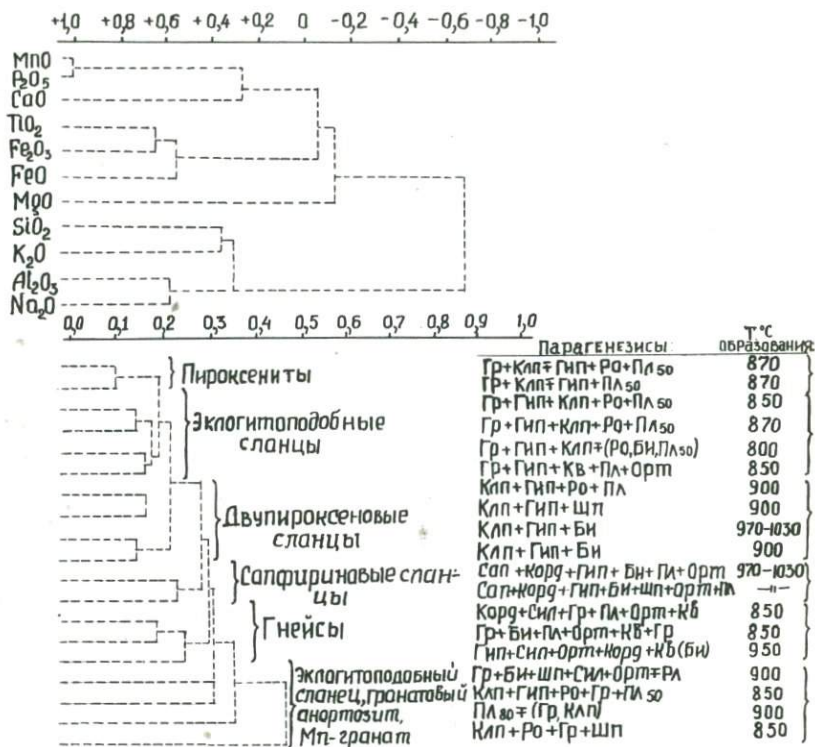


Рис. 1. Кластер-анализ пород сутамского комплекса

сутамского метаморфического комплекса, где в верхней части графика отображена взаимосвязь компонентов породы друг с другом, а в нижней произведена группировка пород, подвергшихся анализу.

Анализ R-типа показывает силу связи между компонентами рассматриваемых пород и их группировку друг с другом, когда от +1 до 0 сила связи убывает, а от 0 до -1 становится отрицательной. Несмотря на то что в кластере совмещены породы разных петрохимических групп, выявленные зависимости между элементами представляют определенный интерес. Наиболее сильная связь фиксируется между  $MgO$  и  $P_2O_5$  (рис. 1), с которыми весьма слабо связан  $CaO$  (+0,3). И если группировка  $CaO$  с  $P_2O_5$  объяснима с позиций совместного их нахождения в апатите, то исключительно сильную связь между  $MnO$  и  $P_2O_5$  объяснить трудно, когда, например, максимальные содержания  $MnO$  (6,65%) в марганцевом гранатовом пироксените

характеризуются столь же высоким значением  $P_2O_5$  (0,9%) и подобная зависимость требует отдельного изучения. Вторая группа из  $TiO_2$ ,  $Fe_2O_3$  и  $FeO$  образует триаду с довольно прочными коррелятивными связями (+0,6 +0,7), которые с группой  $MnO - P_2O_5$  образуют отрицательную связь (рис. 1), а  $MgO$  со всеми этими элементами также обнаруживает отрицательную связь. Иными словами, процессы накопления в породах  $Ti$  и  $Fe$  приводили к обеднению их  $Mn$ ,  $Ca$  и  $P$ , а магний испытывал тенденцию к выносу при накоплении элементов обеих указанных групп. С точки зрения формирования эндогенных месторождений региона можно полагать, что в таком случае мы фиксируем для данных физико-химических условий тенденцию к обособлению ильменит-магнетитовой минерализации от апатитовой, а также разделение путей миграции  $Mn$  и  $Fe + Ti$ . Подтверждением этого положения может служить концентрация ильменита (ильменит до 74 мол.%, рутил + гематит - 26 мол.%) в основных кристаллических сланцах и габброидах с содержанием окиси титана до 2,5 вес.%. Кристаллические сланцы, обедненные  $TiO_2$  (0,3 вес.%), но также с высоким содержанием магния и железа, содержат до 4 вес.%  $P_2O_5$  [1].

Судя по кластеру (см. рис. 1), мы имеем четкую разбивку на 2 большие группы, когда в первую входят  $Mn$ ,  $P$ ,  $Ca$ ,  $Ti$ ,  $Fe$ ,  $Mg$ , а во вторую  $Si$ ,  $K$ ,  $Al$ ,  $Na$ , т.е. на мафические и салические компоненты. Особенно интересно положение элементов во второй группе. Здесь отдельно группируются  $Si$  и  $K$  (+0,3) и  $Al$  и  $Na$  (+0,55), между которыми фиксируется слабая положительная связь (+0,2), а в совокупности эти элементы имеют сильную отрицательную корреляцию с первой группой, представленной мафическими элементами. Судя по структуре кластера и сравнивая его с подобными типами пород, можно полагать, что имели место два этапа их "раскисления" - гранитизации. Один из них выразился в привносе  $Na + Al$  в породы и их плагитогранитизации, а второй, менее четко проявленный, в привносе  $K + Si$  и связанной с этими явлениями микроклинизации в высокоглиноземистых породах. В целом подобная структура кластера указывает на наличие 2-3 этапов преобразования пород.

Анализ Q-типа показывает ослабление сходства сравниваемых пород при передвижении сверху вниз, ибо слева направо сходство между рассматриваемыми породами снижается. Породы образуют такой ряд: пироксениты - эколитоподобные сланцы - двушироксеновые сланцы - сапфириновые сланцы - гнейсы (вне группы остались обра-

зец эклогитоподобного сланца, гранатовый анортозит и  $Mn$ -гранат). Ограниченная площадь отбора анализированных образцов и близкий к изостатическому характер метаморфизма не дает возможности проследить изменение флюидного режима в процессе эволюции и метаморфизма. Большое разнообразие петрохимических групп пород, присущее сутамскому комплексу, позволяет провести анализ взаимодействия между флюидом и породой (в зависимости от минеральных парагенезисов). В парагенетическом отношении по преобладающим минералам разбивка идет по ассоциациям: гранат + клинопироксен  $\rightarrow$  гранат + гиперстен + клинопироксен  $\rightarrow$  клинопироксен + ортопироксен  $\rightarrow$  сапфирин + кордиерит + гиперстен + ортоклаз + плагиоклаз  $\rightarrow$  кордиерит + силлиманит + гранат + ортоклаз + шпинель + ортоклаз + кварц, когда крайними членами совокупности являются, с одной стороны, пироксениты, а с другой — гнейсы.

Данные по флюидному анализу пород комплекса приведены в табл. I, где ориентировочные температуры образования этих пород определены по термодинамическим расчетам и геотермометрам В.М. Кастыркиной [I]. Среди проанализированных пород были выделены группы проб из кварц-гранат-кордиеритовой и гиперстен-силлиманитовой субфаций, а также основные и ультраосновные породы, для которых был проведен факторный кластер-анализ (рис. 2). Для всех трех выделенных групп характерна своя структура кластера, что указывает на различие не только в физико-химических условиях течения процесса, но и на существенные отличия во взаимодействии между флюидом и породой.

Для пород гранат-кордиеритовой субфации по кластер-анализу выделяются две группы компонентов: в одну входят (в порядке убывания силы связи)  $CO + CH_4 + H_2O + N_2$ , а в другую  $CO_2 + N_2$ , при наличии отрицательной связи между группами. Такая структура кластера, когда в одну группу включаются все восстановленные газы ( $CH_4$ ,  $CO$  и  $H_2$ ), указывает на сравнительно низкую степень окисления первично-мантйных флюидов, когда генерация воды, возможно, шла за счет окисления  $CH$  по схеме:  $CH_4 + O_2 \rightarrow H_2O + CO + H_2$ .

Судя по структуре кластера  $CO_2$ , и азот не обнаруживает с вышеуказанными компонентами генетической связи и не исключено, что они или образовались за счет окисления квенильных цианидов ( $CN + O_2 \rightarrow CO_2 + N$ ), или же являются продуктами более поздних наложенных процессов.

Совсем иную структуру имеет кластер для пород гиперстен-силлиманитовой субфации (рис. 2), где в первой группе наиболее



Рис. 2. Результаты факторного кластер-анализа флюидов в породах сутамского комплекса

сильная связь фиксируется между  $\text{CO}$  и  $\text{H}_2$ , а  $\text{H}_2\text{O}$  имеет с ними слабую положительную связь (+0,35), что указывает на образование  $\text{H}_2\text{O}$  за счет окисления  $\text{H}_2$ , а во второй группе наличие сильной положительной связи между  $\text{CO}_2$  и  $\text{CH}_4$  возможно за счет образования  $\text{CO}_2$  путем окисления  $\text{CH}_4$ . В целом такая структура кластера указывает на более глубокую степень окисления первичного мантийного

Т а б л и ц а I

Содержание флюидов в породах сугамского метаморфического комплекса  
(в мл на 1 г породы)

№ шп.	№ проб	Т обр.	H <sub>2</sub> O	CO <sub>2</sub>	CO	CH <sub>4</sub>	H <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O+ газ	Сумма газов	$\frac{CO}{CO_2}$	$\frac{H_2}{H_2O}$	К восст.
I	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14

Эклогитоподобные сланцы

1	Е-305	850	0,253	0,297	0,024	0,028	0,512	0,540	1,654	1,401	0,080	2,020	1,026
2	М-2044/1	850	0,206	0,234	0,652	0,083	1,216	2,340	4,732	4,526	2,789	5,880	4,528
3	М-5275/8	850	0,739	0,500	0,416	0,115	0,352	2,088	4,210	3,471	0,831	0,476	0,712
4	ВТ-6158/4	800	0,964	0,270	0,652	0,062	2,112	0,567	4,536	3,573	2,080	2,190	2,217
	Среднее		0,720	0,325	0,413	0,072	1,048	1,383	3,783	3,242	1,270	1,450	1,460

Основные и ультраосновные породы

5	В-533	870	0,660	0,243	0,056	0,448	1,440	0	2,847	2,187	0,230	2,181	2,152
6	ПН-61	870	0,932	0,792	0,579	0	0,192	3,240	5,736	4,803	0,731	0,205	0,447
7	ВТ-2138	870	0,475	0	0,352	0,016	1,280	0,432	2,555	2,080	0	2,693	3,468
8	ВТ-2514	870	0,440	0,259	0,256	0	0,384	1,656	2,995	2,555	0,987	0,873	0,915
9	ВТ-5067	870	0,187	1,080	0,248	0	0,384	0,270	2,169	1,982	0,229	2,053	0,495
10	В-533/2а	900	1,804	0,352	0,432	0,070	1,536	1,890	6,085	4,281	1,224	0,851	0,945
11	С-2500	870	1,672	0,205	0,115	0,115	0,576	0,576	0,540	3,224	0,561	0,344	0,429
12	М-5096/1	850	0,407	0,396	0,416	0,064	1,704	0,431	2,419	2,012	1,050	1,729	1,474

Продолжение табл. I

I	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
I3	M-536I	1000	0,580	0,230	0,448	0,016	0,768	3,420	5,463	4,882	1,944	1,322	1,519
I4	M-6230	900	0,308	0,021	0,416	0,025	1,472	0	2,243	1,931	19,809	4,779	5,806
I5	M-5218/3	900	0,224	0,547	0,298	0	0,128	0,936	2,133	1,909	0,544	0,570	0,551
I6	M-6211/I	900	0,453	0,497	0,179	0,038	0,128	2,916	4,212	3,758	0,360	0,282	0,364
	Среднее		0,678	0,385	0,315	0,067	0,745	1,319	3,506	2,827	0,820	1,100	1,060

Высокоглиноземистые сланцы и гнейсы

I7	M-2179	950	0,484	0,684	0,992	0,089	1,280	0,252	3,782	3,298	1,450	2,644	2,021
I8	M-3161	950	0,528	0,099	0,208	0,038	0,960	0,432	2,265	1,737	2,101	1,818	1,924
I9	M-3161/I	950	0,994	0,756	0,896	0,089	1,408	2,340	6,484	5,489	1,185	1,416	1,367
20	M-3161/3	950	1,056	0,648	0,344	0,096	0,544	0	2,688	1,632	0,531	0,515	0,577
21	M-3161/4	950	0,627	0,729	0,808	0,076	0,560	0,162	2,963	2,335	1,108	0,893	1,065
22	M-5427	950	2,596	0,320	0,896	0,080	2,368	0,488	6,740	4,150	2,796	0,912	1,146
23	M-5440	950	0,765	0,324	0,400	0,096	0,896	0,468	2,949	2,184	1,234	1,170	1,277
24	M-2327/3	900	0,374	0,135	0,320	0,448	0,896	0,288	2,461	2,087	2,370	2,395	3,269
25	M-8621	900	1,469	0,288	0,563	0,035	0,832	0,486	3,674	2,204	1,955	0,566	0,813
26	M-5452	900	0,660	1,440	0,044	0,496	0,608	0,288	3,537	2,877	0,031	0,921	0,547
27	BT-5014/6	850	2,310	0,554	0,864	0,166	2,048	0,612	6,555	4,245	1,558	0,886	1,074
28	M-5437	950	1,496	0,720	0,448	0,096	0,240	0,567	3,567	2,071	0,622	0,160	0,354

Продолжение табл. I

I	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
29	M-5445	950	2,090	0,144	0,544	0,121	1,184	0,288	4,371	2,281	3,777	0,566	0,828
30	M-3163	1030	2,640	0,432	0,640	0,144	1,152	0,306	5,314	2,674	1,481	0,436	0,630
31	M-2002/4	"-	2,200	0,453	0,864	0,115	1,600	0,648	5,880	3,690	1,905	0,727	0,972
32	M-7043/4	"-	1,452	1,152	0,624	0,064	3,520	2,520	9,332	7,808	0,541	2,424	1,616
33	M-5233/6	"-	0,814	0	0,432	0,020	2,112	0,936	4,323	3,508	0	2,594	3,164
34	M-5278	850	0,209	0,297	0,136	0,043	0,272	0,540	1,497	1,288	0,458	1,301	0,892
35	M-5278/14	850	0,678	0	0,121	0	0,640	0,396	1,835	1,157	0	0,944	1,124
36	BT-5345/2	820	1,364	0,126	0,256	0,032	1,760	0,198	3,736	2,372	2,031	1,290	1,374
37	M-5199/3	820	1,056	0,315	0,320	0,064	0,960	2,070	4,785	3,729	1,016	0,909	0,980
38	M-5199	900	0,792	0,234	0,320	0,084	1,290	0,909	3,619	2,828	1,367	1,616	1,642
39	M-5346/3	900	0,836	0,021	0,544	0,080	2,560	0,432	4,473	3,637	25,905	3,062	3,712
40	M-5406	900	0,836	0,756	0,704	0,416	1,600	0,324	4,636	3,600	0,931	1,914	1,708
41	M-3348/6	900	0,352	0,100	0,160	0,028	1,984	0,720	3,345	2,994	1,587	5,636	4,798
42	M-5264	850	0,374	0,522	0,464	0,019	0,960	0,180	2,519	2,145	0,888	2,567	1,611
43	M-5259	850	0,264	0,061	0,152	0,032	0,656	0,216	1,381	1,117	2,483	2,485	2,583
44	M-3514/7	850	1,144	0,099	0,240	0,336	0,768	0,144	2,731	1,587	2,424	0,671	1,081
45	M-5202/2	850	0,253	0,333	0,448	0,038	0,608	0,396	2,076	1,823	1,345	2,403	1,867
46	M-3386/2	850	0,275	0,032	0,512	0,032	0,960	0	1,811	1,536	15,802	3,490	4,893
	Среднее		1,029	0,392	0,475	0,116	1,207	0,586	3,840	2,809	1,210	1,170	1,260

Примечание.  $K_{\text{восст.}} = \frac{CO + CH_4 + H_2}{CO_2 + H_2O}$ .

Парагенезисы: 1-2 - Гр+Клп+Гип+Ам+Пл<sub>50</sub>; 3 - Гр+Клп+Гип+Пл<sub>50</sub>; 4 - Гр+Гип+Клп+Ам+Би+Пл<sub>50</sub>;  
 5 - Гр+Клп+Гип+Ам+Пл; 6 - Гр+Клп+(Гип+Ам+Пл); 7-8 - Гр+Клп+Гип+Ам+Пл; 9 - Гр+Клп (пироксенит);  
 10 - Гр+Клп (анортозит); 11 - Гр+Клп+Ам+Пл; 12 - Клп+Гр+Шп+Ам; 13-14 - Клп+Гип+Фл+Пл<sub>70</sub>; 15 - Клп+  
 +Гип+Шп; 16 - Клп+Гип+Ам+Пл; 17-19 - Гип+Силл+Орт+Корд+Кв; 20-23 - Гип+Силл+Орт+Корд+Кв; 24-26 - Гр+  
 +Гип+Би+Корд+Орт+Пл+Кв; 27 - Гр+Гип+Корд+Орт+Пл+Кв+Би; 28-29 - Гр+Гип+Силл+Пл+Орт; 30 - Сап+Корд+  
 +Гип+Силл+Орт; 31 - Сап+Корд+Гип+Силл+Орт+Пл+Фл; 32 - Сап+Гип+Фл+Пл+Орт; 33 - Сап+Корд+Гип+Фл+  
 +Шп+Орт+Пл; 34 - Гр+Силл+Корд+Пл+Орт+Кв; 35 - Гр+Силл+Корд+Пл+Орт+Кв+Би; 36 - Гр+Би+Корд+Пл+Орт+Кв;  
 37 - Гр+Би+Шп+Силл+Орт+Пл+Корд; 38 - Гр+Би+Шп+Силл+Орт+Пл; 39-40 - Гр+Би+Шп+Силл+Орт+Пл+Гип; 41 -  
 Гр+Би+Шп+Силл+Орт+Пл+Гип+Корд; 42-43 - Гр+Би+Пл+Орт+Кв+Графит; 44 - Би+Корд+Пл+Орт+Кв;  
 45-46 - Гр+Гип+Пл+Кв.

Условные обозначения: Гр - гранат, Клп - клинопироксен, Гип - гиперстен, Ам - амфибол (роговая обманка), Пл - плагиоклаз, Би - биотит, Шп - шпинель, Фл - флогопит, Силл - силлиманит, Корд - кордиерит, Орт - ортоклаз, Кв - кварц, Сап - сапфирин.

флюида, когда примерно на одних уровнях шло окисление и  $H_2$  и  $CH_4$ .

Кластер по ультраосновным и основным породам не имеет ничего общего с двумя разобранными выше, и его структура отображает глубокое преобразование первичного ивентильного флюида, поскольку между компонентами не фиксируется достаточно сильных связей и расшифровка их затруднительна. Гипотетически можно считать, что  $CO_2$  образовалось за счет окисления  $CO$ , а  $H_2O$  за счет  $CH_4$ . Обращает на себя внимание редкая в нашей практике разбивка флюидов на две группы  $CO + N_2 + CO_2$  и  $H_2O + CH_4 + H_2$ , т.е. углерод-азотную и водородную ветви. Возможно, на ранних этапах развития Земли такое разделение флюидов в эндогенных процессах имело место, но это предположение гипотетично.

Несмотря на сложность в установлении истинных закономерностей выявленных связей, бесспорно одно: каждая группа выделенных пород имеет свой "флюидный облик", характеризующий ее как мега-систему с определенными, только ей присущими окислительно-восстановительными параметрами существования.

Если обратиться к распределению компонентов флюида в породах, то почти во всех случаях содержание азота выше, чем каждого отдельно взятого газа. Возможно, он играл роль газа-носителя в переносе через толщи пород других флюидных компонентов.

Среднее количество  $H_2O$  примерно одинаково в эклогитоподобных сланцах, основных и ультраосновных породах (соответственно 0,72 и 0,68 мл/г), в сланцах и гнейсах оно возрастает до 1,03 (см. табл. I). Среднее суммарное содержание газов одинаково в основных - ультраосновных породах, сланцах и гнейсах и несколько больше в эклогитоподобных сланцах.

Породам сутацкого комплекса, судя по средним значениям, свойствен восстановительный характер флюидов, когда среднее значение  $CO/CO_2$ ,  $H_2/H_2O$  и  $CO + CH_4 + H_2/CO + H_2O$  всегда больше 1, за исключением одного случая, когда  $CO/CO_2$  для основных - ультраосновных пород опускается до 0,82 (см. табл. I). Вместе с тем для пород внутри выделенных групп характерны широкие вариации составов и отношений восстановленных и окисленных флюидов, что вообще типично для метаморфических пород. Подобное обстоятельство обусловлено не только составом самой породы, но в значительной степени ее окружением, когда метаморфизуемая толща представляет резко гетерогенную среду с весьма различными буферными свойствами.

По степени окисленности флюидов выделенные группы пород идут в такой последовательности (в порядке уменьшения): основные и ультраосновные породы — гнейсы и сланцы — эклогитоподобные сланцы. Если обратиться к породам внутри групп, то в общих чертах их отличает следующее (см. табл. I):

I группа (эклогитоподобные сланцы) характеризуется тем, что максимальные количества  $H_2O$  фиксируются в парагенезисах с биотитом, для которых температура равновесия на  $50^{\circ}C$  меньше, чем для остальных пород этой группы (обр. 6I58/4), вместе с тем для этой породы устанавливаются и максимальные количества  $H_2$  (2, I мл/г), что может быть объяснено лишь тем, что связывание части  $H_2O$  в амфиболе и биотите в этой породе привело к сдвигу равновесия  $H_2O \leftrightarrow H_2$  вправо. Породам этой группы присущи довольно близкие суммарные содержания газов и воды (за исключением одного образца). В целом же, поскольку эти четыре образца отобраны на значительном удалении друг от друга (от нескольких до десятков километров), то они могут только отображать флюидный фон, при котором происходило формирование пород, и по всем параметрам он является восстановительным. Вследствие этого обстоятельства флюиды имеют ограниченную устойчивость в сутамском комплексе, часто отмечается замещение их гиперстеном, кордиеритом, силлиманитом.

II группа пород весьма разнообразна и представлена в разной степени амфиболлизированными гранатсодержащими основными и ультраосновными породами (см. табл. I). По коэффициенту восстановленности и значению  $H_2-H_2O$  флюиды этих пород являются восстановительными, но соотношение  $CO/CO_2 = 0,82$  указывает на более высокую степень окисления CO по сравнению с водородом. Такое отношение аномально для пород подобного класса и требует специального изучения. Вообще породам этой группы свойственны широкие вариации в соотношениях  $H_2/H_2O$  и  $CO/CO_2$ , что может указывать или на то, что схема образования  $H_2O$  и  $CO_2$  более сложна, чем простое окисление  $H_2$  и CO, или что подобное смещение обусловлено наложением более поздних процессов. Высокомагнезиальные двушроксеновые кристаллические сланцы (обр. M-6230) отличаются аномально высокой восстановленностью флюидов; так, в образцах со значительным количеством шпинели (обр. M-52I8/3) фиксируется низкое содержание  $H_2O$  и вместе с тем высокая степень окисления флюидов по всем трем коэффициентам.

III группа пород, представленная сланцами и гнейсами, разнооб-

разна по составу и в среднем характеризуется восстановленным составом флюидов по всем трем параметрам ( $CO/CO_2$ ,  $H_2/H_2O$  и  $K_{восст}$ ). Этим породам свойственны более высокие содержания  $CH_4$  (почти в 1,5–2 раза) и водорода, а азота ниже, чем в двух первых группах пород (более чем в 2 раза), это может говорить или о формировании их при большем парциальном давлении  $H_2$  и  $CH_4$ , или о более низкой буферизирующей способности данных пород. Возрастание количества  $H_2O$  в них как будто бы говорит в пользу последней точки зрения.

В целом породам глубинного сутамского комплекса присущ восстановительный характер флюидов на обширных площадях изученной территории, а отдельные флюктуации обусловлены, вероятно, составом метаморфизируемых пород или локальным изменением состава флюидов. Вместе с тем имело место и изменение флюидного режима в ходе формирования пород в связи с этапами их развития [1]. Так, если сравнить средние данные по высокоглиноземистым гнейсам раннего (догранитного) этапа прогрессивного метаморфизма, то по всем показателям ( $H_2/H_2O$ ,  $CO/CO_2$ ) и коэффициенту восстановленности следует, что в породах второго этапа, в связи с началом гранитизации, флюиды более окислены за счет резкого повышения  $H_2O$  и  $CO_2$  по сравнению с  $CO$ ,  $CH_4$  и  $H_2$  при неизменном содержании азота (табл. 2).

Сопоставление флюидов в породах и минералах из них (табл. 3) показывает, что в зависимости от состава породы и условий ее образования соотношения в тех и других носят самый различный характер. Так, в ассоциации Сап + Корд + Гип + Орт + Пл + Фл, по данным анализа, флогопит, судя по соотношению  $H_2/H_2O$  и коэффициенту восстановленности ( $K_{восст}$ ), кристаллизовался в более восстановительной обстановке по сравнению с другими минералами породы. Когда в флогопите  $H_2O$  почти нет, она замещена фтором.

Для ассоциации Клп + Орп + Пл<sub>60</sub> + Фл характерна обратная зависимость (обр. 6230), когда по всем показателям флогопит кристаллизовался позднее Клп, Орп и Пл в более окисленных условиях. В ассоциации Гр + Клп + Гип + Ро + Пл<sub>50</sub> (обр. Пн-61), судя по соотношению  $H_2/H_2O$  и коэффициенту восстановленности, гранат является более ранним минералом и кристаллизовался в более восстановительных условиях, когда кристаллизация роговой обманки знаменовала более высокий уровень окисления флюидов. Если сравнить характер окисления  $H_2$  и  $CO$ , то в двух случаях из трех (табл. 3) отношение  $CO/CO_2$  более стабильно в ходе формирования породы, а  $H_2/H_2O$

Т а б л и ц а 2

Распределение флюидов по этапам геологического развития пород сутамского комплекса

Этапы	Содержание в породе, мл/г								$\frac{CO}{CO_2}$	$\frac{H_2}{H_2O}$	$K_{восст}$
	H <sub>2</sub> O	CO <sub>2</sub>	CO	CH <sub>4</sub>	H <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	газ+ вода	сумма газов			
I - прогрессивного метаморфизма (догранитный) ( $n = 15$ )	0,73	0,25	0,42	0,06	1,30	0,90	3,71	2,93	1,68	1,7	1,7
II - связанный с началом гранитизации ( $n = ?$ )	1,23	0,55	0,57	0,16	1,02	0,99	4,52	3,29	1,00	0,9	1,0

Т а б л и ц а 3

Содержание компонентов флюида в породах и минералах

№ пробы	Парагенезис, минерал	Компоненты флюида, мл/г							$\frac{CO}{CO_2}$	$\frac{H_2}{H_2O}$	$K_{восст}$	$\frac{FeO}{Fe_2O_3}$	Fe, вес. %
		H <sub>2</sub> O	CO <sub>2</sub>	CO	CH <sub>4</sub>	H <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	газ+ вода					
2002/4	Сап+Корд+Гип+ +Орт+Пл+Фл	2,20	0,45	0,86	0,11	1,60	0,65	5,88	1,9	0,7	0,97	2,0	0,9
	Флогопит	0,7	0,2	0,4	0,04	1,34	0,45	3,13	2,0	1,9	1,9	1,98	3,46
III-6I	Гр+Клп+Гип+Ро+ +Пл <sub>50</sub>	0,93	0,79	0,58	-	0,19	3,2	5,73	0,73	0,2	0,44	7,07	-
	Гранат	0,14	0,27	0,18	-	0,48	1,26	2,33	0,7	3,4	1,6	2,5	-
M-6230	Клп+Орт+Пл <sub>60</sub> + +Фл	0,30	0,02	0,41	0,025	1,47	-	2,24	19,8	4,78	5,8	2,08	0,47
	Флогопит	0,57	0,014	0,42	0,038	2,4	0,36	3,8	3,0	4,2	4,9	2,59	3,2
M-2002/3	Флогопит	0,09	0,064	0,42	0,05	1,44	1,8	3,8	7,0	16,0	12,7	-	-

варьирует в широких пределах (обр. 2002/4 и Пи-6I), что указывает на более высокую реакционную способность водорода по сравнению с CO. Приведенные в табл. 3 данные подчеркивают сделанный ранее вывод [4] о том, что при формировании пород флюидный режим не остается постоянным, а изменяется в ходе течения процесса в зависимости не только от P-T условий, но и от буферизирующего потенциала системы и степени связывания H<sub>2</sub>O в кристаллизирующихся слюдах и амфиболах. Если рассматривать флогопиты данной серии пород, то обращает на себя внимание близкая величина "емкости" их по отношению к H<sub>2</sub>O и газам: она варьирует от 3,13 до 3,8 мл/г.

Вывод о том, что флюидный режим формирования пород сутамского комплекса не оставался постоянным, подтверждается и данными по определению парциального давления кислорода P<sub>O<sub>2</sub></sub> для изученных пород. На рис. 3 отображены значения P<sub>O<sub>2</sub></sub>, полученные с помощью диаграммы Ричардсона и Джеффиса [2] по известным соотношениям H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O и CO/CO<sub>2</sub> и соответствующим температурам, определенным по геотермометрам. Эти значения P<sub>O<sub>2</sub></sub> в интервале 10<sup>-14</sup> - 10<sup>-18,6</sup> атм характеризуют изменение фугитивности кислорода в ходе развития процессов метаморфизма в рассматриваемом температурном интервале. Для эклогитоподобных сланцев эти величины колеблются от 10<sup>-16</sup> до 10<sup>-18,6</sup> атм P<sub>O<sub>2</sub></sub>, ультраосновных и основных пород от 10<sup>-15,7</sup> до 10<sup>-18</sup> с максимумом на 10<sup>-17,5</sup>, а для сланцев и гнейсов от 10<sup>-14</sup> до 10<sup>-18,4</sup> с максимумом на 10<sup>-16</sup> и 10<sup>-15,6</sup> атм. Иными словами, если по значениям P<sub>O<sub>2</sub></sub> эклогитоподобные сланцы характеризуются минимальными и довольно близкими значениями P<sub>O<sub>2</sub></sub>, то у сланцев и гнейсов они максимальны. Это может быть обусловлено проявлением тенденции к дальнейшему окислению флюидов по мере развития процесса метаморфизма при общем более буферизирующем влиянии по отношению к кислороду более "кислых" сланцев и гнейсов. Возможно, более высокий уровень восстановленности флюидов в эклогитоподобных сланцах и ультраосновных породах обуславливается в какой-то мере реликтовыми компонентами флюида, захваченными этими породами при их формировании в верхней мантии. Полученные значения P<sub>O<sub>2</sub></sub> укладываются в интервал, определенный по кварц-фаялит-магнетитовому буферу для основных пород и кислых пород с биотитом или пироксеном [6].

Из изложенного выше следует, что даже для такого глубинного метаморфического комплекса, как сутамский, флюидный режим формирования метаморфических пород не оставался постоянным, а изме-

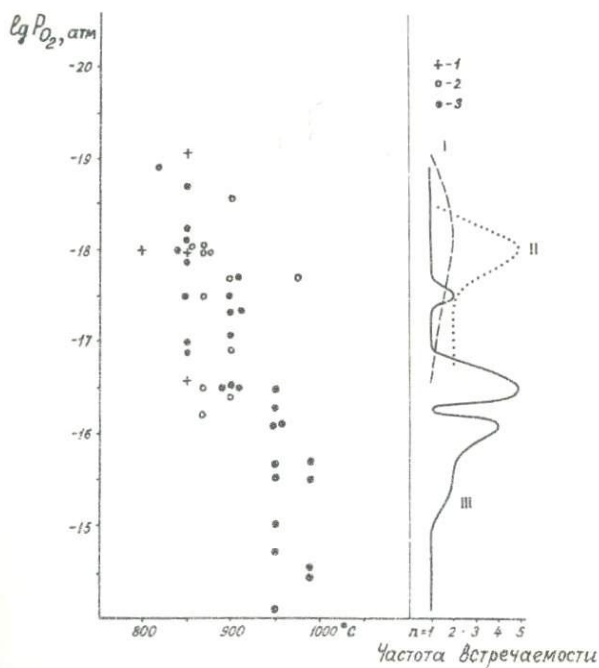


Рис. 3. Значения  $P_{O_2}$  в температурном интервале формирования пород сутамского комплекса:

1 и I — эклогитоподобные сланцы; 2 и II — основные и ультраосновные породы; 3 и III — сланцы и гнейсы

нялся во времени в зависимости от термодинамических условий процесса и состава метаморфизуемых пород, хотя общий восстановительный уровень флюидов в целом оставался довольно высоким на всем протяжении процесса метаморфизма.

## Л и т е р а т у р а

1. К а с т р ы к и н а В.М. Петрология сутаамского метаморфического комплекса. Автореф. канд. дис. М., 1974.
2. К р е с т о в н и к о в А.Н. и д р . Справочник по расчетам равновесий металлургических реакций. М., Металлургиздат, 1963.
3. Л е т н и к о в Ф.А. Некоторые проблемы эволюции вещества в земной коре при высоких температурах и давлениях. - В сб.: Проблемы наук о Земле и их развитие. Иркутск, 1975.
4. Л е т н и к о в Ф.А. Гранитоиды глыбовых областей. Новосибирск, 1975.
5. М а р а к у ш е в А.А. Проблемы минеральных фаций метаморфических и метасоматических горных пород. М., "Наука", 1965.
6. Р я б ч и к о в И.Д. Термодинамика флюидной фазы гранитоидных магм. М., "Наука", 1975.

## С о д е р ж а н и е

Предисловие редактора . . . . .	3
---------------------------------	---

### Минералы

А.Ф.Ефимов. Использование типохимизма породобразующих минералов при формационном делении нефелиновых сиенитов . . . . .	5
Л.И.Глазовская, А.Ю.Беляков, В.И.Фельдман. Типоморфные особенности гранатов из метаморфических пород зерендинской серии (Кокчетавское поднятие, Северный Казахстан) . . . . .	13
Л.И.Глазовская. Амфиболы метаморфических пород зерендинской и бектурганской серий (Центральный Казахстан) . . . . .	23
Т.Е.Екимова. Особенности состава гранатов эцлогитов из кимберлитовых трубок Якутии . . . . .	40
С.О.Фирсова. Поведение графита при региональном метаморфизме . . . . .	45
И.В.Гинзбург, И.В.Семенов. О различии связей "химический состав - объем элементарной ячейки" в клинопироксенах разного состава и генезиса . . . . .	51
Е.И.Венцловайте. Хлориты полиметаллических месторождений Рудного Алтая (на примере Корбалихинского колчеданно-полиметаллического месторождения) . . . . .	64
Л.И.Демина. Парагенезисы основных богатых кальцием метаморфических пород Западного Прибайкалья . . . . .	77

### Минеральные равновесия

А.Р.Котельников. Экспериментальное изучение скаполит-плагиоклазового равновесия при $T = 500^{\circ}\text{C}$ и $P_f = 1000$ бар . . . . .	86
Л.Я.Аранович. Некоторые равновесия минералов переменного состава в скарнах . . . . .	100
В.И.Фонарев, Г.Я.Корольков. Амфиболы куммингтонитового и антофиллитового рядов твердых растворов . . . . .	112
В.В.Славинский. Термодинамика бинарных оливиновых и пироксеновых твердых растворов: применение уравнений Даркена . . . . .	123

Г.Я.Корольков, В.И.Фонарев. Твердые растворы ромбических пироксенов энстатит-ферросилитового ряда . . . . .	I32
Ф.А.Летников, В.М.Кастыркина, Т.А.Шкарупа. Флюидный режим формирования сутамского метаморфического комплекса . .	I42

Породообразующие минералы и их равновесия

Заведующая редакцией И.И.Шехура  
Редактор Н.В.Баринаова

Заказная

Подписано к печати 6/У1 1979 г. Л-75035 Формат 60x90/16  
Бумага офс. №1. Усл. печ. л. 10,0 Уч.-изд. л. 8,43  
Зак. **1590** Тираж 650 экз. Цена 55 коп.

---

Издательство Московского университета  
Москва, К-9, ул. Герцена, 5/7.  
Типография Изд-ва МГУ. Москва, Ленинские горы

Цена 55 коп.

3067