ЭКСПЕРИМЕНТ в решении актуальных задач геологии

АКАДЕМИЯ НАУК СССР
ИНСТИТУТ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ МИНЕРАЛОГИИ

ЭКСПЕРИМЕНТ в решении актуальных задач геологии

Ответственные редакторы
член-корреспондент АН СССР
В.А. ЖАРИКОВ,
кандидат геолого-минералогических наук
В.В. ФЕДЬКИН

4704

МОСКВА "НАУКА"
1986

УДК 550.84

Эксперимент в решении актуальных задач геологии. М.: Наука, 1986.

В обобщающих статьях подводятся итоги пятилетних (1981–1985 гг.) теоретических и экспериментальных исследований в области физико-химической петрологии, минералогии и геохимии. В данном сборнике с позиций новейших экспериментальных данных обсуждаются наиболее злободневные проблемы магматизма, метаморфизма, метасоматоза и гидротермального рудообразования. Предприняты попытки экспериментального решения узловых вопросов минералогии, рассматриваются аспекты интерпретации экспериментальных данных, приложения их к природным процессам, новые методологические подходы к решению геологических задач.

Книга рассчитана на геологов, минералогов, геохимиков.

Рецензенты:

А.А. Маракушев, К.И. Шмулович

Э $\frac{1904020000\text{-}514}{042\,(02)\text{-}86}$ 188-86–IV

©Издательство "Наука", 1986 г.

ПРЕДИСЛОВИЕ

В предлагаемом читателю сборнике помещены статьи, подводящие итоги исследований по ряду важнейших тем прошедшей пятилетки (1981–1985 гг.). В XI пятилетке научно-исследовательские работы были сосредоточены на проблеме "Физико-химические условия минералообразования в коре и мантии Земли как основа прогноза и поиска месторождений полезных ископаемых". Теоретические и экспериментальные исследования велись по следующим основным направлениям.

1. Физико-химические условия формирования магматических комплексов и связанных с ними рудоносных растворов (руководитель – чл.-кор. АН СССР В.А. Жариков).

2. Условия формирования метаморфических комплексов и связанных с ними эндогенных образований (руководители – чл.-кор. АН СССР В.А. Жариков, д-р геол.-минерал. наук Л.Л. Перчук, чл.-кор. АН СССР А.А. Маракушев).

3. Условия формирования гидротермальных месторождений (руководители – чл.-кор. АН СССР В.А. Жариков, д-р геол.-минерал. наук И.П. Иванов).

В процессе проведения исследований по перечисленным направлениям в 1981–1985 гг. получены важнейшие теоретические и экспериментальные результаты, позволяющие более целенаправленно проводить поиски и разведку полезных ископаемых и вносящие существенный вклад в развитие фундаментальных разделов наук о Земле.

В первой части сборника собраны статьи по итогам экспериментальных и теоретических исследований проблем магматизма. Они охватывают широкий круг задач, касающихся физических свойств магматических расплавов, термодинамических условий генерирования магм в верхней мантии и земной коре, условий их эволюции, оруденения, флюидно-магматического взаимодействия.

Проблеме флюидно-магматического взаимодействия как одному из основных факторов эволюции магматических систем и формирования рудоносных флюидов посвящены статьи М.Б. Эпельбаума и Н.С. Горбачева с Г.А. Каширцевой. Экспериментальные данные, полученные М.Б. Эпельбаумом по влиянию состава флюида на эвтектические соотношения в гранитном расплаве, подтвердили гипотезу Д.С. Коржинского о кислотно-основном взаимодействии во флюидно-магматических системах. Это явление во многом определяет характер эволюции магматических расплавов, процесс формирования рудоносных флюидов и магм. Экспериментальные данные по распределению петрогенных и рудных компонентов между флюидом и расплавом подтверждают важность этой модели.

В работе Н.С. Горбачева и Г.А. Каширцевой, кроме распределения рудных и петрогенных компонентов между флюидом, силикатным и сульфидным расплавами, анализируется роль серы при дифференциации сульфидо-насыщенных базальтовых расплавов. Широкий круг вопросов, рассмотренных в статье на основе экспериментальных и теоретических данных, лег в основу предложенной модели формирования рудоносных магм базальтового состава.

Более частному, но не менее важному случаю флюидно-магматического взаимо-

действия посвящены исследования Э.С. Персикова с соавторами магматических систем с водородом. Определены диффузионная подвижность водорода и его растворимость в расплавах разного состава. Данные по распределению рудных компонентов, по влиянию водорода на дифференциацию и характер плавления магматических расплавов позволяют выявить специфику зарождения и эволюции магм на больших глубинах при преобладании сильно восстановленных флюидов. Эти данные перекликаются с результатами, полученными А.А. Маракушевым с сотрудниками, при изучении жидкостной несмесимости и дифференциации магм в присутствии водно-водородного и более сложного флюида. Широкое рассмотрение проблемы эволюции и дифференциации магм основного и ультраосновного состава привели авторов к выводу о большой роли явлений расслоения магматических расплавов в процессе их зарождения и существования.

Две статьи (Ю.А. Литвина с соавторами и В.Н. Зырянова с Н.В. Волчковой) посвящены проблеме мантийного магматизма. В первой из них излагаются итоги экспериментальных исследований плавления магм основного и ультраосновного состава при высоких (до 40 кбар) давлениях и субликвидусных соотношений минералов в перидотитовых и эклогитовых ассоциациях. Получены данные по растворимости хлора в клинопироксенах, хлоридов петрогенных элементов в базальтовых расплавах.

В статье В.Н. Зырянова и Н.В. Волчковой приводятся первые результаты экспериментального изучения флюидно-магматического взаимодействия в магматических системах повышенной щелочности. Эта задача имеет большое значение для оценки условий образования высокощелочных магматических расплавов, в частности лампроитов.

Большой раздел сборника посвящен проблемам метаморфизма. Исследования этого плана традиционно ведутся в Институте, и представленные статьи кратко отражают их итоги в 11-й пятилетке. Экспериментальные и теоретические изыскания Л.Л. Перчука с сотрудниками позволили решить проблему эволюции физико-химических параметров метаморфизма широкого круга пород: метапелитов разных температурных фаций (от диагенеза до гранулитовой), амфиболитов, глаукофановых комплексов. Детальное экспериментальное изучение минеральных равновесий главнейших породообразующих минералов переменного состава (статья Л.Л. Перчука), метапелитов (статья В.В. Федькина) и метабазитов (статья Л.П. Плюсниной) позволило авторам создать систему взаимно согласованных минералогических термометров и барометров, выявить термодинамические условия эволюции метаморфизма нескольких метаморфических комплексов, развить идею и метод использования химической неоднородности силикатов в оценке термодинамических параметров метаморфизма во времени и пространстве.

В.И. Фонарев с сотрудниками сосредоточил свои усилия на изучении фазовых равновесий в системах, моделирующих минеральные соотношения в железистых кварцитах. Экспериментальные данные, полученные этими исследователями, их скрупулезная термодинамическая обработка и теоретический анализ позволили использовать полученные результаты непосредственно для интерпретации физико-химических условий образования железистых кварцитов на конкретных железорудных месторождениях. Впервые на конкретном геологическом материале, подкрепленном точными экспериментальными и расчетными данными, авторы доказали инертное поведение кислорода в железорудных толщах Украины, зафиксировали тонкие флюктуации его потенциала в докембрийских разрезах.

Точные эксперимантальные исследования минеральных равновесий позволяют создать чувствительные индикаторы физико-химических параметров минералообразования. Применение их на природных объектах приводит к выявлению ранее неизвестных явлений и закономерностей. Однако одновременно с повышением детальности исследований все более остро встает вопрос геологической интерпретации экспериментальных данных, которые в силу кинетических и временных факторов не могут точно соответствовать друг-другу.

Важной проблеме кинетики минеральных равновесий в моделирующих природные процессы системах посвящены статьи М.Б. Гейликмана и Г.В. Новикова с М.И. Патуком. В статье М.Б. Гейликмана с общетеоретических позиций физики твердого тела

рассмотрена кинетика изотермической кристаллизации в эвтектической системе, определены ее условия на фронте кристаллизации в колебательном режиме. Эти данные в какой-то степени помогают приблизиться к пониманию и объяснению образования ритмично-расслоенных структур, широко распространенных в природе.

Кинетические особенности ионного обмена на примере двух минеральных ассоциаций со шпинелью исследованы Г.В. Новиковым и М.И. Патуком с использованием метода "меченого флюида". Получены интересные данные о стабильной и метастабильной кристаллизации сосуществующих с раствором фаз, об особенностях атомного упорядочения в структуре силикатов, имеющие большое значение для изучения минеральных равновесий.

Заключительный раздел сборника посвящен проблемам метасоматоза и гидротермального рудообразования. Подробно рассматриваются физические свойства гидротермального флюида (статьи Ю.Е. Горбатого и Н.Г. Сретенской с соавторами), итоги экспериментального изучения минеральных равновесий различных типов метасоматической зональности (статьи Г.П. Зарайского с соавторами, В.М. Шмонова с соавторами, М.Ю. Коротаева с С.С. Матвеевой и И.П. Иванова с соавторами) и гидротермальных рудоносных систем (статьи Р.А. Некрасовой, И.Я. Некрасова и В.И. Сорокина с соавторами).

Физические свойства модельного гидротермального флюида и его компонентов имеют основополагающее значение для понимания термодинамических условий формирования метасоматических и гидротермальных минеральных ассоциаций полезных ископаемых. Исследования структурных свойств главнейших компонентов гидротермального флюида ведутся в ИЭМ АН СССР в течение 20 лет. В статьях Ю.Е. Горбатого и Н.Г. Сретенской с соавторами приводятся новые данные, полученные в 1981–1985 гг. В первой работе методом энергодисперсионной рентгеновской дифрактометрии исследовано строение воды при температуре до 500°С и давлении до 2 кбар. Эти параметры в подобных экспериментах достигнуты впервые, и данные, полученные автором, имеют большое значение для понимания строения и свойств воды.

Н.Г. Сретенской с соавторами сделан обзор обширных исследований, проведенных в ИЭМ АН СССР по изучению P–V–T соотношений в надкритических системах вода–неполярный газ. В 1981–1985 гг. экспериментально изучены системы H_2O–CO_2, H_2O–CH_4, H_2O–He. Определены P–V–T и P–T–X соотношения, для широкого диапазона температур и давлений рассчитаны термодинамические свойства газов в этих системах. Многие их этих данных имеют фундаментальное теоретическое значение не только для задач физико-химической петрологии и геохимии, но и для более широкого круга проблем в области физической химии.

Большая группа статей посвящена экспериментальным и теоретическим исследованиям различного типа метасоматитов, в том числе и рудоносных. В работе Г.П. Зарайского с соавторами приведены итоги экспериментального изучения физико-химических условий формирования рудоносных метасоматитов стадии кислотного выщелачивания. Методом прямого моделирования воспроизведены и детально изучены диффузионные метасоматические колонки различных фаций стадии кислотного выщелачивания: кварц-турмалиновых метасоматитов, топазовых грейзенов, гумбеитов, пропилитов. Определены оптимальные условия их образования, условия стабильности конкретных минеральных ассоциаций, измерены коэффициенты диффузии породообразующих компонентов в поровых растворах.

Большой коллектив сотрудников во главе с В.М. Шмоновым провел в XI пятилетке широкий комплекс исследований в системах, моделирующих скарнообразование. В статье приводятся новые данные по термодинамике магматических растворов, полученные на основе экспериментальных исследований в водно-углекислотно-солевой системе. Изучены свойства среды транспорта гидротермальных растворов. Дальнейшее развитие получили эксперименты по фильтрационному эффекту. Представлены новые данные по проницаемости и пористости горных пород в широком диапазоне температур. И, наконец, путем моделирования инфильтрационной метасоматической зональ-

ности экспериментально исследованы физико-химические условия скарнообразования и их оруденения.

Статья И.П. Иванова с соавторами посвящена проблеме синтеза железо-магнезиальных силикатов – хлорита, родусита, эгирина. Изучены реакции гидролиза с участием этих фаз. Описаны условия гидротермального синтеза кристаллов циркона и легирования их переходными и редкоземельными элементами.

Генетическую модель образования грейзеновых месторождений предложили сотрудники МГУ М.Ю. Коротаев и С.С. Матвеева. Работа выполнена в соответствии с договором о сотрудничестве между ИЭМ АН СССР и кафедрами геохимии и петрографии геологического факультета МГУ. В статье рассматриваются особенности образования гидротермальных месторождений при участии магматогенного флюида. Генетическая модель обсуждается на примере грейзеновых месторождений Центрального Казахстана, в чем заключается ее практическая значимость.

Более узким вопросам исследования минеральных равновесий скаполита и плагиоклаза посвящена статья А.Р. Котельникова и др. Авторы выявили тонкие особенности строения и свойств важнейших породообразующих минералов в зависимости от температуры и давления, определили в широком диапазоне параметров опытов характер распределения изоморфных компонентов в сосуществующих силикатах.

Завершается сборник статьями по изучению рудных систем. Новые экспериментальные данные по лантановой боросиликатной системе в широком диапазоне температур приведены в статье Р.А. Некрасовой. Система изучена в присутствии водно-солевого флюида с участием фосфора и без него.

Ряд рудных систем, содержащих олово, тантал, золото, сурьму и висмут, в гидротермальных условиях изучен И.Я. Некрасовым. Определено влияние pH растворов, их состава, температуры и давления на фазовые равновесия этих практически очень важных объектов.

В статье В.И. Сорокина, Т.П. Дадзе и Е.Г. Осадчего всесторонне рассматриваются общие закономерности транспорта сурьмы, ртути и мышьяка в гидротермальном процессе и формирования их месторождений. Данные по растворимости, взаимоотношениям фаз в широком диапазоне (300–1000° С) температур и по распределению рудных компонентов между минералами сопоставляются с условиями формирования современной сурьмяно-мышьяковой минерализации в кальдере вулкана Узон на Камчатке.

Приведенный обзор свидетельствует о круге научных интересов сотрудников Института. Авторы сборника надеются, что изложенные результаты пятилетних исследований будут полезны в ориентации читателя в основных направлениях работы Института. Естественно, в данном сборнике не излагаются все итоги научной деятельности большого коллектива исследователей. Частично они и промежуточные результаты опубликованы в предыдущих сборниках из серии "Очерки физико-химической петрологии". Аппаратурные, технические и методические исследования и их результаты детально описываются в статьях сборника "Современная техника и методы экспериментальной минералогии", а результаты научно-исследовательских работ, проводимых в рамках проекта "Литос", – в последнем, XIII выпуске "Очерков физико-химической петрологии".

Таким образом, представляемый сборник, по нашему мнению, является завершающей, но не единственной итоговой сводкой трудов ИЭМ АН СССР. Авторы и редакторы надеются, что приведенная в нем информация будет полезна и интересна широкому кругу геологов, петрологов, геохимиков и минералогов. Сборник может служить также и своего рода справочным пособием начинающего экспериментатора-исследователя, так как в нем собрана богатая библиографическая информация по основным направлениям работ в области экспериментальной минералогии и, кроме того, в сжатой, но информативной форме приводятся последние достижения по основным ее направлениям.

В.А. Жариков, В.В. Федькин

УДК 552.11

Ю.А. Литвин, Р.А. Ишбулатов, Л.Т. Чудиновских,
А.В. Косяков, С.А. Ищенко

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ В СВЯЗИ С ПРОБЛЕМАМИ МАНТИЙНОГО МАГМАТИЗМА

Решение разнообразных проблем, которые возникают при изучении горных пород, генетически связанных с магматическими процессами в верхней мантии, требует применения экспериментальных методов исследования. В настоящей работе содержатся экспериментальные результаты по фазовым отношениям при плавлении в системе мантийных минералов оливин–клинопироксен–гранат–коэсит с участием Fe- и Na-компонентов (работы выполнялись Ю.А. Литвиным, Л.Т. Чудиновских и С.А. Ищенко), по определению растворимости хлора в базитовых расплавах в связи с проблемой флюидно-магматического взаимодействия с участием "малых" летучих компонентов (Р.А. Ишбулатов и А.В. Косяков), а также по выяснению формы и пределов вхождения калия в клинопироксены в связи с задачей установления источника и роли калия в верхней мантии (Л.Т. Чудиновских и Р.А. Ишбулатов). В работу вошли также сведения о методических разработках, которые оказались необходимыми в ходе решения поставленных экспериментальных задач.

ПЛАВЛЕНИЕ В СИСТЕМЕ ОЛИВИН–КЛИНОПИРОКСЕН–ГРАНАТ–КОЭСИТ ПРИ 40 КБАР С УЧАСТИЕМ Fe- И Na-КОМПОНЕНТОВ

Массив аналитических данных для минеральных ассоциаций мантийного происхождения, транспортированных к поверхности легкоподвижными флюидизированными щелочно-базальтовыми, кимберлитовыми, лампроитовыми и другими магматическими системами, непрерывно увеличивается. Эти данные составляют основу современных суждений о веществе верхней мантии, ее фациальной структуре, способах и формах развития мантийного магматизма. О сложности проблемы свидетельствуют альтернативные оценки природы одних и тех же петрографических объектов. Глубинные породы рассматриваются и как представители глобально распространенного мантийного вещества [16], и как продукты локально развивающихся магматических процессов [14]. Разрешение такой дилеммы требует использования комплекса геологических, геофизических, петрологических и геохимических методов. Важное значение в этом комплексе принадлежит экспериментальным исследованиям физико-химической направленности.

Значение системы[1] *Ol–Cpx–Gr–Cs* как фундаментальной физико-химической основы анализа процессов глубинного магматизма определяется важной ролью этих минера-

[1] Приняты следующие условные сокращения минералов: *Ab* – альбит; *Akm* – акмит; *Alm* – альмандин; Ca-*Tsch*, Mg-*Tsch* – кальциевый и магниевый миналы Чермака; *Cor* – корунд; *Cpx* – клинопироксен; *Cs* – коэсит; *Di* – диопсид; *En* – энстатит; *Fa* – фаялит; *Fo* – форстерит; *Fs* – ферросилит; *Gr* – гранат; *Gros* – гроссуляр; *Hed* – геденбергит; *Jd* – жадеит; *Ky* – кианит; *Ol* – оливин; *Opx* – ортопироксен; *Py* – пироп; *Q* – кварц; *Wol* – волластонит.

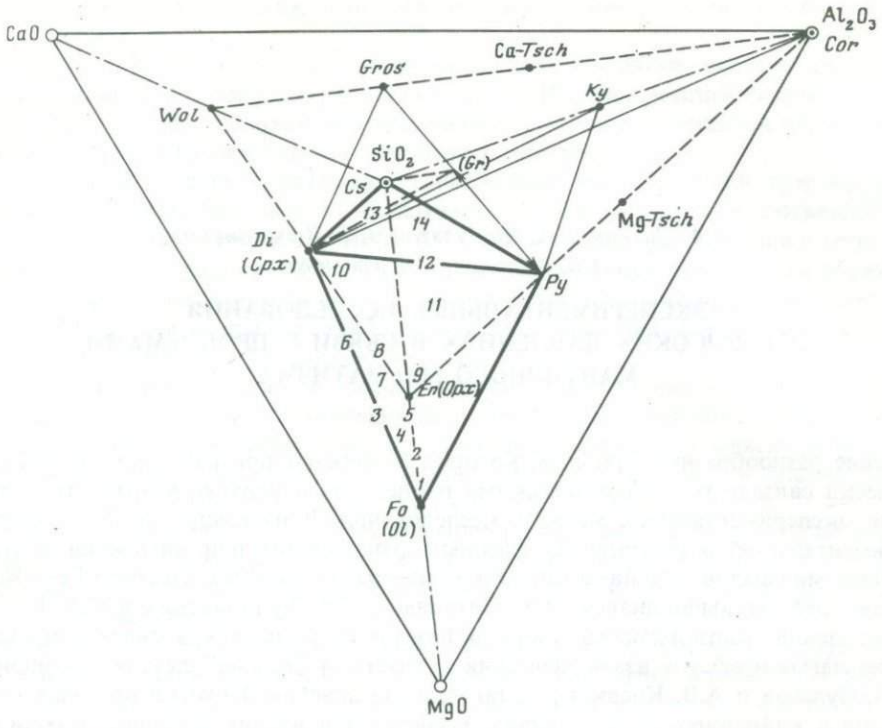


Рис. 1. Взаимоотношения минеральных фаз и типов мантийных пород в системе $CaO–MgO–Al_2O_3–SiO_2$ для гранат-перидотитовой фации

1–4 – перидотиты: *1* – дуниты, гранатовые дуниты, *2* – гарцбургиты, гранатовые гарцбургиты, *3* – верлиты, гранатовые верлиты, *4* – лерцолиты, гранатовые лерцолиты; *5–10* – пироксениты: *5* – оливиновые и гранат-оливиновые ортопироксениты, *6* – оливиновые и гранат-оливиновые клинопироксениты, *7* – оливиновые и гранат-оливиновые вебстериты, *8* – вебстериты, гранатовые вебстериты, *9* – ортопироксениты, гранатовые ортопироксениты, *10* – клинопироксениты, гранатовые клинопироксениты; *11–14* – эклогиты: *11* – ортопироксеновые эклогиты, *12* – биминеральные эклогиты, *13* – гроспидиты, коэсит-санидиновые гроспидиты, *14* – кианитовые, кианит-корундовые, корундовые эклогиты

лов в строении ультрабазитовых и базитовых пород гранат-перидотитовой фации верхней мантии [2, 3, 16]. Составы реальных минералов мантийного происхождения практически в полном объеме моделируются системой $Na_2O–FeO–CaO–MgO–Al_2O_3–SiO_2$, включающей основные петрологически значимые компоненты глубинных пород. Соотношения главных минеральных фаз и типов мантийных пород удобно представить на схематической диаграмме системы $CaO–MgO–Al_2O_3–SiO_2$ (рис. 1). Эта диаграмма сохраняет свое значение и наглядность также и в случае участия в системе *Ol–Cpx–Gr–Cs* Fe- и Na-компонентов, поскольку FeO распределяется во всех содержащих магний минералах, а Na_2O концентрируется преимущественно в клинопироксенах. Вклады Fe- и Na-компонентов в составы мантийных минералов значительны: до 10–16 мас.% *Fa* и *Fs* компонентов соответственно в *Ol* и *Opx*; до 15–20 мас.% *Hed* и 50–65 мас.% *Jd* компонентов в *Cpx*; до 50–65 мас.% *Alm* компонента в *Gr*.

Ключевое значение в проблеме мантийного магматизма имеет задача исследования субликвидусной структуры системы *Ol–Cpx–Gr–Cs* с реальными составами фаз. Информация такого рода о фундаментальных свойствах данной системы составляет основу теоретического анализа мантийных магматических процессов и обобщенных оценок физико-химических факторов, контролирующих закономерности образования и эволюции мантийных магм с формированием серий глубинных пород.

Выяснение условий образования и генетических соотношений мантийных пород

принципиально значимо для теоретического модельного воспроизведения физико-химической истории мантийного магматизма, масштабность которого подчеркивается существованием астеносферных (частично расплавленных) зон, а также для углубленного понимания современного вещественного строения верхней мантии Земли. Значение таких исследований усиливается фактом парагенетической связи алмаза с минералами и породами гранат-перидотитовой фации глубинности.

Очевидно, что субликвидусная структура такой сложной системы, как *Ol–Cpx–Gr–Cs* с реальными составами фаз (в приближении $Na_2O–FeO–CaO–MgO–Al_2O_3–SiO_2$), может быть изучена только экспериментально.

Задачи исследований

Гипотеза о гранат-перидотитовой верхней мантии привела к разработке гранат-лерцолитовой [7] и, в принципе, близкой ей пиролитовой [15] моделей первичного, неистощенного мантийного вещества. Экспериментальные исследования фазовых отношений при плавлении в условиях высоких давлений в связи с проблемами мантийного магматизма осуществляются по двум главным направлениям: с природным веществом и с модельными системами (системами миналов). При этом вопрос об истощенности легкоплавкими компонентами природного вещества, используемого в экспериментах, по сравнению с первичным обычно оставался открытым, а системы миналов ограничивались рамками магнезиальной системы $CaO–MgO–Al_2O_3–SiO_2$. Обнаружилось методическое препятствие – извлечение железа из силикатных расплавов стенками герметических ампул для исследуемых образцов (ампулы из благородных металлов или их сплавов), что недопустимо изменяло составы расплавов в экспериментах по плавлению реальных пород и не позволяло корректно исследовать железосодержащие модельные и реальные системы. В отношении параметров эксперимента также существовала сложность, связанная с тем, что аппарат поршень–цилиндр не обеспечивал с высокой надежностью достижение давлений, соответствующих уровню гранат-перидотитовой фации, а также достаточно большие полезные объемы изотермической зоны.

В связи с этим были поставлены следующие задачи исследований.

1. Аппаратурное обеспечение достаточных давлений, температуры, полезного рабочего объема (изотермической зоны), продолжительности эксперимента, измерений физических параметров в каждом опыте с максимальной надежностью.

2. Методическое обеспечение экспериментальных исследований магматических систем с участием Fe- и Na-компонентов: разработка ампул для исследования систем с железосодержащими расплавами и методов синтеза кристаллических минеральных фаз, используемых в экспериментах в качестве исходных веществ.

3. Исследование модельных железосодержащих систем для общей оценки физико-химической роли Fe-компонентов в процессе плавления мантийного вещества путем сравнения с аналогичными безжелезистыми системами.

4. Исследование модельных Na-содержащих систем для общей оценки физико-химической роли Na-компонентов в процессах плавления мантийного вещества путем сравнения с аналогичными системами без натрия.

5. Выбор объектов исследования и экспериментальное изучение сложных модельных систем, максимально близких по составу к природным ($Na_2O–FeO–CaO–MgO–Al_2O_3–SiO_2$).

Исследование таких практически реальных систем, адекватно приложимых к петрологическому анализу мантийного магматизма, снимает проблему истощенности, неизбежную при работе с природным веществом, позволяет осуществлять в эксперименте вариации химических составов исследуемых минералов и их модальных соотношений и подойти к решению главной задачи – исследованию субликвидусной структуры реальной системы *Ol–Cpx–Gr–Cs*. При этом общая оценка физико-химической роли Fe- и Na-компонентов в процессе плавления мантийного вещества осуществляется на

основе информации об их поведении в краевых модельных сечениях. Возможность исследования реальных систем, по сути дела, устраняет разрыв между петрологией природных объектов и экспериментальной петрологией.

Решение поставленных задач обеспечивает подход к углубленному исследованию субликвидусной структуры фундаментальной системы *Ol–Cpx–Gr–Cs* и развертыванию этой системы в качестве основы теоретического анализа процессов мантийного магматизма.

Аппаратурное и методическое обеспечение эксперимента

Для экспериментальных исследований фазовых отношений при плавлении в системах мантийных минералов в условиях высоких давлений и температур, отвечающих уровню гранат-перидотитовой фации глубинности, применен аппарат типа наковальня с лункой с большим полезным рабочим объемом. Разработана твердофазовая ячейка, у которой пространство внутри изотермического нагревателя (зона размещения исследуемых объектов) составляет 6 $см^3$ (рис. 2). В рабочей зоне ячейки изучено распределение давления при комнатной температуре и высоких температурах, распределение температуры при высоких давлениях; определены высокотемпературные поправки по равновесию кварц–коэсит к давлению, измеряемому в каждом опыте при комнатной температуре [9]. Сопоставление температур, регистрируемых в идентичных условиях $Pt\text{-}Pt_{90} \cdot Rh_{10}$ и используемой в экспериментах $Pt_{70} \cdot Ph_{30}\text{-}Pt_{94} \cdot Rh_6$ термопарами, показало их удовлетворительное сходство [10]. Поскольку опыты по изучению фазовых равновесий сопровождаются достаточно трудоемкими подготовительными и измерительными операциями, особое внимание было уделено повышению надежности эксперимента во всех звеньях, которая в результате оказалась практически максимальной [13]. Надежность в сочетании с большим полезным объемом привела к существенному повышению производительности эксперимента. При исследовании фазовых равновесий в одном опыте одновременно обрабатывается до 6–8 ампул с исследуемыми веществами, а при изотермическом синтезе исходных кристаллических фаз выход продукта составляет около 1 г [13].

Создание нового типа ампулы для исследуемых веществ – из платины или платинородиевого сплава ($Pt_{60}Rh_{40}$) с вольфрамовой футеровкой [9] – обеспечило методически исследования при высоком давлении фазовых равновесий с участием железо-

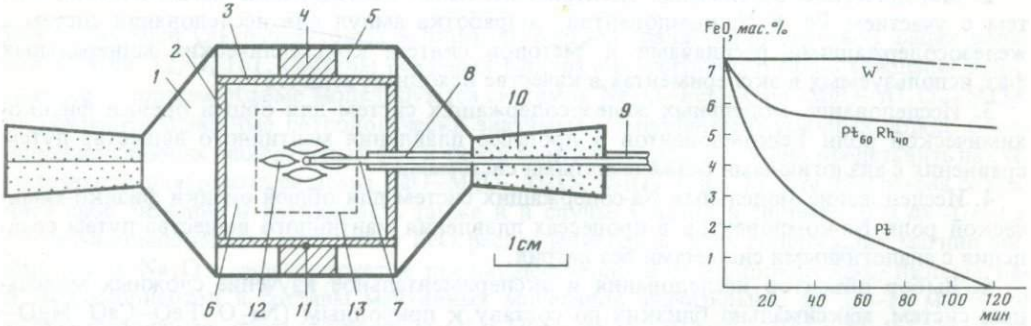


Рис. 2. Ячейка твердофазового аппарата наковальня с лункой

1 – контейнер (литографский камень); *2–4* – детали изотермического нагревателя (графит); *5* – изоляция электровода (литографский камень); *6* – держатель образца (смесь MgO:BN = 3:1); *7* – термопара ($Pt_{70}Rh_{30}/Pt_{94}Rh_{06}$); *8, 9* – изоляция термопары (алунд, полихлорвинил); *10* – уплотнительная прокладка (пирофиллит); *11* – датчик давления (Bi, Tl); *12* – ампула для исследования фазовых равновесий, ансамбль таких ампул; *13* – контуры ампулы для изотермического синтеза исходных кристаллических фаз

Рис. 3. Кинетические кривые потерь железа андезитовым расплавом в ампулах из Pt, $Pt_{60}Rh_{40}$, а также при использовании вольфрамовой футеровки герметических ампул из благородных металлов (при 1450° С, 40 кбар)

содержащих магматических расплавов без потерь ими железа (рис. 3). При этом оказались полезными и буферные свойства такой ампулы (пара W–WO), регулирующей фугитивность кислорода в эксперименте на уровне устойчивости двухвалентного железа [4].

Разработаны методики синтеза кристаллических фаз, удовлетворяющих требованиям эксперимента по фазовым равновесиям при плавлении (монофазность, стехиометричность, химическая однородность, отсутствие стекла, мелкокристалличность): форстерита, энстатита, диопсида, пиропа, жадеита, твердых растворов железосодержащих оливинов, ортопироксенов, клинопироксенов, гранатов, содержащих натрий клинопироксенов, а также указанных твердых растворов с реальными составами и вообще с любыми заданными составами в системе Na_2O–FeO–CaO–MgO–Al_2O_3–SiO_2 [13]. Синтез железосодержащих кристаллических фаз осуществляется в герметических платиновых ампулах-стаканчиках (d = 10–12 мм, h = 10 мм), футерованных вольфрамовой фольгой.

В результате было достигнуто аппаратурное и методическое обеспечение намеченных экспериментальных задач в полном объеме. Фазовый состав продуктов экспериментов и химический состав фаз определялись с применением рентгенодифракционного, иммерсионного и микрорентгеноспектрального методов анализа.

Плавление в модельных железосодержащих системах

Экспериментально изучались при 40 кбар системы оливин ($Fo_{80}Fa_{20}$)–клинопироксен ($Di_{80}Hed_{20}$)–гранат ($Py_{80}Alm_{20}$) и оливин ($Fo_{80}Fa_{20}$)–ортопироксен ($En_{80}Fs_{20}$)–коэсит (Cs).

Система клинопироксен ($Di_{80}Hed_{20}$)–*гранат* ($Py_{80}Alm_{20}$). Изучение системы клинопироксен $Ca(Mg_{0,8}Fe_{0,2})Si_2O_6$–гранат $(Mg_{0,8}Fe_{0,2})_3Al_2Si_3O_{12}$ является первым экспериментальным исследованием плавления в системе железосодержащих минералов с использованием твердофазового аппарата и ампул с вольфрамовой футеровкой [12].

Исходные составы готовили смешиванием мелкокристаллических фаз – клинопироксена $Di_{80}Hed_{20}$ и граната $Py_{80}Alm_{20}$, которые предварительно синтезировали в том же аппарате при 30–35 кбар и 1300–1400°С в платиновых ампулах, футерованных вольфрамовой фольгой, с выдержкой 8 ч. Синтез этих минералов осуществляли из гелевых смесей, приготовленных обычным методом с использованием трехвалентных соединений железа, которое переводили в двухвалентную форму специальной обработкой смесей в токе водорода. Исследуемые образцы сушили при 105–110°С в течение нескольких часов и герметически заваривали в платиновые или платинородиевые ампулы (в форме диска диаметром 5,5 мм), футерованные вольфрамом. Выдержки в условиях всех опытов, описанных в настоящей работе, составляли 7–8 ч при температурах 1300–1400°С, 2–4 ч при 1450–1500°С, 1 ч при 1550°С, 30 мин при 1600°С, 20 мин при 1650°С. Использован метод закалки под давлением.

Полученная диаграмма фазовых отношений в системе $Di_{80}Hed_{20}$–$Py_{80}Alm_{20}$ (рис. 4) является псевдобинарной, осложненной появлением среди субликвидусных и субсолидусных фаз ортопироксена. Топологически она подобна диаграмме безжелезистой системы *Di–Py* для 30 кбар [30], важная ее особенность – появление в обоих случаях ортопироксена в качестве ликвидусной фазы, что не установлено изучением системы *Di–Py* при 40 кбар [23]. Наблюдаются существенно более низкие температуры солидусной границы в железосодержащей системе при 40 кбар по сравнению с безжелезистыми при 30 кбар (на 90–120°С) и 40 кбар (на 150–200°С). Поле мономинеральных твердых растворов клинопироксена (максимум около 30 мас.% *Gr* против 42–43 мас.% *Gr* в безжелезистых системах при 30 и 40 кбар) сокращается за счет расширения двухфазового поля *Cpx* + *Gr*. Происходит существенный сдвиг перитектической точки *Cpx* + *Opx* + *L* (расплав) в сторону *Cpx* (расширение поля первичной кристаллизации *Opx*), на ликвидусе показана точка минимума ликвидуса

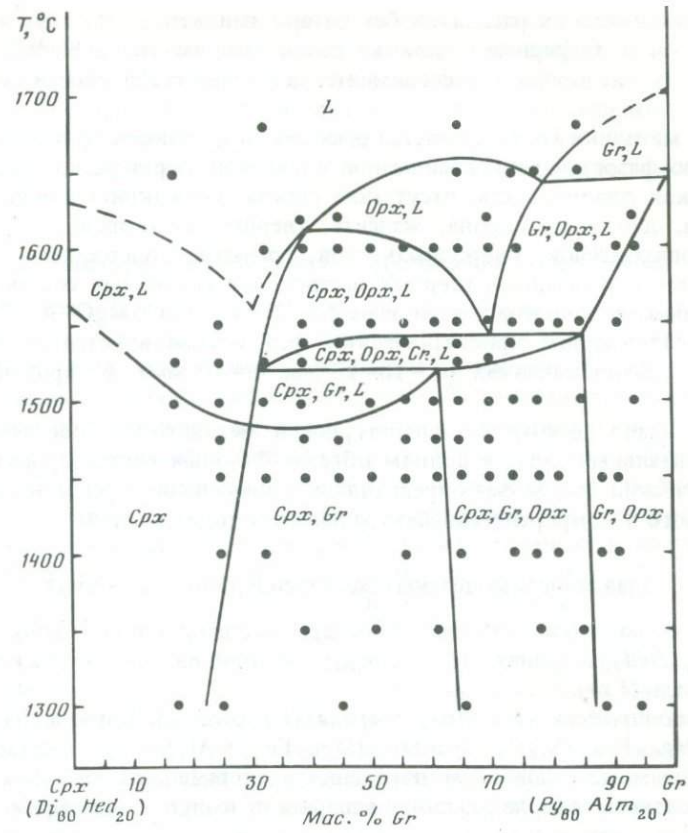


Рис. 4. Фазовая диаграмма системы $Cpx\,(Di_{80}Hed_{20})$–$Gr\,(Py_{80}Alm_{20})$ при 40 кбар (показаны, как и на всех последующих диаграммах, экспериментальные точки)

твердых растворов клинопироксена, сопряженная с перитектической точкой. Изменение фазового состава системы от ассоциации $Cpx + Opx + L$ к ассоциации $Cpx + Gr + L$ происходит при завершении перитектической реакции $Opx + L = Cpx$ в четырехфазовой нонвариантной (точнее, квазинонвариантной) точке с сопутствующим выделением растворенных в *Opx* глиноземистых миналов в *Gr*.

Система оливин $(Fo_{80}Fa_{20})$–*клинопироксен* $(Di_{80}Hed_{20})$–*гранат* $(Py_{80}Alm_{20})$. Исследование диаграммы ликвидуса тройной системы оливин $(Mg_{0,8}Fe_{0,2})_2SiO_4$–клинопироксен $Ca(Mg_{0,8}Fe_{0,2})Si_2O_6$–гранат $(Mg_{0,8}Fe_{0,2})_3Al_2Si_3O_{12}$ при 40 кбар (рис. 5) свидетельствует о существовании обширного ликвидусного поля ортопироксена наряду с полями оливина, граната и клинопироксена в отличие от безжелезистой системы *Di–Py–Fo* [23] при том же давлении, которая характеризуется тройной точкой $Fo + Di + Py + L$. Пунктир – гипотетическая линия минимума ликвидуса *Cpx* при сопряжении с перитектикой $Cpx = Opx + L$. Другой вариант – выход ее к котектике $Ol + Cpx + L$, тогда температура котектики $Cpx + Gr + L$ понижается к эвтектике $Ol + Cpx + Gr + L$ без точки минимума.

Изучение субликвидусной структуры тройной железосодержащей системы в сечении $Fo_{80}Fa_{20}$–$(Di_{80}Hed_{20})_{50}(Py_{80}Alm_{20})_{50}$ (рис. 6) обнаруживает ее сложный характер, реализацию трехфазовых ассоциаций $Ol + Opx + L$, $Ol + Cpx + L$, $Ol + Gr + L$, четырехфазовых $Ol + Opx + Cpx + L$, $Opx + Cpx + Gr + L$ и пятифазовой $Ol + Opx + Cpx + Gr + L$. В субсолидусе представлены ассоциации $Ol + Cpx + Gr$, $Ol + Opx + Cpx + Gr$, $Ol + Opx + Cpx$, $Ol + Opx$. Температуры ликвидуса в железосодержащей

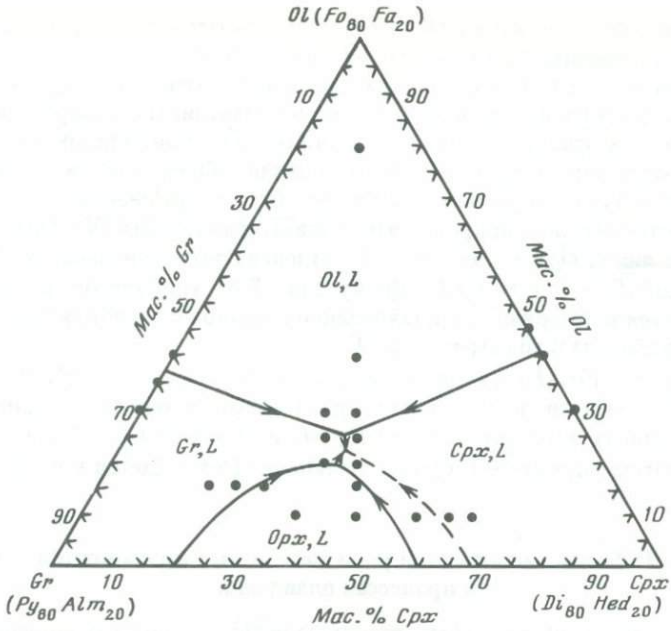


Рис. 5. Диаграмма ликвидуса системы $Ol\,(Fo_{80}Fa_{20})-Cpx\,(Di_{80}Hed_{20})-Gr\,(Py_{80}Alm_{20})$ при 40 кбар

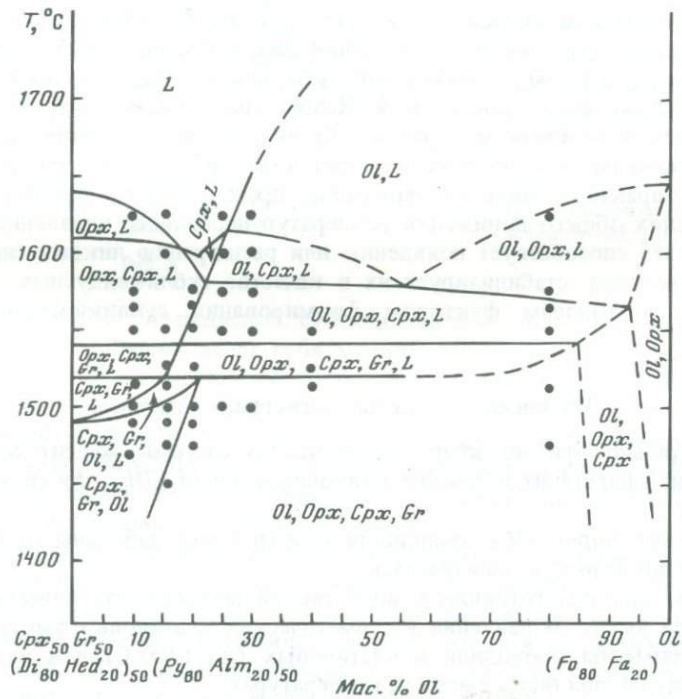


Рис. 6. Субликвидусная структура системы $Ol\,(Fo_{80}Fa_{20})-Cpx\,(Di_{80}Hed_{20})-Gr\,(Py_{80}Alm_{20})$ при 40 кбар в сечении $Ol-Cpx_{50}Gr_{50}$ (предварительный вариант)

системе более низкие (котектика $Ol + Cpx + L$ в изучаемом сечении при 1570°С), чем в безжелезистой (эвтектика $Ol + Cpx + Gr + L$ при 1680°С).

Следует отметить, что в ассоциациях граничного сечения $Fo_{80}Fa_{20}$–$Di_{80}Hed_{20}$–$Py_{80}Alm_{20}$ представлены все основные фазы мантийных ультрабазитовых пород гранат-перидотитовой фации – оливин, ортопироксен, клинопироксен, гранат, и это делает его наиболее информативным в отношении общей оценки особенностей субликвидусной структуры системы Ol–Cpx–Gr–Cs в реальном варианте. Устанавливается перитектическая природа пятифазового равновесия $Ol + Opx + Cpx + Gr + L$, перитектическая линия $Opx + Cpx + Gr + L$ отделена дивариантным полем $Cpx + Gr + L$ от котектической $Ol + Cpx + Gr + L$. Дискуссия: Р.А. Ишбулатов полагает, что Opx не может появиться в интервале кристаллизации составов с содержанием более 30 мас.% Ol, если основываться на диаграммах рис. 4 и 5.

Система оливин $(Fo_{80}Fa_{20})$*–ортопироксен* $(En_{80}Fs_{20})$*–коэсит.* В этой системе, по данным экспериментов по плавлению при 40 кбар, наблюдается понижение температур обеих бинарных эвтектик – $Ol + Opx + L$ и $Opx + Cs + L$ (установленных в безжелезистой аналогичной системе), однако плавление Opx остается конгруэнтным.

О физико-химической роли железистых компонентов в процессах плавления

Сопоставление экспериментальных результатов по фазовым отношениям в модельных железосодержащих системах (в рамках FeO–CaO–MgO–Al_2O_3–SiO_2) с данными по соответствующим безжелезистым системам свидетельствует о том, что участие железистых компонентов в процессах плавления оказывает существенное влияние на формирование субликвидусной структуры системы Ol–Opx–Cpx–Gr, приводя к установлению новых равновесных отношений фаз, которые не наблюдаются в безжелезистых системах, а также к значительному понижению ликвидусных и солидусных температур по сравнению с последними. Необходимо отметить, что железистые компоненты главных мантийных минералов, образуя твердые растворы с соответствующими магнезиальными компонентами в широком интервале составов, не изменяют конгруэнтный характер плавления минералов, прежде всего оливина и ортопироксена. Но в условиях общего понижения температур первичного плавления железосодержащих систем это способствует появлению или расширению ликвидусных полей оливина и ортопироксена, стабилизирует их в качестве субликвидусных фаз, что, разумеется, является важным фактором формирования субликвидусной структуры системы.

Плавление в модельных системах с натрием

Экспериментально при 40 кбар исследовались системы жадеит–пироп, жадеит–энстатит, жадеит–форстерит и сечение клинопироксен $Jd_{50}Di_{50}$–Py системы диопсид–жадеит–пироп.

Система жадеит–пироп. Оба компонента этой системы стабильны только в условиях высоких давлений. Ранее она не изучалась.

Исследуемые составы готовили в виде смесей мелкокристаллических фаз, синтезированных при высоком давлении в герметических платиновых ампулах из гелевых смесей. Эксперименты проводили в платиновых (до 1400°С) и в платинородиевых ($Pt_{60}Rh_{40}$) ампулах при более высоких температурах.

Диаграмма фазовых отношений при плавлении в системе Jd–Py (рис. 7) принадлежит к бинарному эвтектическому типу без твердых растворов (эвтектика около 1440°С, 23 мас.% Py). Поскольку жадеитовый компонент присутствует главным образом в составе клинопироксенов, целесообразно сравнивать его поведение с диопсидовым компонентом. В системе Di–Py [23, 30] фазовые отношения осложнены появлением

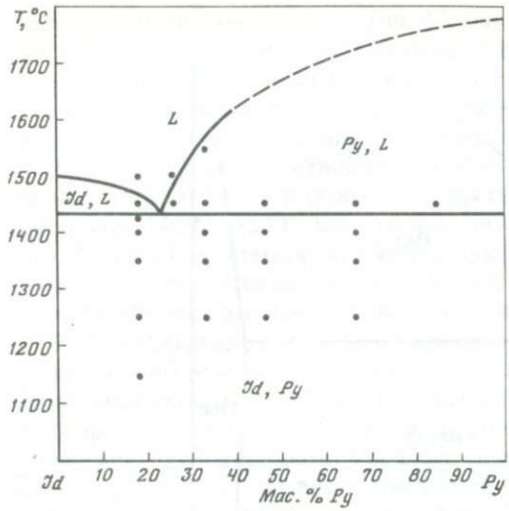


Рис. 7

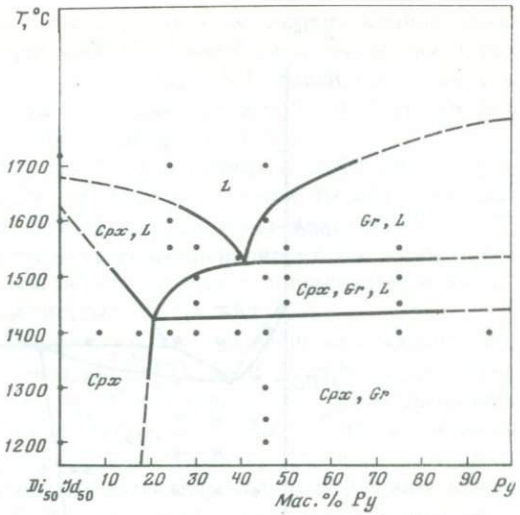


Рис. 9

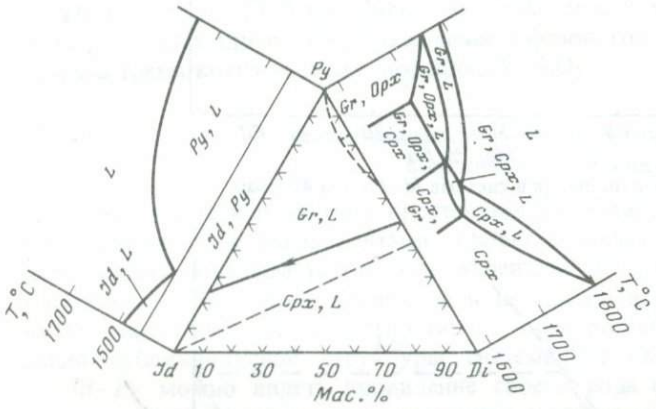


Рис. 8

Рис. 7. Фазовые равновесия в системе $Jd–Py$ при 40 кбар

Рис. 8. Система $Di–Jd–Py$ при 40 кбар, структура ликвидуса, система $Di–Py$, по [23]

Рис. 9. Фазовые отношения в сечении $Py–Jd_{50}Di_{50}$

ортопироксена в качестве ликвидусной, субсолидусной и субликвидусной фазы, т.е. по отношению к пиропу диопсид ведет себя химически активнее, чем жадеит. Вместе с тем температура солидуса в системе $Jd–Py$ близка к 1440°С, а в системе $Di–Py$ составляет около 1670°С.

Система диопсид–жадеит–пироп. Для оценки вкладов жадеитового и диопсидового компонентов в формирование субликвидусной структуры системы $Jd–Di–Py$ проведено экспериментальное изучение фазовых отношений при плавлении в сечении $Di_{50}Jd_{50}–Py$ данной системы при 40 кбар (рис. 8) [5]. Как известно [20], диопсид и жадеит неограниченно взаимно растворяются в жидкой и твердой фазах и диаграмма плавкости системы диопсид–жадеит при 40 кбар относится к типу диаграмм с полным рядом твердых растворов компонентов. Оказалось, что и ликвидусными фазами, и твердыми фазами субликвидуса и субсолидуса в исследуемом сечении являются исключительно *Cpx* и *Gr*. Это свидетельствует об определяющем влиянии жадеитового компонента на плавление в системе $Jd–Di–Py$ (рис. 9) по сравнению с диопсидовым. Следует отметить, что состав $Di_{50}Jd_{50}$ близко моделирует составы глубинных омфацитов.

Система жадеит–энстатит. Исследование системы жадеит–энстатит при 40 кбар показало (рис. 10), что она характеризуется протяженным полем мономинеральных

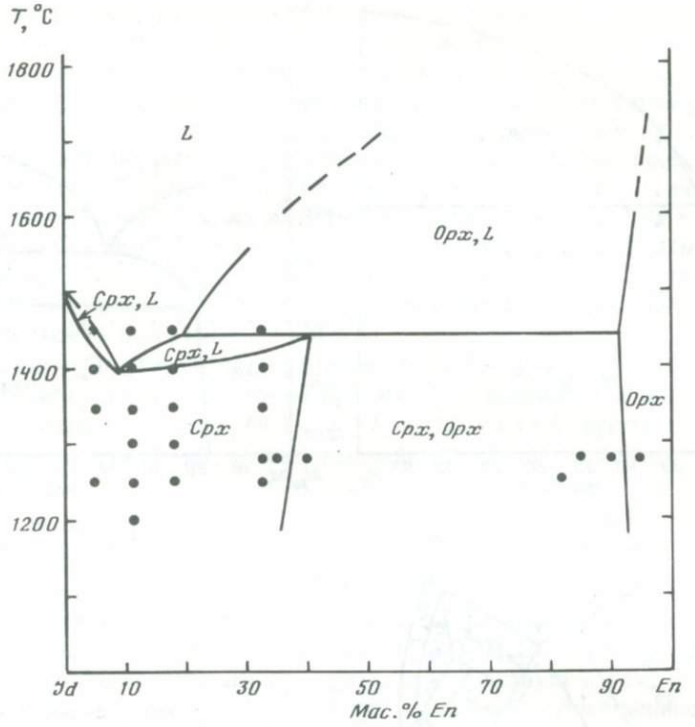


Рис. 10. Фазовые отношения в системе *Jd–En* при 40 кбар

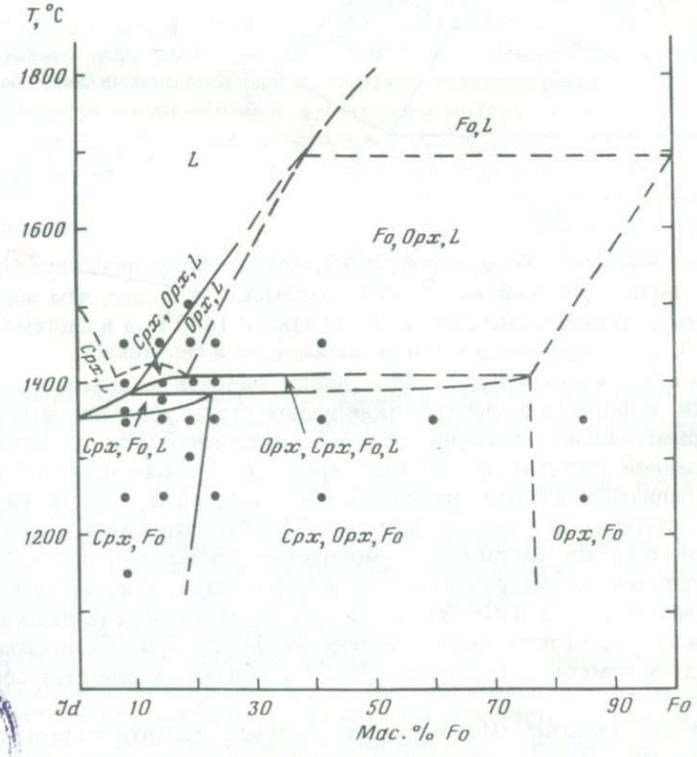


Рис. 11. Предварительная фазовая диаграмма системы *Jd–Fo* при 40 кбар

твердых растворов жадеита (до 40 мас.% *En* в *Jd*); на этом участке кривая ликвидуса имеет температурный минимум (около 1400°С, 9 мас.% *En*), что не было установлено при исследовании данной системы при 28 кбар [32]. Важной особенностью является наличие перитектической реации *Jd* (твердый раствор)= *En* (твердый раствор) + *L* (1420°С, реакционная точка на ликвидусе при 19 мас.% *En*).

Характер фазовых отношений в системе *Jd–En* аналогичен системе *Di–En* [24]. Однако при этом солидусные температуры в системе *Jd–En* при 40 кбар находятся на уровне 1400–1420°С, что намного ниже, чем в случае системы *Di–En* (1690–1750°С при 30 кбар). Учитывая, что жадеитовый компонент концентрируется в клинопироксенах, перитектическая реакция *Cpx* = *Opx* + *L* может играть принципиальную роль в субликвидусных отношениях фаз в реальной системе *Ol–Cpx–Gr–Cs*.

Система жадеит–форстерит. Характер фазовых равновесий в системе жадеит–форстерит при 40 кбар оказался наиболее сложным. На рис. 11 приведена предварительная диаграмма фазовых отношений в данной системе. В качестве ликвидусной фазы наряду с форстеритом и жадеитом появляется ортопироксен, который входит в состав ассоциаций субликвидуса. Сложный псевдобинарный характер фазовых отношений в системе *Jd–Fo* противопоставляется простым эвтектическим отношениям компонентов в системе *Di–Fo* при 40 кбар [23]. Вместе с тем солидусные температуры в системе *Jd–Fo* намного ниже (около 1330°С) соответствующих температур в системе *Di–Fo* (около 1750°С). Дискуссия: Р.А. Ишбулатов считает невозможным появление *Opx* в субсолидусе и возникновение 4-фазового поля, так как система может быть описана тремя компонентами: нефелин, *Fo*, SiO_2.

О физико-химической роли жадеитового компонента в процессах плавления

Анализ условий плавления простейших по составу систем жадеита с главными породообразующими компонентами (форстеритовым, энстатитовым, диопсидовым и пироповым) показывает, что роль жадеитового компонента в процессах мантийного магматизма может быть значительной не только в отношении снижения температур начала магматической деятельности, что само по себе очень важно, но и в формировании субликвидусной структуры системы *Ol–Cpx–Gr–Cs*. На примере системы *Di–Jd–Py* можно видеть проявление своего рода физико-химической конкуренции натрия и кальция в процессах плавления с участием обоих компонентов. В этом плане интересно, что жадеитовый компонент ведет себя противоположно железистым компонентам, прежде всего по отношению к форстериту и энстатиту: Fe-компоненты стабилизируют эти минералы, тогда как присутствие Na приводит к реакционным соотношениям с энстатитом, что проявляется и в системе с форстеритом. Это позволяет говорить также о возможности физико-химической конкуренции Fe- и Na-компонентов в процессах мантийного магматизма при образовании пород гранат-перидотитовой фации. Формирование субликвидусной структуры реальной системы *Ol–Cpx–Gr–Cs*, по-видимому, осуществляется в условиях указанной конкуренции, при этом преимущественное влияние того или иного компонента определяется соотношениями их концентраций и химической активности.

ПЛАВЛЕНИЕ В МАНТИЙНЫХ СИСТЕМАХ С РЕАЛЬНЫМИ СОСТАВАМИ ФАЗ

Экспериментальное исследование фазовых отношений при плавлении в ... держащих системах (в рамках $FeO–CaO–MgO–Al_2O_3–SiO_2$) и в систем... натриевых (в рамках $Na_2O–CaO–MgO–Al_2O_3–SiO_2$) выявило важные физико-х... обенности поведения железистых и натриевых компонентов в проце... ования мантийных магм, а также позволило накопить методический опыт, необходимый для изучения субликвидусной структуры системы *Ol–Cpx–Gr–Cs* с реальными соста-

ГЕОЛОГИЧЕСКИХ НАУК

Таблица 1

Составы (в мас.%) глубинных минералов, использованных в экспериментах

Окислы	Перидотиты				Эклогиты			
	клинопироксен		гранат		клинопироксен		гранат	
	реальный	модельный	реальный	модельный	реальный	модельный	реальный	модельный
SiO_2	55,10	55,90	41,70	42,66	55,30	55,74	39,20	40,44
TiO_2	0,20	–	0,68	–	0,52	–	0,44	
Al_2O_3	3,88	4,40	21,00	22,24	9,07	9,12	21,10	21,54
Cr_2O_3	0,50	–	1,10	–	0,07	–	0,06	–
FeO	4,13	4,27	8,84	9,23	6,15	6,21	22,70	23,48
MnO	0,12	–	0,32	–	0,07	–	0,40	–
MgO	17,10	17,32	21,00	21,14	8,93	8,91	8,32	8,52
CaO	15,10	15,32	4,68	4,73	12,70	12,67	5,81	6,02
Na_2O	2,77	2,79	0,11	–	7,29	7,35	0,20	–
K_2O	–	–	–	–	0,07	–	–	–
Сумма	98,50	100,00	99,40	100,00	100,24	100,00	98,13	100,00

Примечание. Перидотитовые клинопироксен и гранат из ассоциации дискретных мегакристов, обр. 327 [19]. Эклогитовые клинопироксен и гранат – сосуществующие минералы во включениях в алмазе, обр. А45/2 [14].

вами фаз. Разработаны методы синтеза минералов со сложными составами в рамках системы $Na_2O–FeO–CaO–MgO–Al_2O_3–SiO_2$. Такие минералы могут быть использованы для создания минеральных ассоциаций, моделирующих вещество гранат-перидотитовой фации верхней мантии. Прежде всего представляет интерес изучение фазовых отношений при плавлении в системах клинопироксен–гранат с реальными составами минералов как перидотитового, так и эклогитового парагенезисов. Клинопироксены и гранаты являются "сквозными" минералами магматических пород мантии, система *Cpx–Gr* в объеме *Ol–Cpx–Gr–Cs* (см. рис. 1) принадлежит к сечению *Opx–Cpx–Gr*, разграничивающему ненасыщенные и пересыщенные кремнеземом составы, к тому же клинопироксены и гранаты, по-видимому, являются первыми фазами, исчезающими в процессах частичного плавления первичных пород мантии.

Для экспериментального исследования были выбраны представительные минералы перидотитовой ассоциации, наименее истощенные Fe- и Na-компонентами, а также минералы биминеральных эклогитов. Реальные составы таких минералов (табл. 1) были преобразованы в модельные (практически реальные). Были синтезированы мелкокристаллические минералы с такими модельными составами, которые и использовались в эксперименте.

Перидотитовая система клинопироксен–гранат. На рис. 12 представлена диаграмма плавкости перидотитовой системы $Cpx(Ca_{0,60}Mg_{0,50}Fe_{0,14}Na_{0,18}Al_{0,18}Si_2O_6)$–$Gr$ $(Mg_{2,20}Ca_{0,30}Fe_{0,50}Al_2Si_3O_{12})$, или соответственно $(Di,\ Hed)_{60}Jd_{18}(En,\ Fs)_{22}$–$Py_{73,4}Gros_{10,0}Alm_{16,6}$, при 40 кбар. Ликвидусной фазой наряду с *Cpx* и *Gr* является *Opx*, который входит также в составы субликвидусных и субсолидусных ассоциаций. Минимальная температура солидусной границы – около 1360°С, ликвидусной – около 1500°С. В субликвидусной структуре устанавливаются ассоциации $Gr + Opx + L$, $Cpx + Opx + L$, $Cpx + Gr + L$, а также четырехфазовая ассоциация $Cpx + Opx + Gr + L$. Соотношение полей трех последних ассоциаций свидетельствует о наличии в системе реакции перитектического типа $Opx + L = Cpx$, приводящей в итоге к формированию за счет глиноземистых миналов, растворенных в *Opx*, граната. Топологическое сходство диаграмм плавкости реальной перидотитовой системы *Cpx–Gr* и модельной железосодержащей системы *Cpx* $(Di_{80}Hed_{20})$–*Gr* $(Py_{80}Alm_{20})$ свидетельствуют об определяющей роли в процессах плавления перидотитовой системы *Cpx–Gr* компонентов Ca и Fe.

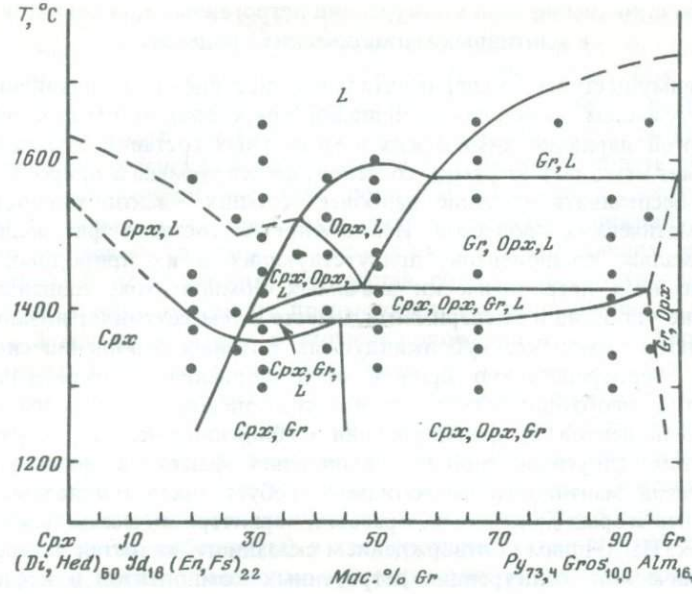


Рис. 12. Фазовые отношения в реальной перидотитовой системе *Cpx–Gr* при 40 кбар

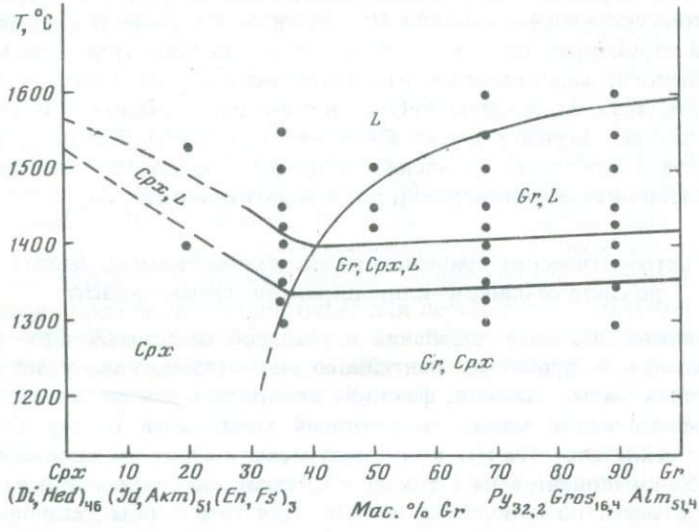


Рис. 13. Фазовые равновесия в реальной эклогитовой системе *Cpx–Gr* при 40 кбар

Эклогитовая система клинопироксен–гранат. Фазовые отношения при плавлении реальной эклогитовой системы $Cpx(Ca_{0,46}Mg_{0,45}Fe_{0,19}Na_{0,51}Al_{0,39}Si_2O_6)$–$Gr(Mg_{0,97}Ca_{0,49}Fe_{1,54}Al_2Si_3O_{12})$, или соответственно $(Di, Hed)_{46}(Jd, Akm)_{51}(En, Fs)_3$–$Py_{32,3}Gros_{16,4}Alm_{51,4}$, при 40 кбар (рис. 13) имеют существенные отличия по сравнению с реальной перидотитовой системой *Cpx–Gr*. Ликвидусными фазами, минеральными фазами субликвидуса и субсолидуса являются исключительно *Cpx* и *Gr*. Минимальная температура солидусной границы около 1330°С, ликвидусной – около 1400°С. В топологическом отношении диаграмма аналогична диаграмме системы $Di_{50}Jd_{50}$–*Py* (см. рис. 8, *б*), и это свидетельствует об определяющем значении Na-компонента в формировании субликвидусной структуры системы эклогитовых минералов, несмотря на достаточно высокие содержания в системе Ca- и Fe-компонентов.

О физико-химической конкуренции петрогенных компонентов в мантийных магматических процессах

Главным преимуществом экспериментальных исследований плавления реальных систем перед изучением плавления ассоциаций природных минералов является возможность широкой вариации химических и модальных составов исследуемых объектов, что позволяет выходить за рамки составов, фиксируемых в природных условиях, и тем самых обеспечивать изучение наиболее общих закономерностей развития глубинных магматических процессов. Исключение из составов фаз, используемых в эксперименте, малых компонентов, присутствующих в их природных прообразах, и использование всех петрологически значимых компонентов, создавая определенные методические удобства в эксперименте, вместе с тем сохраняет возможность установления реального комплекса субликвидусных фазовых отношений систем мантийных минералов, непосредственно приложимого к анализу конкретных природных объектов. Однако необходимость теоретических оценок физико-химической роли петрогенных компонентов в формировании субликвидусной структуры реальных мантийных систем (другими словами, выявления факторов физико-химического контроля процессов мантийного магматизма) требует анализа поведения указанных компонентов в некоторых модельных, краевых, характеристических для каждого компонента системах. Наглядным подтверждением сказанного является установление фактов физико-химической конкуренции петрогенных компонентов в исследованных в настоящей работе системах.

Полученные для перидотитовой и эклогитовой систем $Cpx–Gr$ результаты свидетельствуют о конкурирующем влиянии Ca-, Fe- и Na-компонентов на формирование субликвидусной структуры системы $Ol–Cpx–Gr–Cs$. В эклогитовой системе преобладает роль натриевого, жадеитового компонента, который находится в реакционных отношениях с En, хотя содержание FeO в системе очень высокое. В перидотитовой системе определяющее значение имеют Ca- и Fe-компоненты. Совместное участие Fe- и Na-компонентов в процессах плавления приводит к достаточно низким температурам начала плавления как перидотитовой, так и эклогитовой систем.

О петрологических приложениях экспериментальных данных по системе оливин–клинопироксен–гранат–коэсит

Экспериментальное изучение плавления в реальной системе $Ol–Cpx–Gr–Cs$ затрагивает такие ключевые проблемы мантийного магматизма, как: условия генерации и состав первичных магм; условия, факторы контроля и закономерности кристаллизационной дифференциации магм; эклогитовый термальный барьер [31]. Полученные результаты свидетельствуют о конкурирующем (в физико-химическом смысле) влиянии Fe- и Na-компонентов на характер плавления мантийных минералов, что проявляется прежде всего по отношению к Opx. Для того чтобы установить реальные последствия такого влияния на процессы первичного плавления и кристаллизационной дифференциации мантийных магм, необходимы дальнейшие экспериментальные и теоретические исследования возможных путей магматической дифференциации при высоких давлениях в системе $Ol–Cpx–Gr–Cs$, составы фаз в которой наиболее реалистичны и отвечают физико-химической природе процессов мантийного магматизма.

Фигуративная точка состава первичного мантийного гранатового перидотита (ассоциация $Ol + Opx + Cpx + Gr$) расположена на оливиновой стороне эклогитового барьера (по отношению к коэситу). Образующиеся при частичном плавлении гранат-перидотитовой мантии первичные магматические расплавы характеризуются достаточно высокими содержаниями оливиновых и ортопироксеновых компонентов, будучи насыщенными по отношению к ним. Возможно, что в силу относительно небольших содержаний Na-компонента в клинопироксене первичного мантийного гранатового перидотита, а также сходства краевых систем $Di_{80}Hed_{20}–Py_{80}Alm_{20}$ (см. рис. 3) и перидо-

титовой $Cpx-Gr$ (см. рис. 12) характер процессов первичного плавления определяется близсолидусными фазовыми отношениями, аналогичными существующим в модельной железосодержащей системе $Fo_{80}Fa_{20}-Di_{80}Hed_{20}-Py_{80}Alm_{20}$ (см. рис. 5, 6), т.е. существованием перитектического нонвариантного, или, точнее, квазинонвариантного равновесия $Ol + Opx + Cpx + Gr + L$. Продолжая указанную аналогию на процессы кристаллизационной дифференциации первичных магм, можно ожидать реализацию всего комплекса перидотит-пироксенитовых пород. Можно предположить, основываясь на природных данных и на представлениях о структуре ликвидуса реальной перидотит-пироксенитовой системы $Ol-Opx-Cpx-Gr$, вытекающих из проведенного экспериментального исследования, что состав родоначального ультрабазитового расплава варьирует в зависимости от предыстории его выплавления, т.е. фигуративная точка исходной магмы занимает различные положения в объеме первичной кристаллизации оливина. В процессе кристаллизации дунитов фигуративная точка состава данного расплава может переместиться на следующие элементы ликвидусной структуры (в зависимости от ее исходного положения): поля вторичных кристаллизаций $Ol + Opx + L$ (гарцбургиты, оливиновые ортопироксениты, ортопироксениты), $Ol + Cpx + L$ (верлиты, оливиновые клинопироксениты, клинопироксениты), $Ol + Gr + L$ (гранатовые дуниты), перитектическую линию $Ol + Opx + Cpx + L$ (лерцолиты, оливиновые вебстериты, вебстериты) и котектические линии $Ol + Opx + Gr + L$ (гранатовые гарцбургиты, гранат-оливиновые ортопироксениты, гранатовые ортопироксениты) и $Ol + Cpx + Gr + L$ (гранатовые верлиты, гранат-оливиновые клинопироксениты, гранатовые клинопироксениты), квазинонвариантную перитектическую точку $Ol + Opx + Cpx + Gr + L$ (гранатовые лерцолиты, гранат-оливиновые и гранатовые вебстериты). Структуры ликвидуса модельной системы $Ol(Fo_{80}Fa_{20})-Cpx(Di_{80}Hed_{20})-Gr(Py_{80}Alm_{20})$ (см. рис. 5) и перидотитовой системы $Cpx-Gr$ (см. рис. 11) указывают на отсутствие термального барьера $Cpx-Gr$ между основанием $Opx-Cpx-Gr$ перидотит-пироксенитовой системы $Ol-Opx-Cpx-Gr$ и основанием $Cpx-Gr-Cor$ эклогитовой $Ol-Cpx-Gr-Cor$, но для системы $Opx-Cpx-Gr-Cs$ он есть. В результате могут быть установлены следующие варианты последовательностей дифференциации для перидотит-пироксенитов: дунит–гарцбургит–лерцолит, дунит–гарцбургит–гранатовый гарцбургит, дунит–гранатовый дунит–гранатовый гарцбургит, дунит–гранатовый дунит–гранатовый верлит, дунит–верлит–гранатовый верлит, дунит–верлит–лерцолит. В дальнейшем дифференциация продолжается однотипно для лерцолитов и гранатовых гарцбургитов: гранатовые лерцолиты, гранат-оливиновые вебстериты, гранатовые вебстериты, после чего может продолжиться: гранатовые верлиты, гранат-оливиновые клинопироксениты, гранатовые клинопироксениты. Каждой породе соответствует определенный элемент ликвидусной структуры перидотит-пироксенитовой системы, ответственный за ее образование. В заключение необходимо сказать, что информация о субликвидусных фазовых отношениях реальных систем минералов приложима к анализу проблем петрогенезиса ультрабазитовых и базитовых пород в магматических процессах, ареной которых является верхняя мантия Земли.

РАСТВОРИМОСТЬ ХЛОРА (ХЛОРИДОВ) В БАЗАЛЬТОВЫХ РАСПЛАВАХ

Роль летучих компонентов в процессах зарождения и эволюции базальтовых магм общеизвестна, однако экспериментальные исследования фазовых отношений при плавлении ограничены системами с H_2O и CO_2. Число экспериментов с участием "малых" летучих компонентов (P_2O_5, S, Cl, F, H_2) весьма ограничено, а данные по роли хлора в глубинных магматических процессах вообще отсутствуют. Нам представляется, что, так же как изучение геохимии редких элементов значительно расширило наши знания об условиях зарождения мантийных магм, исследование "малых" летучих может дать существенно новую информацию о флюидно-магматическом взаимодействии в глубинных условиях.

В качестве первого шага на этом пути нами изучена растворимость хлора (хлоридов) в базальтовых расплавах при давлениях 5–30 кбар. В природных образцах базальтов среднее содержание хлора колеблется на уровне 0,01–0,001 мас.%, однако ряд фактов свидетельствует о более высоких концентрациях этого элемента в магмах основного состава: повышенное содержание хлора в газово-жидких включениях минералов-вкрапленников по сравнению с основной массой базальтов [19]; наличие серий щелочных эффузивов основного состава, содержащих содалит [1]; содержание до 0,37 мас.% хлора при общем содержании летучих 1,9 мас.% [22] в образцах стекол, драгированных в океане с глубин более 500 м.

Эксперименты проводились на аппарате типа наковальня с лункой (НЛ-23м) при 30 кбар и аппарате поршень–цилиндр при 5–20 кбар.

Техника и методика эксперимента

Для аппарата НЛ-23м использована та же установка на базе пресса усилием 500 т, что и для НЛ-23 [6], однако этот аппарат имеет иную конфигурацию лунки и соответственно ячейки (рис. 14).

Температуру измеряли термопарой $Pt_{70}Rh_{30}/Pt_{94}Rh_6$. Поправку на влияние давления на термо-ЭДС термопары не вводили. Равномерность распределения температуры определяли с помощью метода материала-свидетеля [6]. Подбором геометрических размером элементов нагревателя удалось достичь перепада температуры в образце менее 5°С.

Распределение давления в рабочей зоне ячейки при комнатной температуре изучали методом экспериментального барометрирования [6]. При использовании ампул, имеющих форму, близкую к сфере, с наибольшим исходным размером 3 мм, перепад давления в образце не более 0,3 кбар/мм.

Экспериментальное барометрирование при высокой температуре проведено с использованием нового методического приема. В основу его положен неоднократно подтвержденный факт того, что реакция кварц–коэсит при высоких температурах характеризуется отсутствием гистерезиса. В экспериментах в ячейку помещали две ампулы: одну с кварцем, другую с коэситом. В случае равномерного распределения давления в опытах, проводимых при параметрах, близких к линии равновесия, в поле стабильности кварца будем иметь в одной ампуле кварц, в другой – кварц + коэсит. Соответственно в поле коэсита в одной ампуле будет коэсит, в другой – коэсит + кварц. Если в обеих ампулах фиксируются двухфазные ассоциации, то это свидетельствует о неравномерности распределения давления в образце. Проведенные опыты при 1000°С (давление около 30 кбар) показали, что величина градиента давления в образце, когда исследуемое вещество находится в твердом состоянии, не превышает 0,15 кбар/мм. Естественно, что в частично или полностью расплавленном образце градиенты давления отсутствуют.

Заданное давление в эксперименте при высокой температуре устанавливалось по значениям фазовых переходов Bi и Tl (Bi_{I-II} = 25,5 кбар, Tl_{II-III} = 36,7 кбар), определенных при комнатной температуре с помощью процедуры двухстадийного сжатия [7]: предварительное сжатие ячейки – нагрев до температуры опыта – сжатие нагретой ячейки до заданного давления.

Описанные выше методические приемы позволили измерять давление в интервале 20–40 кбар при 1000°С с точностью ± 1 кбар.

Экспериментально изучены калибровочные равновесия $Ab = Jd + Q$ (при 1000–1100°С) и $Q = Cs$ (при 1000–1400°С). По результатам экспериментов определены уравнения линий равновесия: P (кбар) = –1,33 + 0,0296 T°С для

$$Ab = Jd + Q \qquad (1)$$

и P(кбар) = 18,95 + 0,0111 T°С для

$$Q = Cs. \qquad (2)$$

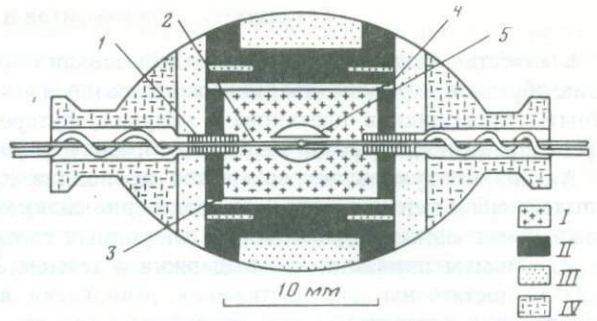


Рис. 14. Ячейка высокого твердофазового давления для аппарата НЛ-23м

I – нитрид бора; *II* – графит; *III* – пирофиллит; *IV* – литографский камень; *1* – алундовая керамика; *2* – ввод термопары; *3* – датчик давления (Bi); *4* – датчик давления (Tl); *5* – Pt-контейнер для образца

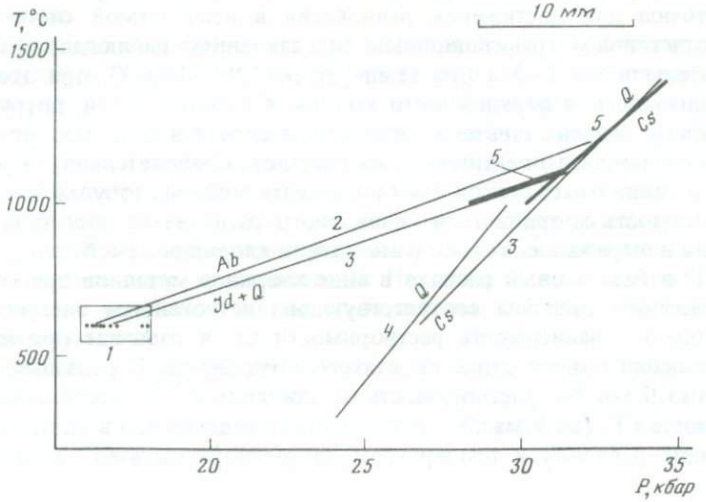


Рис. 15. Положение линий равновесий $Ab = Jd + Q$ и $Q = Cs$ по экспериментальным данным *1* – [36]; *2* – [35]; *3* – [37]; *4* – [25]; *5* – данные авторов

Вблизи точки пересечения этих линий опыты проводили с использованием одновременно двух ампул, одна из которых содержала ассоциацию (1), а другая (2). Это позволило более надежно определить координаты точки пересечения: 1096 ± 10°C; 31,1 кбар (рис. 15).

Температура в опытах, проводимых в различных твердофазовых аппаратах, определяется по одной и той же схеме, поэтому представляется возможным по температуре точки пересечения определить порядок расхождения в оценке параметров в экспериментах, в которых изучались эти калибровочные равновесия. Положительным аспектом использованного метода является то, что он позволяет опустить рассмотрение чрезвычайно сложных и всегда спорных методических приемов установки давления. Такие сравнения показали, что даже в тех экспериментах (на аппарате поршень–цилиндр), в которых точность установления давления оценивается в ± 0,2 кбар, ошибки могут достигать 2–3 кбар. Наши данные наиболее близки к результатам, приведенным в работе [37], которая, на наш взгляд, выполнена методически наиболее тщательно. Это вселяет в нас уверенность, что оценки точности измерения параметров экспериментов в опытах, проведенных на аппарате НЛ-23 м (± 1 кбар и ± 10°C), являются реалистичными.

Опыты при низких давлениях (5–20 кбар) проведены в аппарате поршень–цилиндр (d = 12,5 мм) с использованием ячейки, состоящей только из CaF_2 (плотность 92–95% теоретической) и графита. Ввод термопар осуществляли с помощью тонких кварцевых капилляров. Ячейку калибровали по равновесию $Ab = Jd + Q$ при 600–1000°C (наши данные при 1000–1100°C и данные [34] при 600°C), точность определения давления ± 1 кбар, температуры ± 10°C.

Результаты экспериментов и обсуждение

В качестве исходных составов использовали образцы толеитовых базальтов. Состав этих образцов и результаты проведенных с ними экспериментов представлены в табл. 2. Опыты проводили в платиновых ампулах, футерованных вольфрамом [9], с целью предотвращения диффузии железа из образца в стенки ампулы.

Анализ продуктов экспериментов проводили на микрозонде "Camebax". Во всех опытах наблюдалось отчетливое разделение силикатного и хлоридного расплавов с образованием силикатного стекла и хлоридных глобулей размером до 0,1 мм. Кинетические опыты показали, что выдержки в течение 20–30 мин при температуре 1500–1600°С достаточны для достижения равновесия в исследуемой системе. Разделение расплавов с отчетливым гравитационным расслаиванием наблюдалось только в опытах продолжительностью 2–3 ч при температуре 1300–1400°С, при этом хлоридный расплав локализовался в верхней части ампулы в виде глобулей, погруженных в силикатную матрицу. Анализ стекол в силикатном слое и в слое, обогащенном хлоридными глобулями, показал идентичность их составов. Следовательно, отсутствует искажение анализов силикатных стекол (за счет захвата зондом глобулей хлоридов) в опытах, где несмесимость хлоридного и силикатного расплава не достигала гравитационного расслоения и выражалось только в выделении хлоридных глобулей.

Введение Cl^- в базальтовый расплав в виде хлоридов металлов приводит к существенному обогащению расплава соответствующим петрогенным элементом. Это дает возможность оценить зависимость растворимости Cl^- в расплаве при изменении его состава в отношении одного отдельно взятого компонента. В расплаве, обогащенном Na_2O и K_2O (до 9 мас.%), растворимость Cl^- составляет 3–4 мас.%. Аномально высокая растворимость Cl^- (до 9 мас.%) получена при введении его в систему в виде $CaCl_2$ и $FeCl_3$. Влияние давления и температуры на растворимость Cl^- в базальтовом рас-

Таблица 2

Составы (в мас.%) исходных образцов и стекол, образующихся при плавлении смесей базальтов и хлоридов при высоких давлениях и температурах

Исходный состав	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	FeO	MnO	MgO	CaO
B_1*	51,0	1,0	13,8	9,7	0,2	9,5	11,5
B_1 + $AlCl_3$	48,1	0,9	18,9	7,3	0,1	8,4	9,9
B_1 + $FeCl_3$	41,0	0,7	11,2	19,4	0,2	7,6	9,4
B_1 + $FeCl_3$**	55,1	1,0	15,4	0,7	0,2	10,7	11,6
B_1 + $CaCl_2$	44,6	0,9	12,3	5,7	0,2	8,4	18,8
B_1 + NaCl	49,9	0,9	13,3	5,3	0,3	8,6	10,9
B_1 + KCl	50,2	0,9	13,2	5,2	0,2	9,1	11,3
B_1 + KCl**	51,3	0,8	13,5	0,7	0,1	8,9	10,6
B_1 + KCl**	51,2	0,9	14,3	0,2	0,2	9,6	9,7
B_1 + NaCl	47,8	0,9	12,9	7,7	0,2	8,7	10,7
B_1 + NaCl	49,9	0,7	11,2	7,0	0,2	10,3	10,7
B_1 + NaCl	49,4	1,1	11,9	6,2	0,3	8,1	11,8
B_1 + KCl – Fe(–Pt)	52,4	0,9	14,2	0,3	0,1	9,2	10,3
B_1 + $CaCl_2$	44,4	0,8	12,2	6,5	0,1	8,2	18,8
B_2**	52,2	1,2	17,9	9,7	0,2	4,6	10,7
B_2 + $MgCl_2$	49,5	1,1	16,6	9,7	0,2	8,0	9,7
B_2 + $MgCl_2$	49,9	1,0	17,4	8,9	0,2	7,8	9,5
B_2 + $MgCl_2$	47,8	1,1	17,0	8,6	0,2	8,8	9,7
B_2 + $MgCl_2$	48,6	1,1	17,9	7,7	0,2	9,5	9,6
B_2 + $MgCl_2$	48,6	1,1	16,7	10,0	0,3	7,6	9,6

*Составы исходных базальтов B_1 и B_2. **Опыты проведены в Pt-ампулах.

плаве относительно невелико. В диапазоне 5–20 кбар и 1300–1500°С разница в растворимости Cl^- в расплавах сходного состава колеблется в пределах 1 мас.%. В общем случае увеличение давления способствует незначительному возрастанию растворимости Cl^- в расплаве.

Анализ хлоридных расплавов в продуктах опытов, проведенных при высоком давлении, позволил оценить характер распределения элементов между хлоридным и силикатным расплавами. В значительной степени хлоридный расплав экстрагирует из силикатного K, Na, Ca, Fe (Mn?). В отношении остальных элементов, учитывая чувствительность метода анализа, можно утверждать, что они полностью перераспределяются в силикатный расплав.

К сожалению, качество поверхности хлоридной фазы в аншлифах для микрозонда совершенно неудовлетворительно, что объясняется гигроскопичностью и невысокой твердостью хлоридных агрегатов. Это не позволило провести точный анализ хлоридной фазы и достоверно количественно оценить коэффициенты разделения компонентов между хлоридным и силикатным расплавами. Для решения этой проблемы были проведены эксперименты в системе базальт–$MgCl_2$. При этом, так как магний полностью перераспределяется в силикатную жидкость, анализ силикатного стекла дает возможность практически однозначно рассчитать состав равновесной хлоридной жидкости (расчет баланса масс компонентов). Некоторая неопределенность при таком расчете существует в отношении железа из-за невозможности точно учесть его потери за счет диффузии в платину.

Расчет коэффициентов разделения (отношение концентрации элемента в хлоридной жидкости к концентрации в силикатной) дает следующие величины: K_{Ca} = 3–4; K_{Na} = 6–9; K_K = 10–20, т.е. величина коэффициента разделения возрастает с увеличением основности элемента.

Na_2O	K_2O	Cl	Сумма	O=Cl	Сумма	P, кбар	T, °С	τ, мин
2,4	0,9	–	100,0					
1,6	0,7	5,3	101,2	1,2	100,0	30	1500	20
1,9	0,8	9,9	102,1	2,2	99,9	30	1500	30
2,4	0,4	3,3	100,8	0,7	100,1	30	1500	90
1,3	0,4	9,5	102,1	2,1	100,0	30	1500	20
6,6	0,8	4,4	101,0	1,0	100,0	30	1500	20
2,0	5,6	3,0	100,7	0,7	100,0	30	1500	20
1,6	9,4	4,1	101,0	0,9	100,1	30	1500	20
4,6	6,2	4,3	101,2	1,0	100,2	30	1500	50
6,7	0,8	4,7	101,0	1,1	99,9	30	1600	15
7,4	0,1	3,2	100,7	0,7	100,0	10	1300	120
8,4	0,3	3,3	100,8	0,7	100,1	10	1400	60
1,6	8,1	3,7	100,8	0,8	100,0	30	1400	30
1,6	0,5	9,2	102,3	2,1	100,2	30	1600	20
2,8	0,7	–	100,0					
2,0	0,5	3,6	100,9	0,8	100,1	5	1300	180
2,3	0,5	3,3	100,8	0,7	100,1	5	1400	60
2,5	0,6	4,8	101,1	1,1	100,0	30	1400	30
2,2	0,5	3,5	100,8	0,8	100,0	30	1550	20
2,5	0,5	4,0	100,9	0,9	100,0			

КАЛИЙ В КЛИНОПИРОКСЕНАХ ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ

Выяснение источника и роли калия в верхней мантии относится к важным вопросам мантийного магматизма. Микрозондовые исследования клинопироксенов ксенолитов кимберлитов и включений в алмазах показали, что в них калия больше, чем в других первичных безводных минералах верхней мантии. Клинопироксены эклогитов из кимберлитовой трубки Робертс Виктор (Южная Африка) содержат 0,14 мас.% K_2O [22], 0,25 мас.% K_2O [17], а клинопироксены, включенные в алмазы из трубки Орапа (Ботсвана), – до 1,2 мас.% K_2O [23]. Специальные исследования содержания K_2O в неизмененных клинопироксенах ксенолитов и включений в алмазах Якутии [16] обнаружили устойчивую примесь K_2O (до 0,30 мас.%), которая варьирует в зависимости от фации глубинности. Это привело к заключению, что клинопироксен может быть концентратором калия в верхней мантии. Немногие пока экспериментальные данные по изучению примеси калия в синтетических пироксенах [25] подтвердили положение о возрастании растворимости K_2O в пироксене с повышением давления.

Таблица 3

Содержание K_2O в клинопироксене в зависимости от давления

P, кбар	Содержание K_2O в *Cpx*, мас. %	Фазовый состав
35	0,05–0,17	*Cpx*, К-содержащее стекло
50	0,15–0,20	*Cpx*, *Gr*, *Cs*, К-содержащая *X*-фаза
70	0,16–0,39	*Cpx*, *Gr*, *Cs*, К-содержащая *X*-фаза

Представляет интерес изучить возможность получения клинопироксенов с калием в рамках системы *Di*–*Jd*–Ca-*Tsch*–SiO_2 в области существования клинопироксенов с дефицитом катионов в позиции М2 из-за участия минала Эскола $Ca_{0,5}AlSi_2O_6$ в образовании твердых растворов [16], а также исследовать пределы вхождения калия в структуру пироксена в зависимости от давления и состава. Были выбраны четыре состава в сечении $Di_{50}Jd_{33}$Ca-$Tsch_{17}$–SiO_2 с различным содержанием "избытка" SiO_2 (0, 5, 10, 13 мол.%) и с избыточным содержанием K_2O (до 3,29 мас.%), каждый из которых изучен при 1200°С и трех значениях давления – 35, 50, 70 кбар. Методика проведения опытов описана в [3]. В качестве исходных были взяты синтетический диопсид и кварц и гелевые смеси жадеита с калием и Ca-*Tsch*. Продукты экспериментов проанализированы на микрозонде "Camebax" с помощью полупроводникового детектора (анализ шести элементов – Na, K, Al, Mg, Ca, Si – в точке). Чувствительность метода анализа по калию 0,05 мас.% K_2O. Продукты опытов при высоких давлениях очень мелкокристаллические, что затрудняет микроанализ, а подчас делает его невозможным. Поэтому не удалось получить четкой зависимости содержания K_2O в пироксене от состава. В табл. 3 показаны нижний и верхний пределы содержания K_2O в клинопироксене для разных давлений.

Полученные результаты показывают, что калий входит в структуру клинопироксена в заметных количествах не только при очень высоких давлениях (50–150 кбар, как отмечается в литературе). Это связано, по-видимому, с известной "дефектностью" структуры изученных пироксенов из-за вхождения минала $Ca_{0,5}AlSi_2O_6$ в твердый раствор. Вместе с тем наблюдается тенденция роста содержания K_2O в клинопироксене с повышением давления. Эти данные указывают на возможность использования зависимости растворимости калиевого минала в клинопироксенах от давления для разработки геобарометра.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Создан аппаратурно-методический комплекс на базе аппарата типа наковальня с лункой (твердофазовая ячейка с большим полезным объемом изотермической зоны, ампула с фольфрамовой футеровкой, методы синтеза исходных кристаллических веществ и др.), обеспечивающий с высокой надежностью экспериментальные исследования равновесных отношений при плавлении минералов мантии на уровне гранат-перидотитовой фации в магматических системах, включающих Fe- и Na-компоненты.

2. Изучены фазовые отношения при плавлении в модельных железосодержащих системах $Ol(Fo_{80}Fa_{20})$–$Cpx(Di_{80}Hed_{20})$–$Gr(Py_{80}Alm_{20})$ и $Ol(Fo_{80}Fa_{20})$–$Opx(En_{80}\cdot Hed_{20})$–$Cs$ при 40 кбар (в рамках $FeO–CaO–MgO–Al_2O_3–SiO_2$). Установлена физико-химическая роль Fe-компонентов как важного фактора формирования субликвидусной структуры систем мантийных минералов, что выражается в значительном понижении солидусных и ликвидусных температур, в сохранении конгруэнтного плавления главных минералов мантии, прежде всего *Ol* и *Opx*, стабилизации их в качестве ликвидусных и субликвидусных фаз и, как следствие этого, в установлении новых, отличающихся от безжелезистых систем, равновесных отношений фаз.

3. Изучены субликвидусные фазовые отношения в модельных Na-содержащих системах *Jd–Py, Jd–Di–Py, Jd–En, Jd–Fo* при 40 кбар (в рамках $Na_2O–CaO–MgO–Al_2O_3–SiO_2$). Установлены различные виды взаимодействия при плавлении жадеитового компонента с главными породообразующими компонентами мантийных пород – пиропом (бинарная эвтектика), диопсидом (непрерывные твердые растворы [18]), оливином и энстатитом (перитектические реакции).

На примере системы *Jd–Di–Py* показано определяющее значение Na-компонента (по отношению к Ca-компоненту) в формировании субликвидусных фазовых отношений. Na-компонент (жадеит) проявляет себя как важный физико-химический фактор в формировании субликвидусной структуры систем мантийных минералов, что выражается в существенном понижении солидусных и ликвидусных температур по сравнению с соответствующими системами с Ca-компонентами (диопсидом), в реакционных отношениях с энстатитовым и, вероятно, с форстеритовым компонентами и, как следствие этого, в установлении новых, отличающихся от систем с диопсидом, равновесных отношений фаз.

4. При 40 кбар изучены особенности субликвидусной структуры системы клинопироксен–гранат с реальными составами минералов, соответствующими перидотитовому и эклогитовому парагенезисам. Различие субликвидусных отношений фаз перидотитовой (участвуют *Cpx, Opx* и *Gr*) и эклогитовой (участвуют *Cpx* и *Gr*) систем свидетельствует о конкурирующем влиянии Ca-, Fe- и Na-компонентов на процессы плавления и кристаллизации в зависимости от их концентрации (химической активности); при этом наблюдаются достаточно низкие температуры плавления как перидотитовой, так и эклогитовой систем.

5. Определено, что растворимость хлора (хлоридов) в базитовых расплавах зависит главным образом от их составов: в обогащенных Na_2O и K_2O (до 9 мас.%) расплавах она составляет 3–4 мас.%, наиболее высокая растворимость характерна для высококальциевых и высокожелезистых составов – до 9 мас.%. Влияние давления и температуры при этом незначительно.

6. Изучались пределы вхождения калия в структуру пироксена в зависимости от давления и состава в сечении $Di_{50}Jd_{33}Ca\text{-}Tsch_{17}–SiO_2$ при 1200°C и 35, 50 и 70 кбар. Определены содержания K_2O в *Cpx* и обнаружена тенденция их роста с повышением давления, что может быть использовано для разработки геобарометра.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Барсуков В.Л., Когарко Л.Н., Романчев Б.П.* Физико-химические параметры дифференциации щелочно-базальтовых магм островов Южной Атлантики // Геохимия, 1981. № 12. С. 1816–1844.
2. *Владимиров Б.М., Волянюк Н.Я., Пономаренко А.И.* Глубинные включения из кимберлитов, базальтов и кимберлитовых пород. М.: Наука, 1976. 284 с.
3. *Доусон Дж.* Кимберлиты и ксенолиты в них. М.: Мир, 1983. 302 с.
4. *Жариков В.А., Литвин Ю.А.* Экспериментальные исследования плавления в модельной железосодержащей экологитовой системе клинопироксен–гранат //27-й Междунар. геол. конгр. Секции 08, 09. М.: Наука, 1984. Т. 6. С. 499–501.
5. *Жариков В.А., Литвин Ю.А., Ищенко С.А.* и др. Исследование плавления в системе оливин–клинопироксен–гранат–коэсит при 40 кбар с участием Fe- и Na-компонентов //Первый советско-японский симпозиум по фазовым превращениям при высоких давлениях и температурах: Тез. докл. Черноголовка, 1985. С. 9–16.
6. *Ишбулатов Р.А.* Экспериментальные исследования плавления пород щелочноземельной серии при давлениях 25–45 кбар //Очерки физико-химической петрологии. М.: Наука, 1977. Вып. 6. С. 96–168.
7. *Йодер Х.* Образование базальтовой магмы. М.: Мир, 1979. 240 с.
8. *Литвин Ю.А.* Распределение давления до 40 кбар и температуры до 1500°С в твердофазовой ячейке с большим полезным объемом //ПТЭ. 1979. № 5. С. 207–209.
9. *Литвин Ю.А.* К методике исследования при высоком давлении фазовых равновесий с участием железосодержащих магматических расплавов //Геохимия. 1981. № 8. С. 1234–1242.
10. *Литвин Ю.А.* Ячейка аппарата "наковальня с лункой" с полезным рабочим объемом до 1 $см^3$ для исследования минеральных равновесий //Проблемы эксперимента в твердофазовой и гидротермальной аппаратуре высокого давления. М.: Наука, 1982. С. 35–39.
11. *Литвин Ю.А.* О происхождении кимберлитовой ассоциации пород и минералов //Очерки физико-химической петрологии. М.: Наука, 1984. Вып. 12. С. 15–38.
12. *Литвин Ю.А.* Плавление в железосодержащей системе клинопироксен–гранат при 40 кбар // Докл. АН СССР. 1985. **280**, № 6. С. 1418–1421.
13. *Литвин Ю.А., Редькина Л.П., Новиков Г.В., Ищенко С.А.* Синтез минералов с натрием и двухвалентным железом для исследования фазовых равновесий с участием расплавов при высоком давлении //Современная техника и методы экспериментальной минералогии. М.: Наука, 1985. С. 257–261.
14. *Маракушев А.А.* Природа алмазоносных магматических пород кимберлитовых трубок //Докл. АН СССР. 1981. **256**. № 5, С. 1208–1211.
15. *Рингвуд А.Е.* Состав и петрология верхней мантии. М.: Недра, 1981. 584 с.
16. *Соболев Н.В.* Глубинные включения в кимберлитах и проблема состава верхней мантии. Новосибирск: Наука, 1974. 264 с.
17. *Соболев Н.В., Лаврентьев Ю.Г., Поспелова Л.Н.* Особенности содержания элементов-примесей в минералах ксенолитов из кимберлитовых трубок как критерий их глубинности //Тез. Междунар. геохим. конгр. М.: Наука, 1971. Т. 1. С. 15–21.
18. *Ханухова Л.Т., Жариков В.А., Ишбулатов Р.А., Литвин Ю.А.* Поверхность насыщения клинопироксенов кремнеземом в системе $CaMgSi_2O_6$–$NaAlSi_2O_6$–$CaAl_2SiO_6$–SiO_2 при 35 кбар и 1200°С //Докл. АН СССР. 1977. **234**, № 1. С. 168–171.
19. *Anderson A.T.* Chlorine, sulfur, and water in magmas and oceans //Bull. Geol. Soc. Amer. 1974. **85**, N 9. P. 1485–1492.
20. *Bell P.M., Davis B.T.C.* Melting relations in the system jadeite-diopside at 30 and 40 kilobars //Amer. J. Sci. A. 1969. 267. P. 17–22.
21. *Bohlen S.R., Boettcher A.L.* The quartz–coesite transformation: a precise determination and the effects of other components //J. Geophys. Res. 1982. **87**. P. 7073.
22. *Byers C.P., Muenow P.W., Garcia M.O.* Volatiles in basalts and andesites from the Galapagos Spreading Center, 85° to 86° W.// Geochim. et cosmochim. acta. 1983. **47**, N 9. P. 1551–1558.
23. *Davis B.C.* The system diopside–forsterite–pyrope at 40 kilobars //Carnegie Inst. Wash. Yb. 1964. **63**. P. 165–171.
24. *Davis B.T.C., Boyd F.R.* The join $Mg_2Si_2O_6$–$CaMgSi_2O_6$ at 30 kilobars pressure and its application to pyroxenes from kimberlite //J. Geophys. Res. 1966. **71**, N 14. P. 3567–3576.
25. *Erlank A.J., Kushiro I.* Potassium contents of synthetic pyroxenes at high temperatures and pressures //Carnegie Inst. Wash. Yb. 1970. **68**. P. 233–236.
26. *Hays I.F., Bell P.M.* Albite-jadeite-quartz equilibrium: a hydrostatic determination //Carnegie Inst. Wash. Yb. 1973. **72**. P. 706.
27. *Holland T.J.B.* The reaction albite-jadeite + quartz determined experimentally in the range of 600–1200°C //Amer. Miner. 1980. **65**. P. 129–136.
28. *Johannes W., Bell P.M., Mao H.K.* et al. An interlaboratory comparison of piston-cylinder pressure calibration using the albite breakdown reaction //Contribs Mineral. and Petrol. 1971. **32**. P. 24–38.

29. *Mirwald P.M., Massone H.J.* The low-high quartz and quartz–coesite transition to 40 kbar between 600 and 1600°C and some reconnaissance data on the effect of $NaAlO_2$ component on the low quartz–coesite transition //J. Geophys. Res. 1980. **85.** P. 6983–6990.
30. *O'Hara M.J.* The join diopside–pyrope at 30 kbar //Carnegie Inst. Wash. Yb. 1963. **62.** P. 116–118.
31. *O'Hara M.J.* The bearing of phase equilibria studies in synthetic and natural systems on the origin and evolution of basic and ultrabasic rocks //Earth-Sci. Revs. 1968. **4.** P. 69–133.
32. *Windom K.E., Boettcher A.L.* Phase relations for the joins jadeite–enstatite and jadeite–forsterite at 28 kbar and their bearing on basalt genesis //Amer. J. Sci. 1981. **281.** P. 335–351.

УДК. 552.002.2+553.216.5+546.212

М.Б. Эпельбаум

ФЛЮИДНО-МАГМАТИЧЕСКОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ КАК ПРОЦЕСС ФОРМИРОВАНИЯ И ФАКТОР ЭВОЛЮЦИИ ГРАНИТОИДНЫХ МАГМ И РУДОНОСНЫХ ФЛЮИДОВ

Исследования флюидно-магматического взаимодействия велись главным образом в трех направлениях: 1) изучение некоторых аспектов строения магматического расплава; 2) исследование влияния состава флюида на эвтектические соотношения в модельных гранитных системах и разработка термодинамических моделей плавления в системах с вполне подвижными компонентами (ВПК) (T–μ_f–X диаграммы плавкости); 3) исследование условий и механизмов формирования магматогенного рудоносного флюида.

Изучение флюидно-магматического взаимодействия предпринято из тех соображений, что множество геологических наблюдений, а также исследования включений в магматических минералах позволяют говорить о большом значении флюидного режима в образовании магматических пород, в эволюции магматических расплавов и в формировании рудоносных растворов [16, 21, 22].

Экспериментальное моделирование флюидов магматической стадии в какой-то степени может осветить и проблему источника рудного вещества. Она имеет важное значение для поиска месторождений полезных ископаемых и выяснения условий их генезиса. Это связано с тем, что для ряда месторождений (W, Mo, Sn) установлена несомненная генетическая связь с гранитоидными интрузиями. Для других, таких как Pb, Zn, эта связь представляется дискуссионной.

Согласно утверждению многих авторов, рудогенерирующие растворы являются дериватами материнской интрузии. Даже если эти растворы имеют более глубинное происхождение, то их миграция сквозь расплавы должна приводить к быстрому установлению равновесных соотношений между флюидом и расплавом [28]. Поэтому флюидный режим на стадии формирования интрузии должен неким образом фиксироваться в характеристиках пород, формирующихся в ходе становления многофазовых массивов, и в то же время находиться в какой-то связи с рудогенерирующей способностью гранитных интрузий. Поэтому представляется перспективным параллельное изучение влияния режима флюида на условия становления магматического тела, в частности на парагенетические соотношения и минеральный состав различных фаз внедрения, с одной стороны, и на экстрагирующую способность флюида в отношении рудных компонентов – с другой. Кроме того, нас по-прежнему продолжали интересовать вопросы строения магматических расплавов, их свойства.

В связи с многоплановостью исследований и большим объемом фактического материала, значительная часть которого уже опубликована, изложение в значительной мере имеет тезисную форму, со ссылками на первоисточники, без детального обсуждения дискуссионных вопросов.

Наиболее эффективной представляется точка зрения на строение силикатных расплавов как на раствор химических соединений, обычно соответствующих по составу минералам, выделяющимся из расплава. Этот подход позволяет описывать достаточно просто (по аддитивности) ряд свойств расплавов и качественно, а в ряде случаев и количественно – ликвидусные отношения в системах. Подобные представления не являются принципиально новыми, но в последние годы они нашли ряд дополнительных подтверждений. Говоря о молекулярных формах силикатного вещества в расплаве, уместно вспомнить, что Ф.Ю. Левинсон-Лессинг [9] утверждал это еще в начале века, когда почти совсем не было соответствующих экспериментальных данных. Нельзя также не упомянуть аргумент Н.В. Белова [1] (60-е годы) – теплота кристаллизации незначительна по сравнению с термическим эффектом образования соединений, т.е. реакция образования соединения завершена уже в расплаве. В то же время, видимо, нельзя настаивать строго на чисто "молекулярных формах"; наверное,следует говорить скорее об эквивалентах структур различных силикатов – минералах или о характере связи, идентичном тому, который имеет место в химических соединениях. Количественные соотношения между разными химическими образованиями в расплавах определяются равновесиями соответствующих химических реакций. Важнейшим типом реакций в расплавах являются кислотно-основные реакции сеткообразователя и модификатора. Реакции кислотно-основного взаимодействия (КОВЗ) представляются для нас наиболее важными, так как эффект КОВЗ проявляется чрезвычайно широко и именно во флюидно-магматических системах. Формирование различных анионных группировок фиксируется исследованиями стекол и расплавов прямыми методами [43], а также косвенными, на основе анализа закономерностей изменения свойств стекол и расплавов простых систем [см. 28]. Это анализ кривых составов–мольный объем, состав-показатель преломления [10, 28]; диффузионный перенос миналов при растворении многокомпонентных минералов в расплаве [25]; электрохимические исследования систем R_2O–SiO_2 [27]. Однако о перераспределении катионов при растворении дополнительных компонентов, формировании при этом новых соединений мы до сих пор судили лишь по смещению котектик [30, 40]. В последнее время появилась возможность проиллюстрировать это явление (изменение соотношения разных силикатов при изменении состава в результате кислотно-основных реакций) на данных по плотности расплавов в системе CaO–FeO–SiO_2 из работы [37].

Рассмотрение изменений мольного объема расплава традиционным способом в псевдобинарной системе 1,273 $FeO{\cdot}SiO_2$–1,273 $CaO{\cdot}SiO_2$ (рис. 1) приводит к совершенно непонятным изменениям парциальных мольных объемов компонентов при содержании указанного "силиката кальция" свыше 50 мол.%. Однако рассматриваемый расплав 1,273 $FeO{\cdot}(CaO){\cdot}SiO_2$ может быть представлен как смесь орто- и метасиликата (рис. 2). Добавление к железистому силикату кальциевого должно привести, согласно правилу максимальной полярности, к рекомбинации катионов и анионов и к формированию в результате этого метасиликата кальция и ортосиликата железа. До точки K (57% кальциевого силиката) в расплаве образуются только волластонитовые молекулы. Однако далее картина меняется: в интервале 57–79 мол.% Са-силиката в расплаве молекулы фаялита заменяются на железистый монтичеллит, а выше 79 мол.% – на ранкинит. В соответствии с этим на рис. 2 прямые линии проведены на крайних участках графика до соответствующих ординат (57 и 79 мол.%). Линия, соединяющая полученные на ординатах точки K и m, проходит через экспериментальную (правда, единственную здесь) точку. Таким образом, эксперимент вполне логично может быть объяснен в рамках гипотезы химических соединений в расплавах. Из этого эксперимента могут быть найдены парциальные объемы компонентов миналов, постоянные для данной температуры опыта.

Следовательно, существенным для описания структуры расплава является знание не только типов анионной составляющей, но и распределения между ними катионов.

Рис. 1. Изменение объема расплавов (V) в системе $1{,}273FeO \cdot SiO_2 - 1{,}273CaO \cdot SiO_2$ и парциальных объемов кальциевого ($\bar{V}_{Ca}$) и железистого ($\bar{V}_{Fe}$) силикатов при 1500° С. Интерпретация Д. Гаскеля [37]

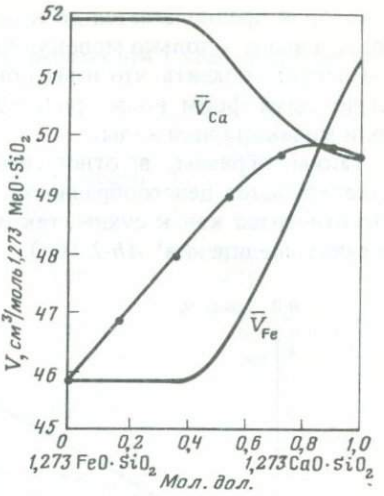
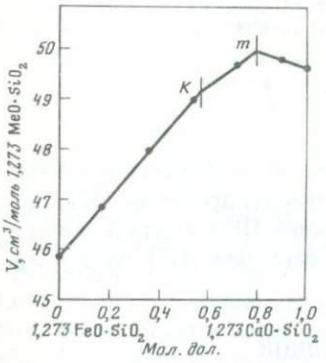
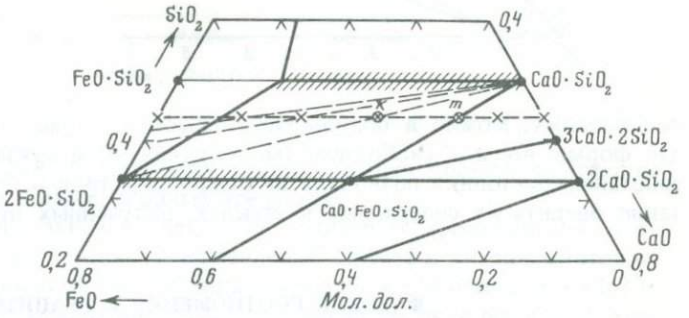


Рис. 2. Наша интерпретация изменения объема в зависимости от состава, основанная на фазовых отношения в системе $CaO-FeO-SiO_2$. Фрагмент диаграммы состояния показывает предположительно сосуществующие в расплаве миналы и их смену по мере изменения состава





Последнее обстоятельство и является, собственно, причиной закономерного смещения эвтектик в различных системах при добавлении к ним компонентов разного типа (кислых, основных), проиллюстрированного И. Куширо [40], т.е. механизмом кислотно-основного взаимодействия.

Рассмотрение структуры расплава в форме минальных частиц (раствора химических соединений) позволяет по аддитивности рассчитывать плотность и показатели преломления [28], вязкость [15] расплавов и стекол и описывать диаграммы плавкости сухих [34] и водосодержащих [29] систем.

До сих пор вызывает интерес и много споров вопрос о форме вхождения воды в расплавы. До недавнего времени суждения на этот счет были очень противоречивы, так как основывались на косвенных данных и не позволяли количественно оценить соотношения различных форм воды. Нами разработана методика определения этого соотношения по спектрам поглощения в ближней ИК-области [33]. Характеристическими полосами поглощения для молекулярной H_2O в стекле является составная полоса при ~5170 $см^{-1}$, а для гидроксильной воды —~4440 $см^{-1}$. Найдены молярные коэффициенты экстинкции для каждой из форм и с их помощью рассчитаны концентрации обеих форм воды в закаленных расплавах альбита (стеклах), содержащих различное общее количество воды. Наши результаты [33] представлены на рис. 3 совместно с данными [46], полученными независимо и практически одновременно по аналогичной методике. Основной вывод из этих материалов — молекулярная вода присутствует в стеклах даже при очень низких общих концентрациях H_2O, а с ростом P_{H_2O} ее доля возрастает. Этот вывод находится в противоречии с известной моделью К. Бернема,

в которой предполагается до концентрации 50 мол.% H_2O только связанное состояние воды, а выше – только молекулярное [35].

Следует добавить, что нами обнаружен эффект влияния общего давления на соотношение двух форм воды: рост общего давления при X_{H_2O} = const ведет к снижению доли молекулярной воды.

Таким образом, в отношении строения силикатных расплавов получены новые доказательства целесообразности рассмотрения их как смеси химических соединений. Это относится как к сухим, так и к водосодержащим расплавам, где выявлено формирование соединения[1] $Ab{\cdot}2\,H_2O$. С другой стороны, в водосодержащих стеклах (и это,

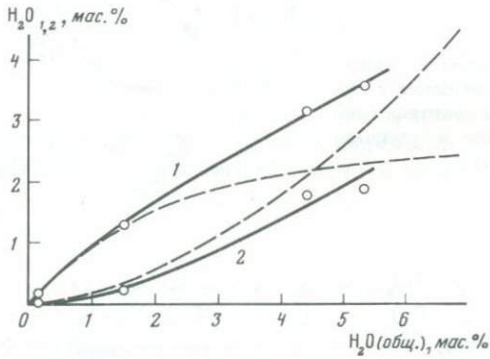


Рис. 3. Содержание молекулярной (*1*) и гидроксильной (*2*) форм воды в водно-альбитовых стеклах. Пунктирные кривые – по данным Э. Столпера [46]

по-видимому, можно в полной мере отнести и к расплавам) находим одновременно две формы воды – свободную (молекулярную) и связанную (гидроксильную). Разработанная методика позволила на основе спектров в ближней ИК-области количественно оценить их содержание в стеклах, полученных при давлении H_2O до 5 кбар.

ФАЗОВЫЕ СООТНОШЕНИЯ В ГРАНИТОИДНОЙ МАГМАТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЕ И ВЛИЯНИЕ НА НИХ ФЛЮИДНОГО РЕЖИМА

Экспериментальное изучение эффекта кислотно-основного взаимодействия в модельной системе Q–Ab–Or. Продолжено экспериментальное изучение эффекта кислотно-основного взаимодействия на модельных гранитоидных системах. Ранее было изучено влияние кислотности флюида на эвтектические соотношения в системах *Q–Or* и *Q–Or–Bi* [5, 6]. В 1984–1985 гг. изучалась аналогичным образом система *Q–Ab*. Определены температуры солидуса в системе с H_2O и с 1 н. HCl ($T_{пл}$ чистых минералов и *T* эвтектики), а также состав первичной выплавки в этой системе.

В опытах "открытость" системы по HCl и H_2O обеспечивалась ограниченной растворимостью летучих компонентов в равновесном с флюидом расплаве. Соотношение флюид: расплав было принято 1/3–1/2. В качестве исходных материалов использовали природные минералы: альбит из Вишневогорского массива, содержащий 1,5 мол.% ортоклазовой составляющей (0,3 мас.% K_2O), и кварц из пегматитов Центрального Казахстана, не содержащий, по данным рентгеновского и микрозондового анализов, значимых количеств добавочных компонентов. Опыты по определению *T* солидуса в системе кварц–альбит и $T_{пл}$ альбита проводили на экзоклавной установке таттловского типа при $P_{общ} = P_{фл}$ = 1000 атм. Продолжительность опытов составляла 2–3 сут. При определении $T_{пл}$ кварца (более высокие значения *T*) использовали установки высокого газового давления. Продолжительность опытов 0,5–1 ч. Температуру солиду-

[1] Приняты следующие условные сокращения минералов: *Ab* – альбит; *Bi* – биотит; *Or* – ортоклаз; *Q* – кварц.

Таблица 1

Результаты экспериментов по определению $T_{пл}$ в модельных системах при 1 кбар (в сравнении с литературными данными)

Флюид	$T_{пл}$, °С				Литературный источник
	Q	*Ab*	эвтектика *Q–Ab*	минимум *Ab–Or*	
H_2O	1240	–	–	–	[39]
H_2O	–	905	790	850	[47]
H_2O	–	890	–	–	[36]
H_2O	1170 ± 10	890 ± 10	795 ± 5	845 ± 5	Наши данные
0,5 н. HCl	–	–	–	820 ± 5	То же
1 н. HCl	1170 ± 10	855 ± 5	735 ± 5	725 ± 5	”
2 н. HCl	–	–	–	690 ± 5	”

Таблица 2

Состав (в мас.%) первых выплавок в системе кварц–(альбит$_{98,5}$–ортоклаз$_{1,5}$)

Флюид	Кварц	Альбит	Ортоклаз
H_2O	38,6	47,7	13,7
1 н. HCl	39,5	37,2	23,3

са определяли по появлению стекла в продуктах опытов, которое достаточно хорошо фиксируется под бинокуляром и в иммерсионных препаратах.

Результаты определения $T_{пл}$ в сравнении с некоторыми литературными данными приведены в табл. 1. Наши данные по температуре плавления альбита и кварц-альбитовой эвтектики с водой в пределах точности определения согласуются с результатами [36] и [47]. Однако наши значения $T_{пл}$ кварца при P_{H_2O} = 1 кбар ниже приводимых в работе [39] на ~ 70°С. Мы полагаем, что это расхождение связано с недостаточной длительностью высокотемпературных опытов Дж. Кеннеди [39] (5–10 мин), в силу чего им не зафиксированы заметные количества расплава. Дж. Кеннеди, видимо, считал, что равновесие достигается за несколько минут. Возможно, это справедливо для более высоких давлений воды. Однако в наших опытах при 1 кбар не происходило полного плавления даже при выдержке 3 ч. Влияние кинетических факторов на плавление кварца рассматривалось в работе [45], где показано их большое значение. Из качественного анализа зависимостей, приводимых в [45], следует, что сделанное нами предположение вполне вероятно.

Состав первых выплавок в изученной системе, определенный микрозондовым анализом по диффузионной методике и пересчитанный на нормативные минералы, с флюидами состава H_2O и 1,0 н. HCl, приведен в табл. 2.

Полученный результат вполне соответствует принципу кислотно-основного взаимодействия: при возрастании кислотности флюида первичный расплав (эвтектика) становится более основным. В нем при практически постоянном содержании кварца часть альбита замещается на более основной ортоклаз. Этот результат качественно согласуется с ранее полученными данными и материалами Г. Фон Платена [42].

Эффект кислотно-основного взаимодействия привлекался [23] для объяснения трендов дифференциации ультракалиевых липаритов Рудного Алтая. Теперь этот механизм нашел экспериментальное подтверждение.

Таким образом, проведенная работа позволила уточнить $T_{пл}$ кварца при P_{H_2O} = = 1 кбар, выяснить температурные условия плавления некоторых фаз в системе кварц–альбит–ортоклаз при P = 1 кбар в присутствии 1 н. HCl, определить состав первой выплавки в системе.

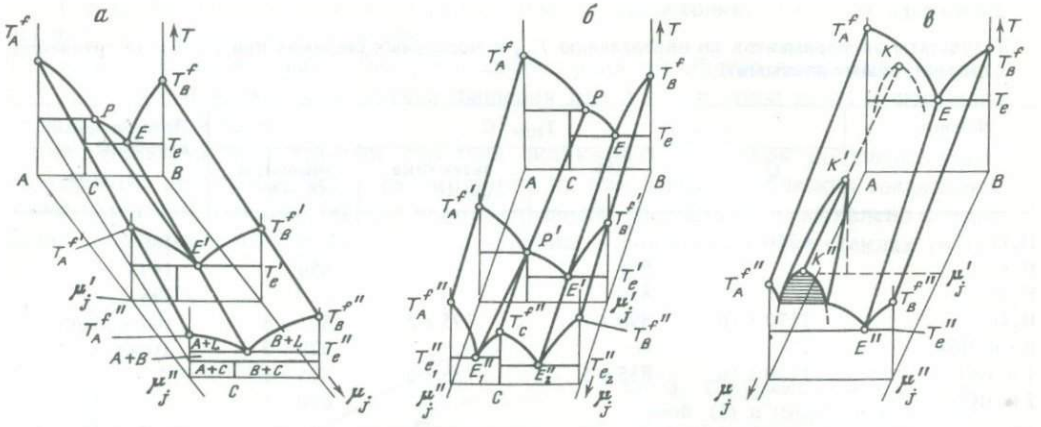


Рис. 4. Схематическое изображение $T-\mu_j-X$ диаграмм плавкости двухкомпонентных систем

а – превращение под влиянием ВПК системы с плавящимся инконгруэнтно соединением в простую эвтектическую с одной эвтектикой; *б* – превращение в систему с конгруэнтно плавящимся соединением; *в* – превращение системы с метастабильной ликвацией в систему с областью стабильной ликвации

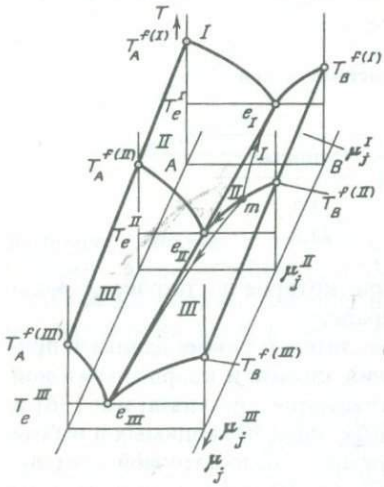


Рис. 5. Схематическое рассмотрение кристаллизации в простой эвтектической системе

Состав, соответствующий точке m, может завершить кристаллизацию в точках e_I, e_{II}, e_{III} в зависимости от характера изменения флюидного режима: *I* – изотермическая кристаллизация при понижении μ_j, *II* – кристаллизация при $\mu_j = \text{const}$, *III* – кристаллизация при повышении μ_j и понижении температуры

Теоретическое изучение ликвидусных отношений в открытой системе. В связи с тем, что для описания эвтектических соотношений в открытых системах в ВПК представляется наиболее удобным формализм открытых систем Коржинского, мы делали попытки развития и использования этого формализма. При этом уделялось внимание собственно формализму систем, где независимыми параметрами состояния являются наряду с T и P химические потенциалы некоторых (вполне подвижных) компонентов, и топологическому рассмотрению диаграмм плавкости в координатах $T-\mu_j-X$.

По первому вопросу основные результаты были изложены в работах [5, 7]. Не считая целесообразным здесь вновь приводить термодинамические выкладки, перечислим лишь основные выводы из этой части работы.

Для описания влияние ВПК на равновесное состояние систем Коржинского следует использовать термодинамические величины, отсутствующие в термодинамике Гиббса: среднее мольное количество ВПК (j) в системе ($\bar{n}_j$) и парциальную мольную емкость инертного компонента i по ВПК$_j$ (N_j^i) [1].

[1] Приняты следующие условные сокращения: $\bar{n}_j$ – среднее мольное количество ВПК в системе; N_j^i – парциальная мольная емкость инертного компонента i по ВПК$_j$; S_i; V_i – парциальная мольная энтропия и объем компонента в системе Гиббса; S_i^m; V_i^m – то же, в системе Коржинского; D – коэффициент диффузии компонента (в см^2/с); η – вязкость расплава (в П); Z – заряд катиона; R – радиус катиона; $K_р$ – коэффициент разделения компонента между флюидом и расплавом: $K_р = C_i^{fl}/C_i^L$; $K_э$ – коэффициент экстракции компонента флюидом из расплава: $K_э = C^{ух.ост\,fl}/C_i^L$.

В системах Коржинского мольная доля инертного компонента должна определяться как отношение количества молей i к количеству молей всех инертных компонентов системы (только инертных).

В изотермо-изобарических системах Коржинского канонического вида общие энтропия и объем системы включают парциальные мольные энтропии и объем только инертных компонентов. В этом случае S_i^m и V_i^m имеют значения, отличающиеся от значений S_i и V_i для тех же компонентов в системах Гиббса, так как включают вклад ВПК.

Химические потенциалы инертных компонентов в системах Коржинского следует стандартизировать не только по температуре и давлению, но и по химическим потенциалам ВПК.

В связи с топологией диаграмм плавкости в координатах T–μ_j–X были рассмотрены термодинамические уравнения, описывающие ликвидусные отношения в бинарной системе A–B с единственным ВПК$_j$. При этом ранее проанализированы возможные варианты конфигурации диаграммы плавления двойной системы типа μ_j–X [31]. Позднее [8] мы обратились к более сложным объемным диаграммам T–μ_j–X и рассмотрели геометрически возможную "деформацию" поверхности плавления под воздействием изменяющегося потенциала ВПК.

На рис. 4 приведены в качестве примеров (абстрактных, но которым можно найти соответствие в природных системах) системы эвтектического типа, переходящие в системы с химическим соединением, плавящимся конгруэнтно или инконгруэнтно; системы с ликвацией, где стабильная ликвация переходит в метастабильную. На такого типа диаграммах удобно рассматривать смещение эвтектик под действием изменения флюидного режима (кислотности, щелочности флюида), возможные пути кристаллизации в зависимости от режима становления магматических тел (кристаллизация за счет разуплотнения и снижения μ_j или охлаждения массива при μ_j = cost; комбинированное воздействие μ_j и T) (рис. 5).

МЕТОД ТРЕНДОВ И ВОЗМОЖНАЯ СВЯЗЬ ЭВОЛЮЦИИ МАССИВА С РУДОНОСНОСТЬЮ

Использование термодинамического аппарата Коржинского дает возможность проанализировать изменения параметров равновесного состояния системы в соответствии с изменением внешних условий – температуры, давления и химических потенциалов ВПК (компонентов флюидных потоков) – и, наоборот, по некоторым особенностям конечных продуктов природных процессов (фазовому составу, распределению компонентов между сосуществующими фазами и др.) судить об условиях их образования.

При рассмотрении флюидно-магматической системы следует полагать определенную направленность ее эволюции, которая должна выявиться в виде тренда на соответствующей фазовой диаграмме. Обычно гранитоиды характеризуются эвтектоидным составом ("состав min") [47]. Можно предположить, что тренды изменения их фазового состава отражают эволюцию флюидного режима, который, в свою очередь, во многом определяет потенциальную рудоносность массивов. На этом пути можно ожидать получения дополнительных признаков для разбраковки массивов по рудоносности. Говоря о трендах, хочется вспомнить упрощенные диаграммы из работы [47], где было нанесено множество составов гранитов и они образовали рой (облако) точек, сгущение которых приходится на область эвтектик в водосодержащих системах. Это и было использовано как убедительное доказательство эвтектичности гранитов. В то же время, если брать составы генетически связанные, составляющие последовательные инъекции или дериваты магмы из одной камеры, то они образуют не беспорядочный рой точек, а некие закономерные тренды, далеко не всегда совпадающие с линией минимума в водосодержащих системах. Объяснение хода этих трендов неизбежно требует рассмотрения изменений флюидного режима (накопления кислотных или щелочных компонентов), так как породы образуются в достаточно близких T–P условиях, а тренды, как правило, не укладываются в рамки чисто водных систем.

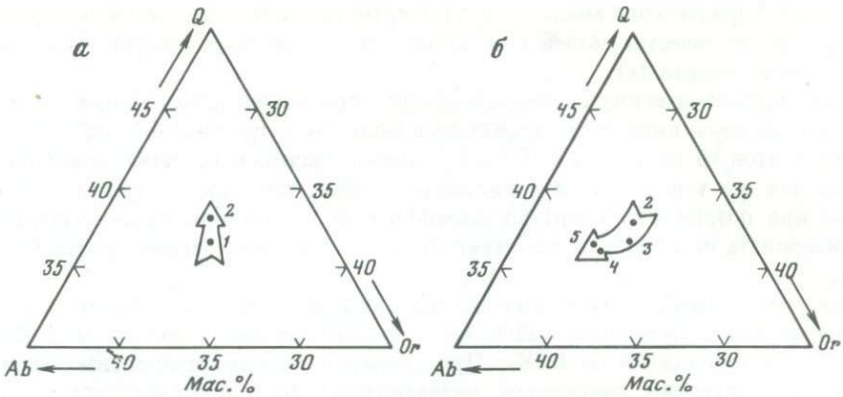


Рис. 6. Тренды изменения нормативных составов гранитов Акчатауского массива

а – граниты первого (*1*) и второго (*2*) главных интрузивов, фация ядра; *б* – граниты второго главного интрузива (*2*), второго дополнительного (*3*) и жильных образований первой (*4*) и второй (*5*) генераций этого же интрузива

Мы рассмотрели с помощью метода трендов составы верхнепалеозойских гранитов Токрауского синклинория и его обрамления (Центральный Казахстан). Эти граниты близки по возрасту, геолого-тектоническому положению, глубинности формирования, но существенно отличаются по минеральному составу. Они достаточно хорошо изучены и охарактеризованы химически и петрографически [13, 20]. Были рассчитаны нормативные составы гранитов главных интрузивных, дополнительных и жильных фаз из наиболее дифференцированных многофазовых массивов биотитовых, лейкократовых и аляскитовых гранитов (в общей сложности 71 анализ из 12 массивов). Детальное описание этих пересчетов, некоторых особенностей массивов и изложение всех данных приведено в [8]. Здесь приведем лишь основные выводы из этой работы.

Наиболее характерны для данных гранитов "кварцевый и альбитовый" тренды, т.е. смещение состава последующих дифференциатов на диаграмме *Q–Or–Ab* в сторону *Q* или *Ab*.

Кварцевый тренд присутствует у всех гранитных интрузивов (кроме Кента). У лейкократовых разностей этот тренд связывает составы гранитов только главных интрузивных фаз, тогда как для гранитов других типов, как правило, "в створе" кварцевого тренда лежат также составы дополнительных и жильных гранитов разных фаз.

Альбитовый тренд наблюдается у лейкократовых гранитов в пределах одной фазы (интрузивные–дополнительные–жильные граниты). В целом он не типичен для аляскитовых гранитов и совершенно отсутствует у биотитовых гранитов. На рис. 6 приведены тренды гранитов Акчатауского массива.

Если тренды интерпретировать как результат главным образом изменения флюидного режима (приходится делать именно так, ибо если связывать, например, кварцевый тренд с понижением P_{H_2O}, то придется полагать, что эволюция расплавов при становлении интрузива идет в сторону повышения (!?) температуры min), то следует признать, что кварцевый тренд является следствием повышения щелочности флюида, а альбитовый – его кислотности. Наиболее вероятным представляется, что кварцевый тренд обусловлен последовательным обогащением остаточных флюидов щелочами, чему соответствует известное превышение содержания щелочей в излившихся породах над щелочами в их глубинных аналогах. Альбитовый тренд, видимо, связан с накоплением на каком-то этапе кислотных компонентов (HF, HCl, H_2O). Это подтверждается корреляцией альбитового тренда с увеличением в соответствующей серии гранитов содержания F, тогда как для гранитов, образующих кварцевый тренд, такая корреляция отсутствует. Интересно отметить, что именно с многофазностью, дифференцированностью интрузивов и наличием при этом альбитового тренда связана рудоносность массива Акчатау.

УСЛОВИЯ ФОРМИРОВАНИЯ МАГМАТОГЕННОГО ФЛЮИДА И КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ В НЕМ РУДНОГО ВЕЩЕСТВА

Предел насыщения гранитного расплава рудным компонентом и подвижность рудных компонентов в магматическом расплаве

Чтобы использовать экспериментальные данные по величинам коэффициентов разделения различных элементов между флюидом и расплавом для определения концентрации рудного элемента во флюиде (рудоносности флюида), надо знать содержание этого компонента в магматическом расплаве. В общем случае интересно рассмотреть расплав с кларковым содержанием рудного компонента, но представляется возможной и определенная специализация магмы по тому или иному компоненту. И тогда становится важным знание возможного предельного насыщения эвтектического гранитного расплава рудным элементом (окислом). Для оценки динамики насыщения рудным компонентом, например, глубинного флюида, проходящего через расплав в виде самостоятельной фазы, надо иметь значения коэффициентов диффузии рудных элементов в расплаве. Эти исследования и были проведены с помощью диффузионной методики [26].

Были определены коэффициенты диффузии ряда рудных элементов, в частности W^{6+}, Mo^{4+}, Ti^{4+}, Sn^{4+}, Fe^{3+}, Cu^{+}, в модельном водно-альбитовом расплаве при $P_{общ}$ = 0,5 кбар, $X_{H_2O} \simeq 1{,}7 \pm 0{,}1$ мас.%, температуре 1000 и 1100° С. Все опыты проведены при фугитивности кислорода, соответствующей буферу Ni–NiO. Результаты приведены в табл. 3. Многовалентные катионы, вводимые в расплав в форме окислов,

Таблица 3

Значения коэффициентов диффузии рудных компонентов в водно-альбитовом расплаве при $P_{общ}$ = 0,5 кбар (X_{H_2O} = 1,7 ± 0,1 мас. %)

Диффундирующий элемент	Минерал-источник	Коэффициент диффузии, см²/с		Энергия активации, ккал/моль
		1000° С	1100° С	
W^{6+}	$CaWO_4$	$5{,}3 \cdot 10^{-11}$	$1{,}8 \cdot 10^{-10}$	43
Mo^{4+}	MoS_2	$2{,}5 \cdot 10^{-10}$	$3{,}6 \cdot 10^{-9}$	92
Ti^{4+}	$CaTiSiO_5$	$1{,}4 \cdot 10^{-10}$	$8{,}0 \cdot 10^{-10}$	60
Fe^{3+}	Fe_3O_4	$2{,}2 \cdot 10^{-10}$	$5{,}3 \cdot 10^{-10}$	31
Sn^{4+}	SnO_2	$4{,}4 \cdot 10^{-9}$	$1{,}3 \cdot 10^{-8}$	38
Cu^{1+}	Cu_2O	$6{,}1 \cdot 10^{-8}$	–	–
SiO_2*	SiO_2	$8{,}71 \cdot 10^{-11}$	$2{,}7 \cdot 10^{-10}$	40
CaO*	$CaSiO_3$	$1{,}35 \cdot 10^{-8}$	$2{,}03 \cdot 10^{-8}$	14
H_2O*	H_2O	$9{,}14 \cdot 10^{-7}$	$1{,}6 \cdot 10^{-6}$	19

*Приводятся для сравнения.

Таблица 4

Коэффициенты диффузии некоторых рудных элементов в водно-альбитовом расплаве при P = 0,5 кбар и T = 1000° С, оцененные по зависимости $\lg D_i = f(Z/R)$

Диффундирующие элементы	D, см²/с	Диффундирующие элементы	D, см²/с
Be^{2+}	$1{,}2 \cdot 10^{-10}$	U^{3+}	$1{,}8 \cdot 10^{-9}$
Ag^{+}	$1{,}6 \cdot 10^{-7}$	U^{4+}	$2{,}0 \cdot 10^{-10}$
Au^{+}	$2{,}3 \cdot 10^{-7}$		

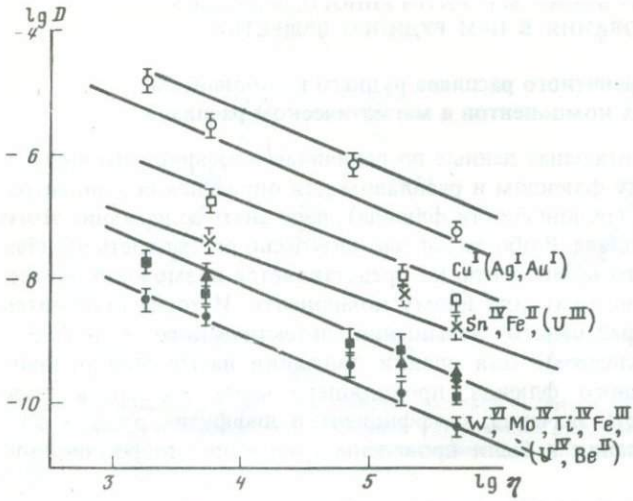


Рис. 7

Рис. 7. Зависимость коэффициентов диффузии рудных компонентов в альбитовом расплаве от его вязкости при $T = 1000°$ С. В скобках – прогнозные значения

Рис. 8. Зависимость коэффициента диффузии рудных элементов от потенциала Картли Z/R при 1000° С
1 – 4 кбар; *2* – 2 кбар; *3* – 0,5 кбар

Рис. 9. Определение предельной растворимости WO_3 и ZnO при условиях становления интрузива (T =750° С, P_{H_2O} = 1 кбар H_2O)

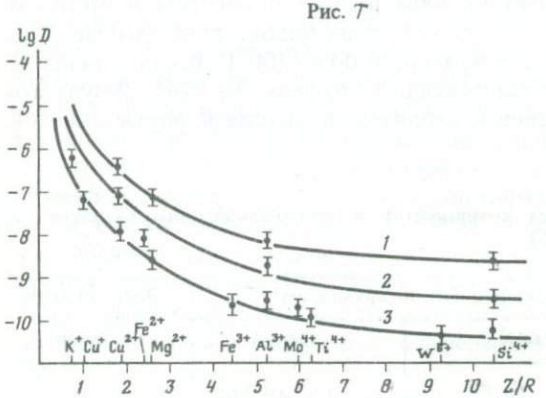


Рис. 8

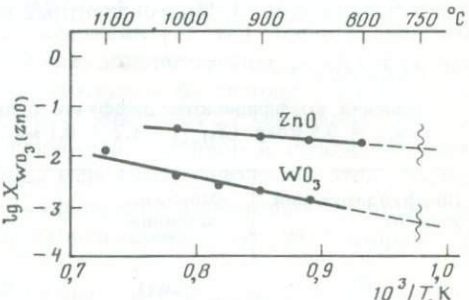


Рис. 9

характеризуются значениями D, близкими к SiO_2 и Al_2O_3 (сеткообразователям), а одновалентная медь — к катионам-модификаторам.

Обобщение данных по диффузии различных компонентов позволило экстраполировать зависимости $\lg D - \lg \eta$ в широком интервале температуры, давления и состава магматических расплавов (рис. 7).

Кроме того, удается оценить значения коэффициентов диффузии различных компонентов в расплаве, не прибегая к экспериментам, а используя установленную нами зависимость $\lg D$ в расплаве (при T и P_{H_2O} = const) от потенциала Картли катиона Z/R, которая показана на рис. 8. Так, без проведения дополнительных экспериментов были оценены значения D различных рудных компонентов в расплаве, представленные в табл. 4. Зная зависимость $\lg D - \lg \eta$ (см. рис. 7) и учитывая, что в условиях становления гранитных интрузивов ($P_{H_2O} \simeq 0{,}3$–2 кбар, $T \simeq 950$–700° С, $X_{H_2O} \simeq 2{,}1$–5,2 мас.%) логарифм вязкости колеблется примерно от 4,5 до 6, получаем необходимые оценки подвижности катионов рудных элементов в гранитоидном расплаве (аналогично можно проделать расчет и для более основных магм).

Определение предельной растворимости WO_3 и ZnO в гранитном расплаве было проведено при $P_{общ} = P_{H_2O} = 1$ кбар. С помощью той же диффузионной методики оценены пределы растворимости вольфрама и цинка (при растворении в качестве контактных минералов были взяты вольфрамит (Fe, Mn) WO_4 и веллиомит Zn_2SiO_4) в гранитном расплаве при различных температурах. Результаты представлены в табл. 5, а на рис. 9

Таблица 5

Предельные концентрации (в мас. %) WO_3 и ZnO в расплаве гранита Акчатау при P_{H_2O} =1 кбар

T, °C	1100	1000	950	900	850	800	$T_{эвт} \approx$ $\approx$ 750–770° C
WO_3	4,36	1,46	1,03	0,82	0,52	–	0,15
ZnO	–	4,65	–	3,06	2,76	2,44	2,20

показаны зависимости концентраций окислов в расплаве от обратной температуры. Полагая, что соответствующие точки лежат на линии ликвидуса вольфрамита или веллиомита, в указанных координатах мы должны были бы получить линейную зависимость lg X от $1/T$, которую можно экстраполировать к температурам формирования гранитного расплава. При расчете мольной доли окисла рудного компонента молекулярный вес гранита принимался как вес 1 моль суммы окислов и составил $\simeq 65$ г/моль. Экстраполяция (см. рис. 9) дает в пересчете на мас. % окислов значения ZnO $\simeq 2{,}0$, $WO_3 \simeq 0{,}15$. Эти цифры характеризуют максимально возможные даже в "специализированном" гранитном расплаве концентрации окислов рудных элементов. Судя по литературным данным, в форме сульфидов в гранитном расплаве эти элементы могут присутствовать в еще меньших количествах.

Распределение W и Mo между расплавом и флюидами разного состава

В настоящее время установлена несомненная генетическая связь гидротермальных месторождений W и Mo с гранитными интрузиями. Поэтому представляется важной проблема изучения состава растворов магматической стадии, возможного содержания в них рудных компонентов, в частности выявления тех растворов, которые способны экстрагировать рудные элементы из магмы.

На основании изучения газово-жидких включений в первичных кварце и флюорите принято считать, что хлор является основной анионной составляющей частью рудообразующих флюидов. Вольфрам-молибденовое оруденение связано с хлоридно-натриевыми растворами. Достаточно полный обзор литературных данных по изучению состава флюида, равновесного с расплавом, приводится в работе [12]. Эти результаты, дополненные затем в [32], показали, что целесообразно провести эксперимент с определением возможно большего числа компонентов во флюиде, с фиксацией общей флюидной нагрузки, с флюидами разного состава (от щелочных до кислых), а кроме того, с флюидами, которые имеют высокие концентрации солей. В последнее время активно обсуждается проблема гетерогенности водно-солевого флюида в связи с неоднократно отмечаемым присутствием в минералах высококонцентрированных водно-солевых включений. Интересно также было провести опыты и с фторидным раствором, так как участие фтора в системе, безусловно, подтверждается формированием топаза в грейзенах и другими наблюдениями.

Таким образом, в задачи этого раздела входили: изучение взаимодействия флюидов разного состава с гранитным расплавом; определение коэффициентов экстракции и коэффициентов разделения между флюидом и расплавом W, Mo и петрогенных компонентов.

Мы проводили опыты с акчатауским гранитом, так как с ним связано типичное W–Mo грейзеновое месторождение. Использовавшиеся до сих пор методы определения состава флюида не давали возможности провести полный анализ на все интересующие компоненты. Применяемая нами методика предусматривает определение состава флюидной нагрузки (сухого остатка) и позволяет проводить полный количественный анализ на все основные петрогенные и введенные рудные элементы. Она подробно описана в работе [19]. Суть ее кратко заключается в следующем. Предварительно наплав-

ленное исходное сухое стекло гранита тонко измельчали и в порошок стекла вводили в нужном количестве растворы соответствующих солей ($(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$ и $(NH_4)_2W_4O_{13} \cdot 18H_2O$), смесь высушивали и плавили. При нагреве соли разлагались, происходило удаление воды и NH_3, а в расплаве оставались MoO_2 и WO_3. Гомогенность обогащенного до 0,5 мас.% рудными компонентами стекла проверяли на микрозонде. Полученное стекло снова перетирали и использовали для опытов по экстракции. Соотношение флюид : расплав, как правило, составляло 3 : 1 (250 мг флюида и 70–90 мг стекла). Благодаря проницаемости H_2 через Pt, по-видимому, в ампуле устанавливается P_{H_2}, соответствующее буферу Ni–NiO (за счет взаимодействия H_2O со стенками реактора). После опыта флюид собирали в платиновый тигель, тщательно смывали водой ампулы и образец гранита, туда же собирая жидкость. Собранный препарат выпаривали, а сухой остаток сплавляли с метаборатом лития ($LiBO_2$) в отношении 1 : 3 до образования гомогенного стекла. Полученное стекло анализировали методом локального рентгеноспектрального анализа на петрогенные и рудные элементы. Разработанная методика дала возможность впервые провести полный химический анализ растворенного во флюиде вещества, а выбор флюидов широкого диапазона составов позволил проследить зависимость коэффициентов экстракции ($K_э$) и распределения ($K_р$) ($K_э = C_i^{сух.фл}/C_i^{сух.L}$; $K_р = C_i^{фл}/C_i^L$, где $C_i^{сух.фл}$, $C_i^{фл}$, – концентрация компонента в сухом остатке и во флюиде, C_i^L, $C_i^{сух.L}$ – концентрация компонента в водосодержащем или безводном расплаве) различных элементов (рудных и петрогенных) от состава флюида. Длительность опытов была постоянной – 24 ч.

Результаты опытов недостаточно стабильны. Это связано с трудностями сбора и анализа малых количеств вещества. Во всех случаях, где было проведено по нескольку опытов, концентрации компонентов для подсчета $K_э$ и $K_р$ усреднялись. Вероятную ошибку единичного измерения и расчета этих величин мы оцениваем примерно в ± 100%. Естественно, что в силу кратковременности опытов материал не приходил к равновесию, но некоторое приближение к нему обеспечивалось тем, что в закаленном силикатном стекле анализировался с помощью зонда приповерхностный, контактирующий с флюидом слой, наиболее близкий к равновесному. Благодаря анализу флюида практически на все компоненты представилась возможность расчета не только $K_р$, но и $K_э$. Интерес к последней величине вызван тем, что именно коэффициент экстракции характеризует относительное концентрирование элемента во флюиде или расплаве, так как учитывает поведение и всех прочих элементов (коэффициент разделения элемента подобной характеристики не дает). В связи с этим целесообразно представить $K_э$ и $K_р$ вольфрама и молибдена (табл. 6).

Из полученных данных видно, что минимальной экстрагирующей способностью в отношении W и Mo обладает чистая вода ($K_р \simeq 2 \cdot 10^{-4}$); флюиды, содержащие кислоты, щелочи или солевую нагрузку, экстрагируют рудные элементы существенно сильнее. Четко отмечается повышенная экстракция W и Mo щелочными растворами (0,5 н. NaOH), что, возможно, связано с образованием вольфраматов и молибдатов щелочных металлов. Растворы HCl и NaCl по способности экстрагировать WO_3 оказываются близкими ($K_р \simeq 0{,}02$). Для MoO_2 намечается минимум экстракции в нейтральных растворах, а в кислом флюиде $K_р \simeq 0{,}031$. Фтористоводородные флюиды менее активно экстрагируют W и Mo, чем солянокислые той же концентрации. Сравнение раствора 1 н. NaCl + + 0,1 н. HCl с аналогичными K-содержащими показало несколько более высокую способность к экстракции Mo и W натриевых растворов. Следует отметить, что, как правило, концентрация во флюиде Mo (в изученных нами растворах) выше, чем W. Это качественно согласуется с соотношением рассматриваемых элементов в месторождениях грейзенового типа. Коэффициент экстракции WO_3 в зависимости от концентрации во флюидной фазе NaCl обнаруживает максимум в области 15–30 мас. % NaCl (рис. 10). В отношении MoO_2 такого экстремума не наблюдается. Однако результаты опытов с концентрированными растворами NaCl имеют предварительный характер, требуют повторения; кроме того, при проведении подобных опытов, видимо, целесообразно

Таблица 6

Коэффициенты экстракции и разделения W и Mo между флюидом и расплавом при 1 кбар

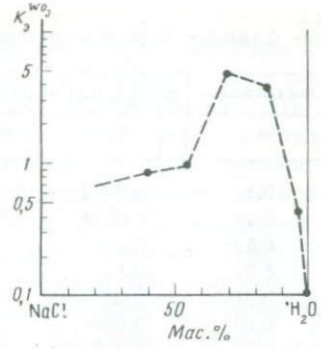
Состав исходного флюида	T, °C	Коэффициент экстракции		Коэффициент разделения	
		Mo	W	Mo	W
H_2O	750	0,1	0,1	0,0002	0,00025
0,5 н. HF	750	0,89	0,29	0,0076	0,0021
0,5 н. HCl	750	3,55	0,53	0,047	0,0057
0,5 н. NaOH	750	10,1	8,02	0,16	0,22
0,1 н. HCl + 1 н. KCl	750	0,34	0,31	0,027	0,022
0,1 н. HCl + 1 н. NaCl	750	1,26	0,29	0,086	0,04
0,5 н. NaCl (2,5 мас. %)	750	0,52	0,43	0,022	0,046
2,85 н. NaCl (15 мас. %)	750	0,19	3,9	0,035	0,72
6,3 н. NaCl (30 мас. %)	750	0,35	4,8	0,13	1,76
10 н. NaCl (45 мас.%)	750	0,12	0,96	0,066	0,53
14 н. NaCl (60 мас. %)	750	0,084	0,85	0,061	0,62
0,5 н. HCl	900	0,98	0,48	0,019	0,0077
0,5 н. NaOH	900	1,01	2,36	0,01	0,025
0,5 н. NaCl (2,5 мас.%)	900	0,55	1,27	0,023	0,055

учесть возможную двухфазность флюида и определить раздельно концентрацию Mo в газообразной и жидкоподобной фазе, богатой NaCl. В целом данные табл. 6 показывают, что в результате диспропорционирования компонентов расплава при их растворении во флюиде W способен экстрагироваться ($K_э > 1$) щелочными и высококонцентрированными солевыми растворами при умеренных давлениях (~1 кбар) и, по-видимому, различными растворами при высоких давлениях (5 кбар), а Mo – щелочными и кислыми растворами.

В работе [12] на обширном материале разнообразных экспериментов намечена корреляция между свободной энергией образования окисла из элементов (ΔG_f^0) при 25° С и K_p. Проведенные нами работы, где для каждого опыта определены концентрации всех петрогенных компонентов во флюиде, являются удобным материалом для проверки этой корреляции. Действительно, на рис. 11 видно, что такая корреляция, в частности для коэффициентов разделения между гранитным расплавом и раствором 0,5 н. HCl, имеет место и она может быть использована для прогнозных ориентировочных расчетов.

Прикидочные расчеты выносимых флюидом W и Mo, подобные тем, которые сделаны в работах [11, 17], показывают, что массив объемом 1000 км^3, сформированный из магмы, содержащей ~3 мас.% H_2O и $1{,}3 \cdot 10^{-4}$ мас.% MoO_2 (как в [17]), даст флюид, выносящий 5–10 тыс. т Mo при $K_p^{Mo} = 0{,}05–0{,}1$. Если содержания MoO_2 или WO_3 в магме были более высокими, например, вследствие выплавления ее из субстрата, обогащенного этими компонентами (содержание WO_3 достигает $1{,}5 \cdot 10^{-1}$ мас.%), то из такого сравнительно небольшого массива может быть извлечено количество W и Mo, которое даже с учетом значительного рассеяния этих элементов может образовать крупное месторождение (порядка 100000 т). Это тем более вероятно, что использованные значения K_p^W и K_p^{Mo}, полученные в опытах по нашей методике, занижены, так как определяемый компонент переходит из расплава во флюид, не достигая равновесия в силу диффузионного контроля процесса.

Заниженность полученных нами значений K_p подтверждается и данными работы [41], авторы которой использовали разные методы проведения опытов (рудный компонент шел из расплава во флюид или из флюида в расплав) при одной и той же аналитической процедуре. Диффузионный контроль процесса ведет к тому, что равновесие не достигается и определяемое значение K_p для опыта "из флюида в расплав" оказывается завышенным, а "из расплава во флюид" – заниженным (соответственно в опытах



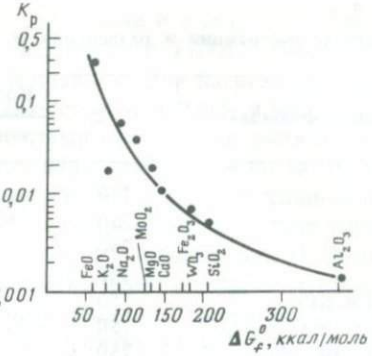


Рис. 10. Влияние концентрации NaCl во флюиде на экстракцию WO_3 из гранитного расплава (T = = 750° C, $P_{общ}$ = 1 кбар)

Рис. 11. Зависимость коэффициентов разделения различных окислов между флюидом (0,5н. HCl) и расплавом от свободной энергии образования окисла при 750° C и 1 кбар

[42] K_p^W = 2,8 и 0,23 (!) для опытов при 800° C, 1 кбар, раствор 2 *m* NaCl, длительность 10–13 дней). И хотя мы использовали, как уже говорилось, анализы поверхности стекла, тем не менее результаты следует считать несколько заниженными.

Выявленная в опытах высокая экстрагирующая способность щелочных растворов, по-видимому, не реализуется в природных условиях. Судя по характеру включений в магматическом кварце [14], а также по наблюдаемому околорудному метасоматозу [2], флюид на W Mo месторождениях грейзенового типа имел кислотный характер и содержал значительное количество солей. Такие флюиды способны выносить существенно бóльшие количества W и Mo, чем нейтральные и водные (см. табл. 9). Таким образом, для того чтобы образовалось месторождение W и Mo, необходима либо "специализированная" магма, что маловероятно (для массива Акчатау, например, не характерно повышенное содержание этих компонентов), либо специализированные флюиды, образующиеся в результате определенной дифференциации вещества на магматическом этапе. Последнее хотя и не совсем понятно, но более правдоподобно, если учесть приведенные ранее данные о специфическом альбитовом тренде, характерном для гранитов II фазы этого массива, в которых находятся в основном рудные тела.

Распределение Pb и Zn в системе гранитный расплав–флюид

Это исследование выполнялось по аналогичной методике. В гранитный расплав было введено 0,5 мас.% PbO и ZnO, экстракция разными флюидами велась при 750° C и 1 кбар, длительность – 7 сут. Детально результаты изложены в [24], там же приведен обзор имеющихся в литературе данных. В табл. 7 представлены лишь основные результаты этих исследований. Здесь отражен широкий спектр составов исходных растворов, практически охватывающий весь диапазон кислотности–щелочности флюидов в природе. Экстракция Zn и Pb рядом флюидов изучалась впервые (растворы HCl и сложного HCl + NaCl состава). В связи с тем, что Pb и Zn извлекаются из расплава более энергично, чем Mo и W, средняя относительная ошибка в определении концентраций $C_i^{сух.фл}$ и C_i^L, вычисленная как частное от деления среднеарифметического отклонения на среднеарифметическое значение в параллельных опытах, оценивается в $\simeq$ 40%.

Установлено, что Pb и Zn хорошо извлекаются из расплава растворами HCl (0,5 н.): K_p^{Pb} = 3,6; K_p^{Zn} = 2,2. При уменьшении концентрации HCl до 0,1 н. K_p металлов уменьшаются на порядок – до 0,3. В растворах HF, NaOH и в чистой воде K_p на 2–3 порядка

Таблица 7

Коэффициенты экстракции и разделения PbO и ZnO между флюидом и расплавом при 750° С и $P_{общ}$ = 1 кбар

Состав исходного флюида	Коэффициент экстракции		Коэффициент разделения		Состав исходного флюида	Коэффициент экстракции		Коэффициент разделения	
	PbO	ZnO	PbO	ZnO		PbO	ZnO	PbO	ZnO
H_2O	1,6	6	0,007	0,02	0,5 н. NaOH	8	3	0,06	0,02
0,1 н. HCl	25	> 28	0,3	> 0,3	0,1 н. HCl +	> 140	> 115	> 10	> 8
0, 5 н. HCl	140	85	3, 6	2, 2	+ 1 н. NaCl				
0,1 н. HF	1,8	6	0,009	0,03	0,1 н. NaCl +	> 60	21	> 3,5	1,3
0,5 н. HF	1,4	10	0,01	0,08	+ 1 н. NaCl				
0,5 н. NaCl	> 68	31	> 2,8	1,3	0,5 н. NaOH +	1,9	0,9	0,13	0,06
1,0 н. NaCl	> 82	> 33	> 5,4	> 2,2	+ 1 н. NaCl				
0,1 н. NaOH	3,6	0,7	0,015	0,003					

Таблица 8

Коэффициенты разделения Cl между флюидом и расплавом (по данным различных авторов и наших опытов)

Коэффициент разделения	Состав и концентрация раствора	Состав исходной породы	Параметры экспериментов	Литературный источник
30	1 *M* (NaCl + KCl + $CaCl_2$ + $ZnCl_2$)	Синтетический гранит	835° С, 2 кбар, 168 ч	[38]
30–40	1–4 *M* NaCl	Природный гранит	800° С, 2 кбар	[18]
~100–200	1 *M* (NaCl + KCl + HCl)	Смесь *Q* + *Ab* + *Or*	800° С, 3–7 кбар	[44]
~15	1 *M* (NaCl + KCl + HCl)	То же	800° С, 0,6 кбар	[44]
2,5*	0,5 н. HCl	Природный гранит	750° С, 1 кбар	[24]
10,2	0,5 н. NaCl	То же	То же	[24]
32	1 н. NaCl	"	"	[24]
9,1*	0,1 н. HCl + 1 н. NaCl	"	"	[24]
17,3	0,5 н. NaOH + 1 н. NaCl	"	"	[24]

*Результаты явно занижены: в опытах с чистой HCl имеет место частичное улетучивание HCl, не провзаимодействовавшей с расплавом (не образовавшей соли) при упаривании флюида на этапе получения сухого остатка для анализа.

меньше, чем в 0,5 н. HCl. Добавление к этим растворам NaCl существенно увеличивает степень экстракции. Максимальные значения K_p получены для подкисленных растворов NaCl, например в 0,1 н. HCl + 1н. NaCl $K_p^{Pb} > 10$, а $K_p^{Zn} > 8$. При изменении состава раствора меняется относительная степень экстракции этих металлов. Растворы HCl и NaCl экстрагируют Pb в 1,5–2,5 раза лучше, чем Zn, а растворы NaOH – в 3–5 раз лучше. В то же время в HF и H_2O K_p^{Zn} в 4–7 раз больше, чем Pb. После опытов с помощью универсальной индикаторной бумаги измеряли pH закалочных растворов. При этом установлено их подкисление в ходе эксперимента, которое объясняется преобладанием разделения Cl в пользу раствора над разделением Na и других компонентов (K_p^{Cl} на 2 порядка больше). Так, для закалочного раствора NaCl pH = 1,5–2,0 при исходном pH = 4,5. На рис. 12 показана зависимость K_p^{Pb} и K_p^{Zn} от состава и концентрации растворов HCl и NaCl. Можно предположить, что эти металлы концентрируются во флюиде в связанной хлоридной форме, причем $C_{Pb}^{фл}$ и $C_{Zn}^{фл}$ пропорциональна $C_{Cl}^{фл}$.

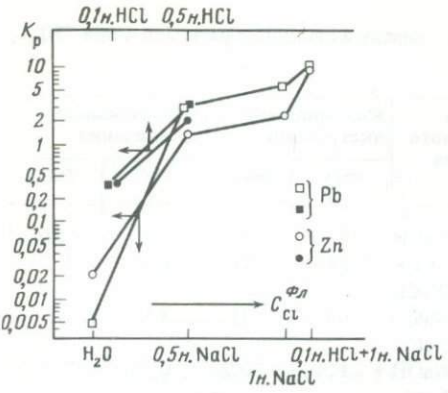


Рис. 12. Зависимость коэффициентов разделения свинца и цинка между флюидом (*фл*) и расплавом от состава исходного раствора

По распределению хлора в системе мы получили данные, совпадающие с литературными [18, 38, 44]. Величина K_p^{Cl} в растворах NaCl очень велика – 10–30 (табл. 8). Мы получили интересные данные о том, что растворы, первоначально не содержащие Cl и S (NaOH и чистая H_2O), могут весьма существенно обогащаться ими (до 3,3 мас.% Cl и 1,1 мас.% S в сухом остатке флюида). Это происходит за счет кларковых содержаний Cl и S (первые сотые доли процента в природном граните) и очень больших коэффициентов разделения этих элементов в пользу флюида.

В результате расчетов количества рудного вещества, выносимого флюидом, проведенных с использованием экспериментально полученных данных о коэффициентах разделения, подтверждена возможность формирования рудоносного (транспортирующего Pb и Zn) флюида за счет механизма экстракции рудных элементов из гранитного расплава кислыми и хлоридными флюидами. При этом содержание Pb и Zn во флюиде (при концентрации хлоридов до 1,1 н.) возрастает с ростом содержания Cl. Степень экстракции флюидом Zn и Pb из магмы с кларковым их содержанием вполне достаточна для образования рудных скоплений, соизмеримых по масштабам с месторождениями Zn и Pb. При этом может выноситься около 1/3 от начального содержания металлов в магме.

Зависимость кислотной агрессивности магматогенных флюидов от температуры

Постмагматические процессы, как правило, сопровождаются кислотным выщелачиванием боковых пород. Выщелачивание обусловлено двумя группами факторов. С одной стороны, кристаллизация магмы приводит к выделению из нее летучих компонентов, среди которых, помимо воды, преобладают кислотные компоненты, такие, как HCl, HF, CO_2, H_2S, SO_2 и др. Они дают флюид, способный производить кислотное выщелачивание боковых пород (восходящая волна кислотных компонентов). С другой стороны, большое значение имеет зависимость кислотной агрессивности каждой порции флюидов от температуры. Геологические данные приводят к представлению о том, что уже в магматическую стадию, а затем при высоко- и среднетемпературных постмагматических процессах понижение температуры магматогенных флюидов вызывает повышение их кислотной агрессивности, т.е. способности производить дебазификацию как магмы ("метамагматизм"), так и пород.

Показательным примером метамагматизма является образование аплитовых и ортопегматитовых разностей пород, которые могут быть совершенно лишены фемических минералов, неизбежных при эвтектической кристаллизации в закрытой системе. Гранитизация, т.е. замещение пород магмой под воздействием потока трансмагматических флюидов глубинного подкорового происхождения, тоже сопровождается дебазификацией более основных боковых пород. Наиболее интенсивное кислотное выщелачивание связано с волной кислотных компонентов, выделяющихся из кристаллизующейся магмы. Однако это выщелачивание проявляется не на месте выделения кислотных компонентов из кристаллизующейся магмы, а при вступлении флюида в более охлажденные зоны. В самой магматической породе имеют место лишь слабые процессы дебазификации. Это, например, образование мирмекитовых каемок замещения калиевого полевого шпата олигоклазом с кварцем или его полная альбитизация (калий замещает-

Таблица 9

Коэффициенты экстракции основных петрогенных компонентов при 750 и 900°С и 1 кбар между флюидом и расплавом

Состав флюида	T, °С	Коэффициент экстракции окисла							Продолжительность опыта, аналитик
		SiO_2	Al_2O_3	Na_2O	K_2O	CaO	MgO	FeO	
H_2O	750	1,2	< 0,05*	1	0,2	0,6	–	0,2	7 сут, В.Ю. Чевычелов
0,5 н. HCl	750	0,4	0,25	5,4	2,1	1,3	–	25	То же 1 сут,
0,5 н. HCl	750	0,51	0,14	5,81	1,87	1,33	4,1	29,8	Т.П. Салова
0,5 н. HCl	900	0,50	0,26	5,14	1,7	1,36	1,4	14,8	То же
0,5 н. NaCl	750	0,3	< 0,05*	Н**	3	0,7	–	3,8	7 сут, В.Ю. Чевычелов
0,5 н. NaCl	750	0,2	< 0,05*	Н**	1,86	0,93	–	1,12	1 сут, Т.П. Салова
0,5 н. NaCl	900	0,13	< 0,05*	Н**	0,62	0,74	–	0,26	То же

* В сухом остатке флюида концентрация ниже предела обнаружения.

**Н – значения не приведены, так как плохо воспроизводятся (вероятно, в связи с ограниченной растворимостью NaCl в борате лития при приготовлении препарата для анализа).

ся менее щелочным натрием), частичное замещение роговой обманки и пироксена биотитом и др. Более интенсивное кислотное выщелачивание типа грейзенизации, окварцевания, березитизации проявляется только в приконтактовых, менее прогретых зонах с большим температурным градиентом. Все это свидетельствует о том, что понижение температуры вызывает повышение кислотной агрессивности каждой данной порции флюида. Эти геологические наблюдения и другие материалы, изложенные в статье Д.С. Коржинского о метамагматизме [3], потребовали экспериментального изучения взаимодействия магматического (гранитного) расплава с флюидом. Преследовались следующие цели: 1) проверить наличие и масштабы температурного фактора в проявлении кислотной агрессивности флюида на простейших моделях; 2) смоделировать непосредственно на гранитных расплавах эффект метамагматического выщелачивания. Значительная часть результатов была изложена в работе [4], где приведены материалы изучения модельной системы $0{,}8\ Na_2O \cdot 0{,}2\ K_2O \cdot 4\ SiO_2$ в присутствии флюида H_2O и 0,5 н. HCl в диапазоне 600–800°С при $P_{общ}$ = 1 кбар. Было показано нестехиометрическое растворение компонентов расплава и возрастание в растворе соотношения R_2O/SiO_2 по мере охлаждения системы. В отношении гранитного расплава мы в то время вынуждены были ограничиться только изучением изменения его состава на границе с флюидом, которое указывало на вынос преимущественно слабых оснований FeO, CaO, MgO, в меньшей степени щелочей (только при низких температурах). Анализ флюидной фазы на петрогенные компоненты был в полной мере освоен несколько позже. Теперь мы в табл. 9 приводим такие данные, полученные разными экспериментаторами по одной и той же методике [24, 32], отличающиеся лишь продолжительностью опытов. Эти результаты достаточно хорошо сходятся между собой. В то же время отмечается существенное различие между $K_э^i$, полученными для разных флюидов, в особенности это касается $K_э^{FeO}$: в ряду H_2O–NaCl–HCl при 750° $K_э^{FeO}$ меняется соответственно 0,2–2–25.

Данные табл. 9 показывают, что при P = const и одинаковом составе исходного флюида понижение температуры с 900 до 750°С ведет к явному увеличению кислотной агрессивности флюида: $K_э$ окислов железа и магния увеличивается более чем в 2 раза при сохранении в пределах ошибки значений $K_э$ других компонентов. Следовательно, анализы флюидной нагрузки подтвердили выводы, сделанные ранее по анализам остаточных стекол.

Таким образом, эксперименты по дискретному моделированию влияния температуры на флюидно-магматическую гранитоидную систему показали, что метамагматическая дебазификация может быть ответственна за формирование лейкократовых разностей пород и за характер эволюции гранитоидов в определенных условиях.

Касаясь механизма дебазификации и выноса в первую очередь слабых оснований, а затем, при более "жестких" условиях (высокие T и P), и почти всех оснований, хочется отметить определенную общность явления, рассматриваемого здесь применительно к расплавам, с метасоматизмом стадии кислотного выщелачивания. По-видимому, в обоих случаях имеет место в принципе сходное взаимодействие флюида либо с минералами породы, либо с теми же химическими соединениями, но в форме взаимного раствора в расплавленном состоянии (здесь опять оказывается целесообразным рассмотрение расплава как смеси химических соединений, миналов).

ЛИТЕРАТУРА

1. *Белов Н.В.* Основной магматический процесс в свете кристаллохимии//Химия земной коры. М.: Изд-во АН СССР, 1962. Т. 1. С. 13–19.
2. *Зарайский Г.П., Шаповалов Ю.Б., Беляевская О.Н.* Экспериментальные исследования кислотного метасоматоза. М.: Наука, 1981. 218 с.
3. *Коржинский Д.С.* Метамагматические процессы//Изв. АН СССР. Сер. геол. 1973. № 12. С. 3–6.
4. *Коржинский Д.С., Эпельбаум М.Б., Сорокин В.И.* Зависимость кислотной агрессивности магматогенных флюидов от температуры//Изв. АН СССР. Сер. геол. 1983. № 6. С. 3–9.
5. *Кузнецов А.Д.* Влияние состава флюида на эвтектические соотношения в гранитной системе: Автореф. дис. ... канд. геол.-минерал. наук. М.: ИГЕМ АН СССР, 1982. 20 с.
6. *Кузнецов А.Д., Эпельбаум М.Б.* Экспериментальное изучение эффекта кислотно-основного взаимодействия в кислых расплавах. 2. Влияние кислотности равновесного флюида на смещение эвтектик $Q–Or$ и $Q–Or–Bi$//Очерки физико-химической петрологии. М.: Наука, 1978. Вып. 8. С. 62–75.
7. *Кузнецов А.Д., Эпельбаум М.Б.* Некоторые особенности термодинамического описания систем с вполне подвижными компонентами//Геохимия. 1981. С. 820–835.
8. *Кузнецов А.Д., Эпельбаум М.Б.* Эвтектические соотношения в открытых системах с вполне подвижными компонентами. М.: Наука, 1986. 110 с.
9. *Левинсон-Лессинг Ф.Ю.* Избранные труды. Успехи петрологии в России. М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1950. Т. 2. 322 с.
10. *Лисененков А.А., Васильев А.И.* Исследование взаимодействий по разрезам $CaAl_2O_4–SiO_2$ и $CaGe_2O_4–SiO_2$ методами физико-химического анализа//Физика и химия стекла. 1979. № 5. С. 537–545.
11. *Малинин С.Д., Хитаров Н.И.* О корреляционных отношениях в системе флюид–расплав в связи с распределением элементов между фазами//Докл. АН СССР. 1983. 270, № 2. С. 427–428.
12. *Малинин С.Д., Хитаров Н.И.* Рудные и петрогенные элементы в системе магматический расплав–флюид//Геохимия. 1984. № 2. С. 183–196.
13. *Негрей Е.В.* Петрология верхнепалеозойских гранитов Центрального Казахстана. М.: Наука, 1983. 168 с.
14. *Павлунь Н.П., Симкив Ж.А.* Эволюция химизма минералообразующих растворов при формировании редкометальных руд месторождения Акчатау (Центральный Казахстан)//Зап. Всесоюз. минерал. о-ва. 1982. Вып. 1. С. 67–74.
15. *Персиков Э.С.* Вязкость магматических расплавов. М.: Наука, 1984. 160 с.
16. *Рейф Ф.Г., Бажеев Е.Д.* Магматический процесс и вольфрамовое оруденение. Новосибирск: Наука, 1982. 158 с.
17. *Рябчиков И.Д., Рехарский В.И., Кудрин А.В.* Мобилизация Mo магматическими флюидами в ходе кристаллизации гранитных расплавов//Геохимия. 1981. № 8. С. 1243–1246.
18. *Рябчиков И.Д., Уолл В.Д., Бернем К.У.* Рановесия рудоносных флюидов с кислыми изверженными породами//Геология руд. месторождений. 1974. 16, № 3. С. 15–26.
19. *Салова Т.П., Эпельбаум М.Б., Тихомирова В.И.* и др. Методика анализа микроколичеств петрогенного вещества из флюидного раствора//Очерки физико-химической петрологии. М.: Наука, 1983. Вып. 11. С. 161–165.
20. *Серых В.И., Габов Ю.А., Новичкова А.П.* и др. Минеральный и химический состав ультракислых гранитоидов Центрального Казахстана. Алма-Ата: Наука, 1976. 194 с.
21. *Файф У., Прайс Н., Томпсон А.* Флюиды в земной коре. М.: Мир, 1981. 436 с.
22. Флюиды в магматических процессах. М.: Наука, 1982. 298 с.
23. *Фромберг Э.Д.* О природе ультракалиевых липаритов//Докл. АН СССР. 1980. 253, № 3. С. 684–687.

24. *Чевычелов В.Ю., Эпельбаум М.Б.* Распределение Pb, Zn и петрогенных компонентов в системе гранитный расплав–флюид//Очерки физико-химической петрологии. М.: Наука, 1985. Вып. 13. С. 120–136.
25. *Чехмир А.С.* Экспериментальное изучение диффузионных процессов в магматических расплавах: Автореф. дис. канд. ... хим. наук. М.: ГЕОХИ АН СССР, 1984. 16 с.
26. *Чехмир А.С., Эпельбаум М.Б., Кузнецов А.Д.* Диффузионная методика изучения ликвидусных отношений в гидротермальных условиях//Проблемы эксперимента в твердофазовой и гидротермальной аппаратуре высокого давления. М.: Наука, 1982. С. 203–206.
27. *Шахматкин Б.А., Шульц М.М.* Термодинамические свойства стеклообразующих расплавов системы $Na_2O–SiO_2$ в интервале температур 800–1200°С//Физика и химия стекла. 1980. № 2. С. 129–135.
28. *Эпельбаум М.Б.* Силикатные расплавы с летучими компонентами. М.: Наука, 1980. 256 с.
29. *Эпельбаум М.Б.* О проблеме выбора миналов в силикатных расплавах//Очерки физико-химической петрологии. М.: Наука, 1983. Вып. 11. С. 214–219.
30. *Эпельбаум М.Б., Кузнецов А.Д.* О котектических отношениях в закрытой трехкомпонентной системе и эффекте кислотно-основного взаимодействия компонентов в расплавах//Геохимия. 1980. № 4. С. 513–519.
31. *Эпельбаум М.Б., Кузнецов А.Д.* Эвтектика по химическому потенциалу вполне подвижного компонента//Докл. АН СССР. 1980. **254**, № 1. С. 200–204.
32. *Эпельбаум М.Б., Салова Т.П.* Распределение Mo и W между гранитным расплавом и флюидом// Очерки физико-химической петрологии. М.: Наука, 1985. Вып. 13. С. 137–152.
33. *Эпельбаум М.Б., Персиков Э.С., Жигун И.Г.* О соотношении различных форм воды в водно-альбитовом стекле//Очерки физико-химической петрологии. М.: Наука, 1984. Вып. 12. С. 72–78.
34. *Bottinga Y., Richet P.* Thermodynamics of liquid silicates, a preliminary report//Earth and Planet. Sci. Lett. 1978. **40**. P. 382–400.
35. *Burnham C.W.* Water and magmas: mixing model//Geochim. et cosmochim. acta. 1975. 39, N 8. P. 1077–1084.
36. *Burnham C.W., Davis N.F.* The role of H_2O in silicata melts: II. Thermodinamics and phase relations in the system $NaAlSi_3O_8–H_2O$ to 10 kilobars,700° to 1100°C//Amer. J. Sci., 1974. **274**. P. 902–940.
37. *Gaskell D.R.* The densities and structures of silicata melts//Advances in Physical Geochemistry. N.Y.: Springer, 1982. Vol. 2. P. 153–173.
38. *Holland H.D.* Granites, Solutions, and base Metal deposits//Econ. Geol. 1972. **67**, N 3. P. 281–301.
39. *Kennedy G.C., Wasserburg G.Y., Heard U.C., Newton R.C.* The upper three – phase region in the system $SiO_2–H_2O$//Amer. J. Sci. 1962. **260**, N 7. P. 501–521.
40. *Kushiro I.* Regularities in the shift of liquidus boundaries in silicate systems and their significance in magma genesis//Carnegie Inst. Wash. Yb. 1973. **72**. P. 497–502.
41. *Manning D., Henderson P.* The behaviour of tungsten in granitic melt – vapour systems//Contribs Mineral. and Petrol. 1984. **86**, N 3. P. 286–293.
42. *Platen H.* Kristallisation granitischer Schmelzen//Beitr. Mineral. und Petrol. 1965. **11**, N 4. S. 334–381.
43. *Sharma S.K., Virgo D., Myssen B.* Structure of Glasses and melts of $Na_2O \cdot X\ SiO_2$ (X = 1, 2, 3(composition from Raman spectroscopy//Carnegie Inst. Wash. Yb. 1978. **77**. P. 649–652.
44. *Shinohara H., Jiyama J., Matsua S.* Compartement du chloro dans le systeme magma granitique – eau//C. r. Acad. sci. Sér. 11. 1984. **298**, N 17. P. 741–743.
45. *Smith H.D., Mattox D.M.* Estimates of the melting rate of quartz//Glass Technol. 1982. **23**, N 6. P. 277–281.
46. *Stolper E.* Water in silicate glasses: an infrared spectroscopie study//Contribs Mineral. and Petrol. 1982. **81**, N 1. P. 1–17.
47. *Tuttle O.F., Bowen N.L.* Origin of granite in the light of experimental studies in the system $NaAlSi_3O_8–KAlSi_3O_8–SiO_2–H_2O$//Geol. Soc. Amer. Mem. 1958. **74**. P. 153.

УДК 552.11

Э.С. Персиков, П.Г. Бухтияров,
С.Ф. Польской, А.С. Чехмир

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ВОДОРОДА С МАГМАТИЧЕСКИМИ РАСПЛАВАМИ

Водород и его соединения являются важнейшими компонентами природных флюидных систем. Однако если роль окисленной формы водорода (H_2O) в процессах петрогенезиса и рудообразования экспериментально изучалась и изучается достаточно широко, то влияние восстановленных форм (CH_4 и др.) исследовано явно недостаточно. До начала наших работ [3, 31] проводились эксперименты только с буферными системами, регулирующими потенциал водорода при высоких P_{H_2O}. Трудности экспериментальных исследований под давлением водорода при высоких температурах связаны с его уникальной проникающей способностью [8].

В то же время, начиная с пионерских работ В.И. Вернадского (см., например, [5]), во многих исследованиях петрологов и геохимиков подчеркивается значительная роль водорода и других восстановленных флюидов в магматических процессах [4, 7, 17–19, 23, 26, 28, 29, 35, 37]. В этих работах приводятся и многочисленные геологические доказательства присутствия H_2 в магматитах и в составе газов современных вулканических извержений.

В наших первых экспериментах по изучению взаимодействия водорода с магматическими расплавами было показано чрезвычайно активное влияние водорода: исходно гомогенные базальтовые расплавы под давлением H_2 становились неоднородными. Сложный характер дифференциации наряду с ограниченностью первых экспериментальных данных не позволил раскрыть физико-химическую сущность обнаруженного явления [3]. В связи с этим в 1981–1984 гг. нами проводились комплексные экспериментальные исследования, которые включали: изучение механизма дифференциации магматических расплавов под давлением H_2, определение диффузионной подвижности и растворимости H_2 в расплавах разного состава, распределение рудных компонентов в системе расплав–кристалл–металлическая фаза при высоких давлениях водорода, влияние P_{H_2} на плавление породообразующих минералов.

В этой работе мы приведем краткий обзор полученных результатов и обсудим возможности оценки (на экспериментальной основе) роли водорода в процессах магматизма и рудообразования.

АППАРАТУРА И МЕТОДИКИ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Сложная аппаратурно-методическая проблема одновременного сочетания в эксперименте высоких температур (до 1500°С) и давлений (до 500 МПа) водорода была решена с помощью оригинального устройства, которое обеспечило возможность работы при указанных параметрах не только с водородом, но в сущности с любыми по составу флюидными системами. На рис. 1 приведена схема этого устройства, подробно рассмотренного в [31]. Оно состоит из высоко- и низкотемпературной частей. Высокотемпературная часть – это реактор *5*, в котором помещается исследуемый образец *6*, теплоизолятор *8*, а при необходимости и кислородный буфер. Последний устанавливается в тех случаях, когда нужно точно знать f_{O_2} в газовой смеси или когда недопустимо присутствие в водороде примесных концентраций H_2O, как, например, в экспериментах по изучению влияния P_{H_2} на плавление породообразующих минералов. В этом случае использовался кислородный буфер $Ta–Ta_2O_5$.

Реактор *5* размещается внутри трехсекционного нагревателя высокого давления [30] таким образом, чтобы ампула с исследуемым веществом *6* находилась в зоне с максимальной температурой. В соответствии с задачами эксперимента эта зона может

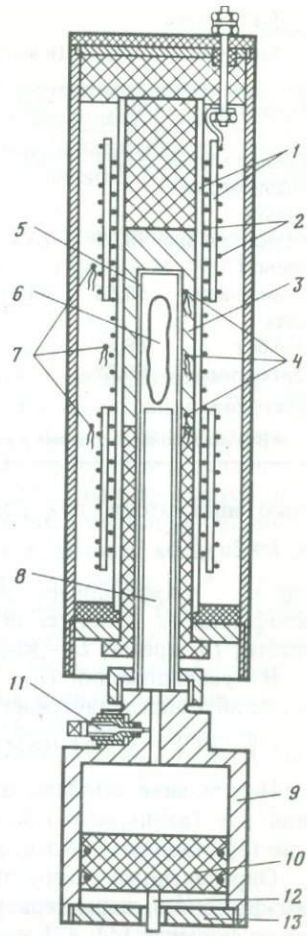


Рис. 1. Схема устройства, обеспечивающего сочетание высоких температур и давлений водорода

1 – трубки (алунд); *2* – спирали нагревателя; *3* – выравнивающий блок (молибден); *4*, *7* – термопары (показывающие и регулирующие соответственно); *5* – реактор; *6* – исследуемый образец; *8* – теплоизолятор; *9* – корпус уравнителя–разделителя; *10* – поршень; *11* – вентиль; *12* – реостатный датчик положения поршня; *13* – упорная крышка

быть либо безградиентной, либо с определенным градиентом температуры, что обеспечивается независимой регулировкой мощности каждой из трех секций нагревателя *2*. Реактор изготовлен из жаростойких материалов, обладающих наименьшей диффузионной проницаемостью по водороду, – нержавеющей стали, молибдена или вольфрама в зависимости от температурного диапазона исследований. Реактор *5* с помощью платиновой прокладки герметично соединен с низкотемпературной частью устройства. Последняя представляет собой уравнитель–разделить высокого давления и включает следующие основные элементы: корпус *9* из нержавеющей стали; микровентили *11*, служащие для заполнения устройства H_2 или смесями газов; поршень *10*, снабженный реостатным датчиком положения *12*; упорную крышку *13*. Рассмотренное устройство заполняется водородом или смесью газов с помощью простого прибора, который подключается к общей системе газоподготовки установки высокого давления [30, 32].

Относительная погрешность измерения давления H_2 не превышает ± 1%, погрешность измерения температуры ± 5°С. Специальными экспериментами показано, что отсутствует утечка водорода через уплотнение поршня *10* и градиенты давления на нем. Диффузионная потеря H_2 через высокотемпературную часть реактора *5* невелика и не превышает ~ 5% в опыте длительностью 8 ч (молибденовый реактор, P_{H_2} = 400 МПа, T = 1200°С).

Методические особенности экспериментов частично рассмотрены в работах [31, 33, 42] и в кратком виде сводятся к следующему.

Диффузионная подвижность водорода в расплавах (стеклах) альбитового состава (табл. 1) изучалась с использованием модернизированной методики окислительно-восстановительной цветовой индикации. Суть метода заключается во введении в расплав (стекло) некоторого количества ионов переменной валентности, способных при взаимодействии с водородом при параметрах опыта изменить цвет образца, а точнее, той его зоны, в которой прошла окислительно-восстановительная реакция. Измеряя мощность зоны восстановления в аншлифах (шлифах) закаленных стекол, рассчитывают значение коэффициентов диффузии водорода. Естественно, что скорость разрастания этой зоны непосредственно зависит от концентрации вступающих в химическую реакцию ионов переменной валентности – $C_л^0$ (ловушек), введенных в образец, и расчет коэффициента диффузии только по мощности проработанной зоны, без учета концентрации ловушек, дает "кажущийся", или эффективный, коэффициент, характеризующий скорость проработки данного образца водородом.

Выбранный нами метод достаточно хорошо обоснован теоретически [47] и при известных значениях концентрации ловушек и растворимости восстановленного агента позволяет рассчитать "истинное" значение коэффициента диффузии, т.е. скорость проникновения H_2 в образец, не содержащий ловушек.

Выражение, описывающее продвижение фронта восстановления водородом какого-

Таблица 1

Химические составы (в мас.%) исходных образцов

Вещество	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	FeO*	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	Сумма
Стекло магнезиального базальта	51,52	0,97	13,87	8,37	9,68	12,15	2,48	0,9	99,94
Стекло габбронорита	48,35	2,04	16,00	13,55	5,64	10,95	2,9	0,57	100,00
Стекло андезита	58,56	0,64	18,98	8,26	3,48	6,17	3,24	0,92	100,53
Альбит	68,43	–	18,82	0,1	–	0,33	12,06	0,21	99,95
Эвтектика $Di_{57}An_{43}$	50,22	–	15,76	–	10,61	23,43	–	–	100,02

*Все железо пересчитано на FeO.

либо индикатора, для полубесконечной среды выглядит следующим образом [47]:

$$l = 2\alpha\sqrt{Dt}, \qquad (1)$$

где α – коэффициент, зависящий от отношения $C^0_{H_2}/\beta C^0_{л}$ (β – стехиометрический коэффициент химической реакции; C^0 – молярная концентрация реагирующих веществ; t – время; D – коэффициент диффузии).

В предположении $D_{H_2} \gg D$ продуктов реакции и с учетом выбранных начальных условий α определяется из трансцендентного уравнения

$$C^0_{H_2}/\beta C^0_{л} = \sqrt{\pi}\,\alpha\,\mathrm{erf}(\alpha)\exp(\alpha^2). \qquad (2)$$

Нахождение значения α путем численного решения на ЭВМ трансцедентного уравнения (2) (выполнено А.Г. Симакиным) с последующей подстановкой его в соотношение (1) завершает решение задачи.

Определенный таким образом D_{H_2} является "истинным", тогда как эффективный коэффициент, характеризующий скорость проработки образца водородом, оценивается по формуле [41, 43]

$$l = \pi\sqrt{Dt}. \qquad (3)$$

Очевидно, что со снижением концентрации ловушек эффективный коэффициент диффузии водорода приближается к "истинному". С другой стороны, при увеличении в образце концентрации ловушек, например окислов металлов переменной валентности, способных восстанавливаться при взаимодействии с H_2, скорость продвижения фронта химической реакции снижается, т.е. возникает "задержка", вызванная постоянным расходованием H_2 на фронте реакции, что имеет важное петрологическое значение, а также является весьма существенным обстоятельством при выборе условий экспериментов с образцами, размеры которых ограничены возможностями установок.

Для соблюдения условий диффузии в полубесконечное пространство необходимо, чтобы за время эксперимента не происходило полной проработки образца водородом. При температурах ниже T ликвидуса альбита (Ab), где ожидаемые скорости диффузии относительно невысоки, возможно использование ловушек с малой растворимостью (из соображений наименьшего отклонения от чистой системы – Ab). В этом случае эксперименты проводили с образцами альбитовых стекол, содержащими в качестве ловушек примесь CO_2, даже незначительные количества которой в стекле (0,05 мас.%) после восстановления водородом до С приводят к заметному потемнению образца.

Эксперименты проведены при P_{H_2} = 180 МПа и температурах 750, 820 и 880°С. Продолжительность экспериментов 5 мин, затем идет закалка. После опытов образцы сохраняли исходную форму без признаков деформации стекла. Образцы со всех сто-

рон приобрели темную окраску, а в шлифе (рис. 2) отчетливо видна диффузионная зона, в которой имела место реакция $CO_2 + 2H_2 \rightarrow C + 2H_2O$.

Средняя мощность диффузионной (восстановленной) области оценивалась под бинокуляром и составила 1–1,3 мм в зависимости от температуры опыта. Сравнительно невысокая растворимость CO_2 в альбите и, как следствие, малая задержка продвижения фронта химической реакции сделали невозможным определение D_{H_2} в расплаве альбита с использованием CO_2 в качестве ловушек.

Для этой цели мы применили PbO, способную в больших количествах растворяться в *Ab* и при взаимодействии с H_2 давать заметное почернение образца за счет Pb, образующегося в расплаве в соответствии с реакцией

$$PbO + H_2 \rightarrow Pb + H_2O. \qquad (4)$$

Эксперименты по определению коэффициента диффузии водорода в расплаве проведены при P_{H_2} = 20 МПа и T = 1200°С. Для оценки влияния концентрации ловушек на D_{H_2} в расплав альбита вводили 5, 10 и 20 мас.% PbO. Гомогенные свинецсодержащие альбитовые стекла наплавляли в силитовой печи, а затем плавили под давлением H_2 в установке высокого газового давления. Необходимую длительность опытов оценивали расчетным путем с использованием нового метода расчета вязкости (η) поликомпонентных магматических расплавов [30] и известной зависимости между η и D, экспериментально установленной для магматических расплавов в работах [9, 43 и др.]. Как и ранее, мощность диффузионной зоны измеряли в шлифах под бинокуляром (рис. 3). Для уменьшения погрешности, связанной с диффузией водорода в образец в процессе нагрева, скорость нагрева в интервале 700–1200°С составляла 50 град/с, т.е. время на нагрев образца было приблизительно на порядок меньше времени опыта.

Растворимость водорода в расплавах разного состава (*Ab*, эвтектический расплав диопсид-анортитового состава – $Di_{57}An_{43}$, габбро-норит, магнезиальный базальт, андезит) изучена при P_{H_2} до 300 МПа и T = 1300°С. При этом использована методика изобарической закалки, широко применяемая при исследованиях растворимости CO_2 и H_2O в расплавах [10,14, 30, 50 и др.]. Характерная особенность этой методики при изучении растворимости H_2 заключалась в следующем.

Ввиду высокой диффузионной подвижности водорода по сравнению с H_2O и CO_2 [41–43] в опытах использовали не порошки пород и минералов, а предварительно переплавленные столбики гомогенных стекол, которые затем плавились под давлением H_2. В этом случае растворение H_2 в расплавах осуществляется диффузионным путем через границу раздела водород–расплав и в расплаве не могут образоваться пузыри газовой фазы, избыточные по сравнению с равновесной концентрацией H_2 в расплаве.

Равновесную концентрацию H_2 в расплавах определяли путем термической дегазации закаленных в изобарических условиях расплавов (стекол) и последующего анализа выделяющегося из них водорода на газоанализаторе CHN-1 по специальной методике (С.К. Кошемчук, В.И. Тихомирова, личное сообщение).

Влияние высоких давлений H_2 *на температуру плавления альбита* изучали методом закалки при подъеме температуры опыта снизу к точке плавления. Для точного измерения температуры и исключения поправок на показания платинородиевых термопар, которые в условиях высокобарного эксперимента не всегда можно оценить корректно, использовали методику реперных температур плавления благородных металлов (золото) с известной зависимостью $T_{пл}$ от давления [49]. При этом в каждом отдельном опыте в реактор *5* (см. рис. 1) в соответствующей температурной зоне помещали золотую полоску. Это позволило определять $T_{пл}$ с погрешностью ±5°С.

При подготовке опытов особое внимание уделяли предупреждению попадания в реактор или образования в ходе опыта H_2O. Последнее могло быть источником серьезных методических ошибок ввиду значительных величин $dT_{пл}/dP_{H_2O}$ для альбита [12, 13]. С этой целью порошок природного альбита прокаливали в течение 10 ч при T = 900°С для удаления из него примесных концентраций H_2O, CO_2 и других летучих. Затем проводили восстановление примесной Fe_2O_3 водородом при P_{H_2} = 100 МПа и T =

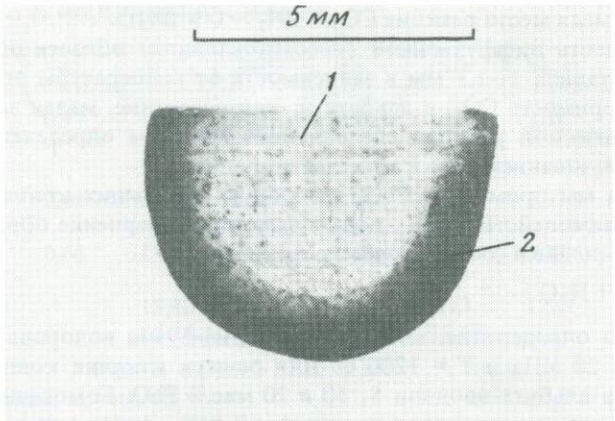


Рис. 2. Образец CO_2-содержащего альбитового стекла после эксперимента (продольный шлиф)
1 – стекло, содержащее CO_2; *2* – стекло, содержащее восстановленную форму индикатора – углерод

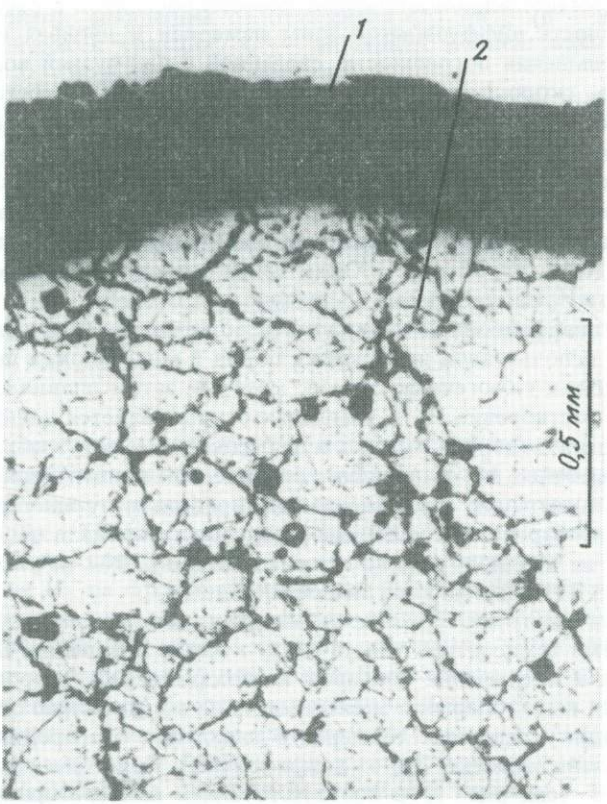


Рис. 3. Образец свинецсодержащего альбитового стекла (закаленного в изобарических условиях расплава) после эксперимента (P_{H_2} = 20 МПа, T = 1200° С, t = 9 мин)
1 – каемка стекла, содержащего металлический свинец; *2* – альбитовое стекло + 10 мас.% PbO

= 700°C в присутствии в реакторе *5* (см. рис. 1) кислородного буфера $Ta–Ta_2O_5$ (f_{O_2} ~10^{-30} МПа). Подготовленный таким образом порошок альбита использовали в опытах по определению его $T_{пл}$ под давлением H_2. Продолжительность опытов составляла 1–3 ч, затем проводили изобарическую закалку. Как показал микрозондовый анализ состава закаленных стекол, плавление альбита при атмосферном давлении и под давлением H_2 является конгруэнтным. Учитывая, что использованный природный альбит содержал примесные концентрации K_2O, CaO и Fe_2O_3 (соответственно 0,21; 0,33 и 0,1 мас.%), были проведены специальные эксперименты по определению его $T_{пл}$ при атмосферном давлении нейтрального газа.

Как правило, в опытах не достигалось полного плавления *Ab*. Появление расплава при определенной температуре фиксировалось в продуктах опыта методом оптической микроскопии в иммерсионных препаратах.

Методика изучения особенностей и механизма дифференциации магматических расплавов под давлением водорода. В качестве исходных образцов в экспериментах использовали железистый габбро-норит Чинейского массива Забайкалья, магнезиальный базальт Большого трещинного извержения Толбачика 1975–1976 гг. на Камчатке (см. табл. 1), а также модельные расплавы альбита и эвтектической смеси диопсид–анортит ($Di_{57}An_{43}$) с различными добавками PbO. Образцы предварительно переплавляли в силитовой печи при T = 1300°C. После закалки расплавов получились гомогенные стекла, составы которых, определенные на рентгеновском микроанализаторе "Camebax", приведены в табл. 1. Такие стекла использовали в двух видах.

В первом случае эти стекла дробили, затем истирали в агатовой ступке, полученный порошок засыпали в платиновые и алундовые ампулы, которые использовали в экспериментах по плавлению под давлением H_2. Такая процедура приготовления исходных образцов применена по двум причинам: во-первых, с целью интенсифицировать процесс взаимодействия H_2 с природой при плавлении, во-вторых, чтобы исключить диффузионный механизм проникновения водорода в расплав, который имел место в опытах, описанных в [3]. Дело в том, что в этих опытах использовали не порошки переплавленной породы, а сплошные столбики стекла, которые плавились под давлением водорода. При этом H_2 проникал в расплав диффузионным путем через границу раздела жидкость–газ, в связи с чем возникло предположение о том, что наблюдаемые особенности дифференциации [3] (тонкое переслаивание расплавов близкого состава, визуально наблюдаемые в аншлифах вихревые структуры, внешне похожие на ликвационные, и др.) обусловлены возникновением концентрационной конвективной неустойчивости расплава на фронте диффузионного потока H_2.

Во втором случае использовали сплошные столбики закаленных стекол (модельные расплавы *Ab*, *Ab* + PbO, $Di_{57}An_{43}$, $Di_{57}An_{43}$ + PbO). Они плавились под давлением водорода для прямого сопоставления особенностей дифференциации модельных расплавов и поликомпонентных расплавов горных пород. Параметры опытов: P_{H_2} = = 20–200 МПа, T = 750–1300°C, t = 0,1 ÷ 8 ч.

Методика определения в восстановительных условиях коэффициентов разделения рудных компонентов (Ni, Co, Fe) в системе базальтовый расплав–оливин–металлическая фаза. Наряду с упомянутыми порошками гомогенных стекол габбро-норита и магнезиального базальта по рассмотренному выше способу приготовляли порошки этих стекол, обогащенные Ni и Co (до 60 мас.% суммы добавляемых окислов). Добавка таких больших количеств окислов Ni и Co была необходима для уверенного определения их концентраций во всех фазах рентгеновским микроанализатором. Естественно, что эти добавки были не способны полностью раствориться в базальтовом расплаве. Поэтому плавлением в силитовой печи достигалось только равномерное распределение добавляемых компонентов в расплаве. Обогащенные и необогащенные стекла плавились под давлением водорода (P_{H_2} = 100 МПа, T = 1300°C, t = 1–3 ч), далее шла изобарическая закалка. Продукты опытов изучали в шлифах под микроскопом, а концентрации рудных компонентов во всех фазах (стекло–кристалл–металл) определяли на рентгеновском микроанализаторе.

РЕЗУЛЬТАТЫ ОПЫТОВ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Диффузионная подвижность водорода в расплавах (стеклах) альбита

Полученные результаты, частично рассмотренные в работе [42], представлены в табл. 2 и на рис. 4. При построении диаграммы $D_{H_2} - f(\eta)$ (рис. 4) использованы экспериментальные и рассчитанные по методу Э.С. Персикова [30] данные по вязкости "сухих" и водосодержащих альбитовых расплавов с добавками PbO, а также экспериментальные данные по диффузии петрогенных и летучих компонентов в водно-альбитовом расплаве, обобщенные в работе [41].

Анализ этих материалов показывает, что диффузионная подвижность водорода в альбитовом расплаве при постоянной вязкости на 2–3 порядка превышает подвижность H_2O, щелочных (Na_2O, K_2O) и щелочноземельных (CaO, MgO, FeO) окислов-модификаторов (оснований) и более чем на 6 (!) порядков – подвижность кислотных компонентов (SiO_2, Al_2O_3) расплава (см. рис. 4). Характерно, что в широком диапазоне изменения (на 8 порядков) вязкости системы альбитовое стекло–расплав альбита с добавками PbO и H_2O экспериментальные значения коэффициентов диффузии водорода изменяются только приблизительно в 100 раз. В связи с этим необходимо отметить следующее важное обстоятельство. Согласно диаграмме рис. 4, зависимость $\lg D_{H_2} - f(\lg\eta)$ в пределах экспериментальной погрешности $\Delta D_{H_2} = \pm 25\%$ достаточно хорошо аппроксимируется в упомянутом диапазоне изменений вязкости

Таблица 2

Диффузионные характеристики водорода в конденсированных средах (состав – в мас.%)

Вещество	P_{H_2}, МПа	T, °C	Концентрация ловушек, мас.%	Коэффициент диффузии H_2, $см^2/с$		Энергия активации	
				"истинный"	эффективный	диффузии H_2	вязкого течения
Альбит (стекло)	180	750	0,05 (CO_2)	$1{,}7 \cdot 10^{-6}$	$1{,}5 \cdot 10^{-6}$	15,6	68,0
То же	180	820	0,05 (CO_2)	$5 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-6}$		
"	180	880	0,05 (CO_2)	$7{,}6 \cdot 10^{-6}$	$7{,}5 \cdot 10^{-6}$		
Альбит + PbO + H_2O (расплав, H_2O ~0,4)	20	1200	5 (PbO)	$2{,}8 \cdot 10^{-5}$	$3{,}9 \cdot 10^{-7}$	14,8 (а)	64,3 (б)
Альбит + PbO + H_2O (расплав, H_2O ~0,8)	20	1200	10 (PbO)	$4{,}0 \cdot 10^{-5}$	$3{,}1 \cdot 10^{-7}$	13,9 (а)	60,6 (б)
Альбит + PbO + H_2O (расплав, H_2O ~0,8)	20	1200	20 (PbO)	$5{,}1 \cdot 10^{-5}$	$1{,}8 \cdot 10^{-7}$	12,3 (а)	53,6 (б)
Альбит + PbO + H_2O (расплав, H_2O ~0,8)	20	1600	20 (PbO)	$2 \cdot 10^{-4}$ (в)	–	12,3 (а)	53,6 (б)
Эвтектика $Di_{57}An_{43}$ (расплав)	20	1300	–	$4{,}2 \cdot 10^{-4}$ (в)	–	8,5 (а)	36,8 (б)
Лерцолит (расплав)	20	1400	–	$7{,}9 \cdot 10^{-4}$ (в)	–	7,2 (а)	31,3 (б)
Дунит (расплав)	20	1700	–	$1{,}2 \cdot 10^{-3}$ (в)	–	5,7 (а)	24,9 (б)
Стекло (78 SiO_2 + 18 Na_2O + 8 CaO + 1 Fe_2O_3 [53])	0,1	500	1 (Fe_2O_3)	$1{,}0 \cdot 10^{-7}$ (в)	$1 \cdot 10^{-11}$	15,45 (а)	67,2 (б)
Железо (расплав) [20]	0,1	1600	–	$1{,}7 \cdot 10^{-3}$	–	5,63	–
Никель (расплав) [20]	0,1	1600	–	$1{,}5 \cdot 10^{-3}$	–	10,6	–
Платина (кристалл) [46]	4,0	750	–	$1{,}0 \cdot 10^{-10}$	–	25,1	–
Платина (кристалл) [46]	4,0	1400	–	$1{,}2 \cdot 10^{-8}$	–	25,1	–
Цоизит (кристалл) [51] $(Ca_2Al_3[Si_2O_7][SiO_4]O(OH)$	200	700	–	$7 \cdot 10^{-11}$	–	–	–
Эпидот (кристалл) [51] $(Ca_2(Al, Fe)_3[Si_2O_7] \times [SiO_4]O[OH]$	200	700	–	$2 \cdot 10^{-9}$	–	–	–

Примечание. а – расчет по уравнению $E_{H_2} = 0{,}23E_\eta$ (см. рис. 5); б – расчет по методу Э.С. Персикова [30]; в – расчет по уравнению (6), вязкость рассчитывается по методу [30].

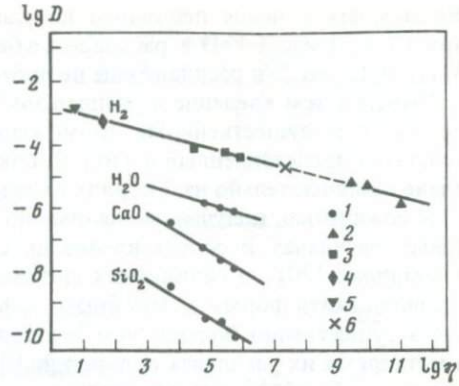


Рис. 4. Соотношение между диффузионной подвижностью компонентов и вязкостью водно-альбитового расплава (стекла)

1 – водно-альбитовый расплав, $P_{H_2O} \cong P_S$ [41, 43]; *2* – альбитовое стекло + 0,05 мас.% CO_2, P_{H_2} = 180 МПа; *3* – свинецсодержащий альбитовый расплав (снизу вверх – 5, 10, 20 мас.% PbO соответственно), $P_{H_2} = P_S$ = 20 МПа, T = 1200° С; *4* – эвтектический расплав ($Di_{57}An_{43}$ + 10 мас.% PbO), P_{H_2} = 20 МПа, T = 1300° С; *5* – меймечитовый расплав, P_{H_2} = 20 МПа, T = 1300° С; *6* – альбитовый расплав при температуре ликвидуса – 1100° С (*4–6* – расчетные значения)

альбитовых расплавов (стекол) прямой линией. Как известно [9, 41], наклон прямой на подобной диаграмме характеризует отношение энергии активации диффузии компонента (E_D^i) к энергии активации вязкого течения (E_η) для расплава постоянного состава, что непосредственно следует из экспоненциального характера температурных зависимостей диффузии и вязкости соответственно:

$$\eta_i = \eta_0 \exp(E_\eta / RT), \quad . \qquad (5)$$
$$D = D^i \exp(-E_D^i / RT).$$

Однако задача получения достаточно корректных прогнозных значений диффузионной подвижности компонентов (петрогенных и летучих) в магматических расплавах на основе экспериментальных данных по их диффузионной подвижности только в одном водосодержащем альбитовом расплаве [43] оставалась проблематичной, так как неизвестной была зависимость E_D^i от состава расплава.

Учитывая это обстоятельство, эксперименты по диффузии H_2 проведены в расплавах (стеклах) разного состава, энергия активации вязкого течения которых изменяется в достаточно широких пределах (70–50 ккал/моль, см. табл. 2), что соответствует диапазону составов магм кислые–основные [30]. Уже отмечался огромный диапазон вязкости расплавов (~8 порядков), охваченный экспериментальными данными. При этом авторы считают достаточно правомерным отождествлять альбитовый расплав и его стекло с точки зрения диффузионной среды, поскольку экспериментальные данные однозначно свидетельствуют о том, что энергия активации вязкого течения высокополимеризованных расплавов альбита и кварца [25] не изменяется при переходах расплав ⇄ стекло.

Представленные на рис. 4 данные по диффузионной подвижности водорода в расплавах разного состава аппроксимируются уравнением

$$\lg D_{H_2} = -0{,}24 \lg \eta - 3{,}0. \qquad (6)$$

Это уравнение использовано для получения прогнозных значений диффузионной подвижности H_2 в магматических расплавах разного состава (см. табл. 2, рис. 4) с использованием уже упомянутого метода расчета их вязкости [30].

Естественно, что для более точных расчетов необходимы экспериментальные данные по барической зависимости D_{H_2}, а также контрольные эксперименты по измерению D_{H_2} в расплавах основного и ультраосновного состава.

Интересно, что рассмотренные выше "истинные" значения D_{H_2} очень слабо зависят от концентрации элементов переменной валентности (ловушек) в расплаве (см. табл. 2). Этот результат подтверждает корректность примененной методики, модели расчета [уравнение (2)] и достоверность полученных результатов.

Некоторое непостоянство "истинного" D_{H_2} в изотермо-изобарических условиях, вероятно, связано с различием по содержанию H_2O и PbO составов расплавов альбита,

образующихся после неполного восстановления PbO. Существенное уменьшение $D^{эф}_{H_2}$ при 10 и 20 мас.% PbO в расплаве альбита (см. табл. 2) свидетельствует о том, что при $N_{PbO} \geqslant 10$ мас.% в расплаве еще не протекает реакция (4).

Вместе с тем введение в расплав альбита значительных концентраций ловушек (PbO) приводит к существенному торможению диффузионной подвижности водорода. Результаты, представленные в табл. 2, показывают, что эффективное значение D_{H_2} в расплаве приблизительно на 2 порядка меньше "истинного".

К сожалению, полученные данные по диффузионной подвижности водорода в альбитовых расплавах и сопоставление их с известными данными по диффузии водорода в металлах [20] и силикатных системах [53] (см. табл. 2) еще не позволяют однозначно оценить форму и механизм диффузии H_2 в силикатных расплавах. Вопросов здесь существенно больше, чем ответов. Так, например, считается общепринятым, что в металлах и их расплавах водород диффундирует в виде протона H^+, и его очень малым размером ($\sim 10^{-13}$ см) объясняют, как правило, чрезвычайно высокую диффузионную подвижность H_2 в этих системах. Однако восстановительные реакции, сопровождающие диффузию H_2 в алюмосиликатных расплавах с элементами переменной валентности, опровергают возможность диффузионного переноса в них водорода в форме протона. Вместе с тем диффузионная подвижность и энергии активации диффузии H_2 в этих расплавах соизмеримы по порядку величин с диффузионными характеристиками H_2 в расплавах металлов (см. табл. 2).

В связи с этим отметим только один, достаточно обоснованный вывод. Диффузия H_2 в алюмосиликатных расплавах не подчиняется известному закону Стокса–Энштейна $[D = kT/(6\pi r\eta)]$, согласно которому $D \cdot \eta = \text{const}$ [9].

Существенно более слабая зависимость "истинного" D_{H_2} от вязкости среды имеет важное петрологическое значение. Она свидетельствует о том, что образовавшиеся в недрах Земли магматические расплавы практически любого состава будут активными проводниками H_2 в верхние горизонты.

Растворимость водорода в магматических расплавах

Экспериментальные данные по равновесной растворимости H_2 в магматических расплавах (жадеит, габбро-норит, пикрит, меймечит) и в расплавах породообразующих минералов (альбит, эвтектика $Di_{57}An_{43}$) приведены в табл. 3 и на рис. 5. Они свидетельствуют о существенно более низкой растворимости водорода в исследованных расплавах по сравнению с H_2O. В изученном диапазоне составов расплавов, температуры и давления интервал концентраций H_2 составил $(2{,}3–67{,}0) \cdot 10^{-3}$ мас.%, тогда как растворимость воды при указанных параметрах (см. табл. 3) составляет, например, в расплаве альбита 1,5–7,8 мас.% [14].

При пересчете на мольные количества (см. табл. 3) эти диапазоны концентраций равны соответственно: $N_{H_2} = 0{,}05–2{,}15$, $N_{H_2O} = 4{,}5–25$ мол.%. Следует отметить, что корректные зависимости растворимости H_2 от температуры и состава расплава получить в настоящее время не удалось. Это связано прежде всего с методическими трудностями точного анализа столь малых концентраций водорода. Относительная погрешность методики анализа H_2 в расплавах (закаленные в изобарических условиях стекла) достаточно низкая ($\leqslant 5\%$), однако она гарантируется авторами методики только при содержании $H_2 \sim 0{,}1$ мас.%. К сожалению, в области концентраций $H_2 = 10^{-2}–10^{-3}$ мас.% погрешность анализа по этой методике еще не установлена (все анализы выполнены С.К. Кошемчуком).

Поэтому изотерма барической зависимости растворимости водорода (N_{H_2}) в расплаве альбита (см. рис. 5) построена с учетом относительно большого интервала неопределенности: $\Delta N_{H_2} = \pm 5 \cdot 10^{-3}$ мас.% или $\sim 0{,}17$ мол.% водорода. При построении диаграммы использованы обобщенные данные по коэффициентам фугитивности водорода (γ_{H_2}) [24]. К сожалению, экспериментальные значения γ_{H_2} при параметрах опытов ($T = 1300°C$, $P_{H_2} = 20–30$ МПа) не известны. В связи с этим доверительный интервал

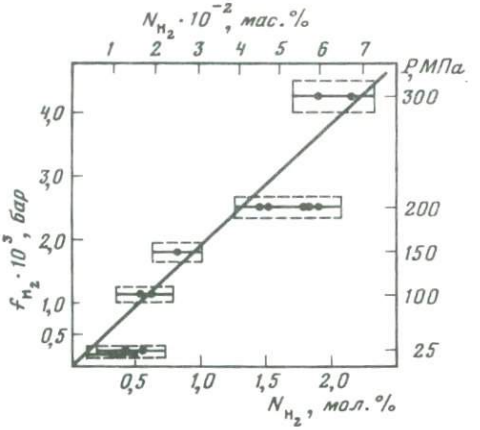


Рис. 5. Изотермическая зависимость растворимости H_2 в альбитовом расплаве от давления (фугитивности) водорода (T = 1300°С, прямоугольники на рисунке ограничивают интервалы неопределенности N_{H_2} и f_{H_2}, точки – экспериментальные значения N_{H_2})

значений f_{H_2} принят на основе рекомендаций автора [24] ($\Delta\gamma_{H_2}$ = ± 5 отн.%), хотя указанная погрешность им строго не обоснована. Поэтому линейная аппроксимация представленных на рис. 5 данных может рассматриваться только как первое приближение.

При равновесии в системе водород–расплав альбита, которое достигается в течение первого часа опытов, и определенных условиях стандартизации [11,58] можно предположить, как это сделано в работе [46], что

$$f^{\Gamma}_{H_2} = f^{p}_{H_2} = a^{p}_{H_2} N^{p}_{H_2}, \quad (7)$$

где $f^{\Gamma}_{H_2}$, $f^{p}_{H_2}$ – фугитивности H_2 соответственно в газовой фазе и расплаве; $a^{p}_{H_2}$ – коэффициент активности H_2 в расплаве. В то же время данные, представленные на рис. 5, свидетельствуют о том, что изотермическая растворимость H_2 в альбитовом расплаве в первом приближении описывается законом Генри [10, 48, 57]:

$$f^{\Gamma}_{H_2} = KN^{p}_{H_2}, \quad (8)$$

где K – константа Генри. Следовательно, при T = 1300°С

$$a^{p}_{H_2} = K = 1{,}9 \cdot 10^5 \text{ бар/моль}.$$

Полученное значение коэффициента активности H_2 в альбитовом расплаве неплохо коррелирует с его значением в воде [48] при P_{H_2} = 0,1 МПа, T = 25° С ($a^{H_2O}_{H_2}$ = = 0,7 · 10^5 бар/моль). Отметим также, что расчет равновесной растворимости водорода в альбитовом расплаве при P_{H_2} = 1 атм (0,1 МПа) с использованием полученного значения коэффициента активности H_2 также дал значение N_{H_2}, неплохо согласующегося с результатами работы [27] (см. табл. 3).

К сожалению, экспериментальные данные по растворимости водорода в алюмосиликатных расплавах при атмосферном давлении крайне ограничены [27, 52], а при высоких давлениях вообще отсутствуют. Поэтому строгий анализ механизма и форм растворения H_2 в магматических расплавах – задача будущих исследований. В то же время на основании результатов, приведенных на рис. 5, т.е. соответствия процесса растворения H_2 закону Генри, можно предположить, что H_2 в альбитовом расплаве растворяется в молекулярной форме, образуя водородные (типа гидридных) связи с катионами расплава (см. также [27]).

В заключение отметим, что низкая по сравнению с H_2O растворимость водорода в расплавах подтверждена и косвенными экспериментами по динамической декомпрессии водных и водородсодержащих расплавов (альбит, эвтектика $Di_{57}An_{43}$, андезит). Расчетные оценки N_{H_2}, выполненные на основе этих опытов (измерялся прирост объема

Таблица 3

Растворимость водорода в алюмосиликатных расплавах

Расплав	P_{H_2}, МПаА	f_{H_2} (а), МПа	T, °С	Растворимость H_2			
				10^{-3} мас.%	мол.% (б)	см³/100г	см³/см³
Альбит	20,0	20,6	1300	10	0,33	113	2,5
”	25,0	25,0	1300	13	0,43	147	3,3
”	25,0	25,0	1300	17	0,55	188	4,2
”	100	114,0	1300	17	0,55	188	4,2
”	100	114,0	1300	18	0,59	202	4,5
”	200	250,0	1300	52	1,68	574	12,8
”	200	250,0	1300	56	1,80	615	13,8
”	150	180	1300	25	0,81	277	6,1
”	200	250	1300	45	1,45	497	11,0
”	200	250	1300	47	1,52	520	11,5
”	200	250	1300	53	1,71	585	12,9
”	300	420	1300	67	2,15	736	16,3
”	300	420	1300	56	1,8	615	13,8
Альбит (в) $54CaO + Al_2O_3 + 3\%SiO_2$	0,1	0,1	1300	0,5	–	1,8	–
[27]	0,1	0,1	1600	–	–	1,0	–
Меймечит	100	114	1280	28	0,9	308	8,6
Пикрит	100	114	1280	33	1,1	376	10,5
Эвтектика $Di_{57}An_{47}$	25	25,7	1330	15	0,5	171	4,5
Габбро-норит	25	25,7	1250	2,3	0,05	17,0	0,4
”	80	89,0	1250	14	0,48	162	4,2
Андезит	200	252,0	1300	24	0,8	274	7,1
Железо (расплав) [20]	0,1	0,1	1600	2,5	–	28	2,0

Примечание. а – коэффициенты фугитивности водорода при T, P_{H_2} по данным Ю.П. Мельникова [24]; б – молекулярный вес расплавов рассчитывался из суммы мольных долей окислов, например, для альбита молекулярный вес при таком расчете равен 65,55 г/моль [30]; в – расчетные данные (см. текст).

расплава при быстром сбросе давления H_2 и H_2O), также дали значения $N_{H_2} \sim 10^{-2} - 10^{-4}$ мас.%.

В целом установленные соотношения растворимостей H_2 и H_2O в магматических расплавах, несомненно, важны для понимания как механизма дифференциации магматических расплавов при их взаимодействии с водородом, так и термодинамики водородно-магматического взаимодействия и роли H_2 в процессах магматизма.

Влияние P_{H_2} на температуру плавления альбита

Несмотря на, казалось бы, хорошую экспериментальную изученность закономерностей плавления альбита в зависимости от давления (литостатического – общего (P_s) и флюидного – H_2O, Ar, CO_2 ($P_{фл}$)), в этом вопросе остается еще много неясностей. Даже при атмосферном давлении оценки температуры плавления альбита ($T_{пл}^{Ab}$) варьируют, по данным разных авторов, от 1050 [36] до 1120° С [55]. В значительной мере этот разброс объясняется, по-видимому, составом используемого альбита [55].

Поэтому для корректного анализа влияния P_{H_2} на $T_{пл}^{AB}$ были проведены тщательные эксперименты по определению $T_{пл}$ природного альбита (его состав см. табл. 1). Полученные результаты при атмосферном давлении нейтрального газа (аргон) и при высоких давлениях водорода (до 500 МПа) приведены в табл. 4, а на рис. 6 сопоставлено влияние P_s и давления разного флюида на $T_{пл}^{Ab}$.

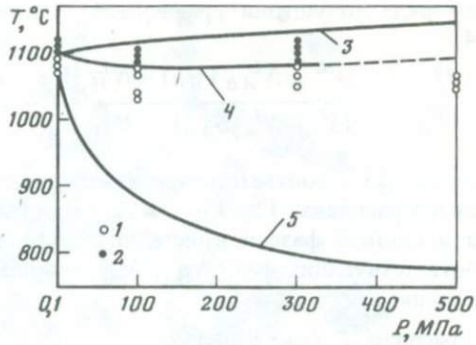


Рис. 6. Влияние давления на плавление альбита

1 – альбит; *2* – альбит + расплав; *3* – плавление при литостатическом давлении (P_S) [44] и под давлением Ar, N_2, CO_2 [12, 44]; *4* – плавление под давлением H_2; *5* – плавление под давлением H_2O [14, 45]

Рассмотрим кратко эти результаты. Так, при атмосферном давлении $T_{пл}^{Ab} = 1095 \pm 5^\circ$ С, что хорошо согласуется с данными, полученными в недавней работе [44]. Под давлением водорода альбит плавится на 40–50° С ниже, чем под давлением инертного газа, которое можно отождествлять с литостатическим ($T_{пл}^{Ab} = 1080 \pm 5^\circ$ С при P_{H_2} = = 100 МПа и $1085 \pm 10^\circ$ С при P_{H_2} = 300 МПа). Результаты экспериментов при P_{H_2} = = 500 МПа согласуются с общим характером зависимости $T_{пл}^{Ab}$ от P_{H_2} и ограничивают значение температуры плавления снизу (см. рис. 6).

Из термодинамического анализа условий плавления силикатов под давлением летучих компонентов известно, что влияние $P_{фл}$ на температуру плавления непосредственно связано с характером растворимости компонентов флюида в расплаве: чем выше растворимость, тем сильнее эффект [10, 13, 45 и др.].

При этом рост давления летучего компонента в системе флюид–кристалл–расплав может вызывать как снижение $T_{пл}$ силиката (например, H_2O [10, 13, 14, 59 и др.]), так и ее повышение (например, Ar, N_2, CO_2 [12, 50]). Пределом в последнем случае является рост $T_{пл}$ силиката, вызываемый литостатическим давлением.

Следовательно, сравнительно низкая растворимость H_2 в альбитовом расплаве термодинамически предопределяет меньший по сравнению с H_2O эффект влияния P_{H_2} на $T_{пл}^{Ab}$. Количественная взаимосвязь между N_{H_2} и $dT_{пл}/dP_{H_2}$ может быть описана с уче-

Таблица 4

Определение температуры плавления альбита при высоких давлениях водорода

№ опыта	P_{H_2}, МПа	Время опыта, ч	T, °С	Продукты опыта	№ опыта	P_{H_2}, МПа	Время опыта, ч	T, °С	Продукты опыта
983	0,1*	2	1145 ± 10	*K + C*	996б	300	1	1125 ± 10	*C*
986а	0,1*	2	1120 ± 5	*K + C*	996в	300	1	1110 ± 10	*C+K*
986в	0,1*	2	1100 ± 5	*K + C*	976в	300	1	1100 ± 10	*C + K*
987а	0,1*	2	1090 ± 5	*K*	989в	300	1	1090 ± 10	*K + C*
987б	0,1*	2	1080 ± 5	*K*	998а	300	1	1080 ± 10	*K*
987в	0,1*	2	1075 ± 5	*K*	998б	300	1	1065 ± 10	*K*
1099а	100	2	1140 ± 5	*K + C*	998в	300	1	1050 ± 10	*K*
1099б	100	2	1110 ± 5	*K + C*	1177а	500	3	1070 ± 5	*K*
1102в	100	2	1082 ± 5	*K*	1177б	500	3	1060 ± 5	*K*
1090а	100	2	1081 ± 5	*K + C*	1177в	500	3	1050 ± 5	*K*
1099в	100	2	1080 ± 5	*K*					
1095а	100	1,5	1072 ± 5	*K*					
1090б	100	2	1048 ± 5	*K*					

* Атмосферное давление аргона.

Примечание. *K* – кристаллический альбит; *C* – стекло.

том ряда допущений уравнением, подобным уравнению Клаузиуса–Клапейрона [10–14]:

$$\frac{dT}{dP_{H_2}} = \frac{(V^L - N^L_{Ab} V_{Ab}) - N^L_{H_2} V_{H_2}}{(S^L - N^L_{Ab} S_{Ab}) - N^L_{H_2} S_{H_2}} = \frac{\Delta V}{\Delta S}, \quad (9)$$

где ΔV, ΔS – соответственно изменение объема и энтропии водородсодержащего альбитового расплава: V^L, V_{H_2}, V_{Ab} – соответственно мольные объемы расплава, водорода в газовой фазе и кристаллического альбита; S^L, S_{H_2}, S_{Ab} – мольные энтропии соответствующих фаз; N_{H_2}, N_{Ab} – мольные доли H_2, Ab в расплаве в условиях равновесия

$$\text{расплав} \rightleftarrows \text{газ} + \text{кристалл}. \quad (10)$$

Знаменатель уравнения (9) определяется значением разности $(S^L - N^L_{Ab} S_{Ab})$, которая положительна и, по-видимому, мало изменяется с ростом давления. Величина $(V^L - N^L_{Ab} V_{Ab})$, представляющая изменение объема альбита при переходе в расплав, всегда больше нуля и при умеренных давлениях водорода близка к изменению объема при плавлении в его отсутствие [14]. Тогда, учитывая, что по экспериментальным данным (см. рис. 6) $dT_{пл}/dP = 0$ при $P_{H_2} \approx 100$ МПа, можно провести приблизительную оценку растворимости H_2 в альбитовом расплаве в условиях равновесия (10). Согласно уравнению (9)

$$\Delta V \approx 0$$

или

$$(V^L - V_{Ab}) - N^L_{H_2} V_{H_2} \approx 0, \quad (11)$$

$$N^L_{H_2} \approx \frac{V^L - V_{Ab}}{V_{H_2}}.$$

Величина изменения мольного объема альбита при плавлении (~ 10%) равна приблизительно 2,5 $см^3$/моль (молекулярный вес альбита принят равным 65,55 г/моль [30]). Мольный объем H_2 при P_{H_2} = 100 МПа и T = 1100°С равен ~ 130 $см^3$/моль [24]. Тогда

$$N_{H_2} = \frac{2{,}5}{130} \cdot 100 \approx 1{,}9 \text{ мол.\%}.$$

Экспериментальное значение N_{H_2} = 0,7 мол.% (см. рис. 5, T = 1300° С, P_{H_2} = = 100 МПа, f_{H_2} = 1140 бар). Учитывая приблизительный характер термодинамического расчета, отсутствие данных по температурной зависимости растворимости H_2 и сравнительно невысокую точность экстраполированных значений f_{H_2} [24], можно констатировать удовлетворительное соответствие расчетного и экспериментального значений N_{H_2} в расплаве альбита.

Это позволяет сделать вывод, что важные в петрологическом плане и впервые экспериментально полученные зависимости $N^{Ab}_{H_2} = f(P_{H_2})$ и $T^{Ab}_{пл} = f(P_{H_2})$ не противоречат друг другу с термодинамической точки зрения.

МЕЖФАЗОВОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ РУДНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ (Fe, Ni, Co) В СИСТЕМЕ БАЗАЛЬТОВЫЙ РАСПЛАВ–ОЛИВИН–МЕТАЛЛИЧЕСКАЯ ФАЗА ПОД ДАВЛЕНИЕМ H_2

Полученные в опытах образцы представляют собой однородные стекла с небольшим количеством распределенных в них кристаллов оливина и различным (в зависимости от содержания Fe, Ni, Co в исходной смеси) количеством губчатых выделений металлической фазы (рис. 7). Результаты расчета коэффициентов межфазового разделения элементов приведены в табл. 5. Небольшое время выдержки в режиме опытов не поз-

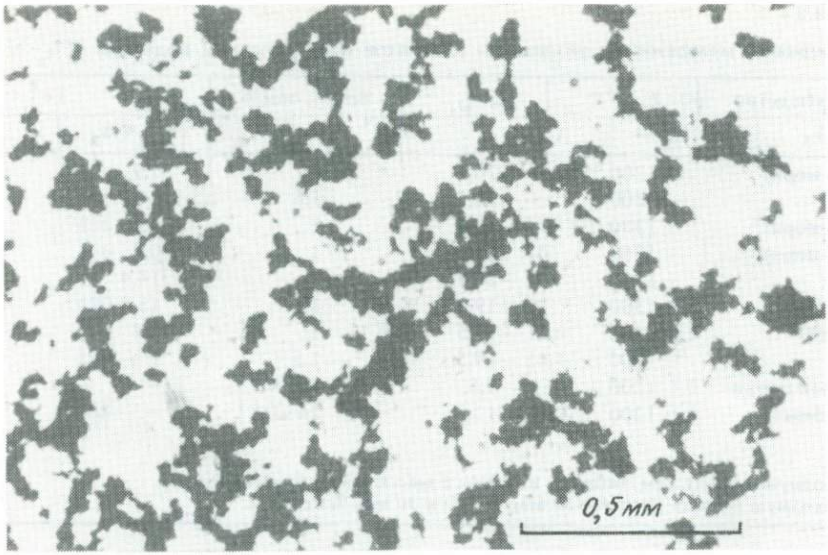


Рис. 7. Шлиф закаленного расплава габбро-норита с добавками NiO (5 мас.%) и Co_3O_4 (5 мас.%) (светлое – стекло, темное – металлическая фаза, P_{H_2} = 100 МПа, T = 1300° С, t = 1,5 ч)

воляет говорить об установлении равновесия в системе, поэтому коэффициенты разделения (см. табл. 5) следует рассматривать как оценочные (равновесные значения, по-видимому, больше, см. [1]). Однако полученные данные позволяют судить об общей направленности эволюции химизма расплава в ходе фракционирования оливина и металлической фазы. Коэффициенты разделения интересующих нас элементов можно представить в виде следующих рядов (в порядке снижения величины K):

$$\begin{aligned} &K_{Ni}^{(1)} > K_{Co}^{(1)} > K_{Fe}^{(1)} > 1; \\ &K_{Co}^{(2)} \geqslant K_{Ni}^{(2)} > K_{Fe}^{(2)} > 1; \\ &K_{Ni}^{(3)} > K_{Co}^{(3)} > K_{Fe}^{(3)} > 1, \end{aligned} \qquad (12)$$

где $K_i^{(1)}$ – коэффициент разделения элемента i между металлической фазой и расплавом; $K_i^{(2)}$ – между оливином и расплавом; $K_i^{(3)}$ – между металлической фазой и оливином.

Как видим, в ходе фракционной дифференциации Fe, Ni, Co с различной степенью должны обеднять расплав, уходя преимущественно в металлическую фазу и в меньшей степени в кристаллизующийся оливин. Значения коэффициентов разделения Fe, Ni, Co между металлической фазой и расплавом сильно зависят от концентрации Ni и Co в исходной смеси – со снижением концентрации они быстро растут. Для всех рассматриваемых элементов полного восстановления их из расплава и оливина не происходит.

Строгое сопоставление полученных нами коэффициентов межфазового разделения с имеющимися в литературе затруднено из-за различия в составах исследуемых систем, температурах, давлениях, фугитивностях кислорода. Если влияние f_{O_2} на величину коэффициентов разделения сейчас практически не изучено, то влияние химического состава (в первую очередь магнезиальности системы) и температуры хорошо известно [2, 52 и др.] и является весьма существенным. Сопоставление наших результатов с данными работы [57], наиболее близкой по условиям эксперимента, показывает неплохое соответствие (см. табл. 5). Разница в давлениях (0,1 МПа в [57] и 100 МПа в настоящей работе), согласно [54], не должна значимо сказываться. При этом с умень-

Таблица 5

Коэффициенты межфазового разделения элементов под давлением водорода (P_{H_2} = 100 МПа)

Исходное вещество	T, °C	lg f_{O_2}	Время опыта, ч	Fe	
				$K^{(1)}$	$K^{(2)}$
Габбро-норит	1200	−20,5	2	7,9	5,6
"	1300	−19,5	1,5	24,7	–
Габбро-норит*	1300	−19,5	1	7,8	–
Габбро-норит**	1300	−19,5	1	0,8	–
Базальт	1200	−20,5	2	14,4	1,2
Базальт*	1300	−19,5	1,5	15,8	–
Базальт**	1300	−19,5	1	1,4	1,4
"	1300	−19,5	1,5	–	–
Щелочной оливиновый базальт [57]	1200	−9,8	55	–	1,4
	1200	−12,2	24	–	1,6

* В исходную породу (см. табл. 1) введены 5 мас.% NiO и 5 мас.% Co_3O_4.
** В исходную породу введены 30 мас.% NiO и 30 мас.% Co_3O_4.

шением f_{O_2} в системе значение $K^z_{Fe,\,Ni,\,Co}$ в первом приближении закономерно увеличивается.

Отмечаем, что полученные в работе данные по межфазовому разделению рудных элементов имеют предварительный характер, так как исследования кинетики установления равновесия продолжаются.

МЕХАНИЗМ ДИФФЕРЕНЦИАЦИИ БАЗАЛЬТОВЫХ И МОДЕЛЬНЫХ РАСПЛАВОВ ПОД ДАВЛЕНИЕМ ВОДОРОДА

Достаточно подробно механизм дифференциации базальтовых расплавов под давлением водорода рассмотрен в специальной работе [33], поэтому здесь мы изложили только главные выводы, подкрепленные дополнительными экспериментами с модельными расплавами (альбит + PbO, эвтектика $Di_{57}An_{43}$ + PbO).

Основные экспериментально обнаруженные особенности дифференциации базальтовых и модельных расплавов под давлением H_2 кратко сводятся к следующему. Под давлением H_2 исходно гомогенные расплавы становятся гетерогенными. За счет окислительно-восстановительных реакций, сопровождающих растворение водорода в расплавах, в них образуются новые фазы – H_2O, металлическая фаза (рис. 8) и кристаллы более высокомагнезиального (по сравнению с нормативным) оливина (в расплавах базальтов). Эти реакции схематически (в минальном виде) можно представить следующим образом:

$$Fe_3O_4 + H_2 \rightarrow 3FeO + H_2O,\ FeO + H_2 \rightarrow Fe + H_2O; \quad (13)$$

$$NiO + H_2 \rightarrow Ni + H_2O; \quad (14)$$

$$Co_3O_4 + 4H_2 \rightarrow 3Co + 4H_2O; \quad (15)$$

$$2MgFeSiO_4 + 2H_2 \rightarrow 2Fe + 2H_2O + Mg_2SiO_4 + SiO_2; \quad (16)$$

$$MgFeSi_2O_6 + H_2 \rightarrow MgSiO_3 + H_2O + Fe + SiO_2. \quad (17)$$

Существенно разный характер дифференциации расплавов габбро-норита (рис. 9, *а, б*, непрерывное сканирование по соответствующему компоненту) и магнезиального базальта (см. рис. 9, *в*) объясняется разным валовым содержанием железа и магния. Значительно большее химическое сродство водорода, кремния и магния к кислороду по сравнению с железом, никелем, кобальтом (см. табл. 21 в работе [21]) предопределяет то, что в железистых расплавах проходят в основном окислительно-восстановительные реак-

Fe	Ni			Co		
$K^{(3)}$	$K^{(1)}$	$K^{(2)}$	$K^{(3)}$	$K^{(1)}$	$K^{(2)}$	$K^{(3)}$
1,4	–	–	–	–	–	–
–	–	–	–	–	–	–
–	466	–	–	184		
–	166	–	–	16	–	–
11,6	–	–	–	–	–	–
–	490	–	–	42	–	–
1,0	173	2,3	93	35,6	2,3	15,1
–	29,8	–	–	14,4	–	–
–	–	11,9	–	–	3,4	–
–	665	13,0	–	27,0	3,9	–

ции типа (13)–(15), а при существовании Fe, Ni, Co, Pb в расплавах в форме орто- или метасиликатов – реакции типа (16), (17).

Характерно, что в тех же условиях (T, P_{H_2}, время опыта), при которых в первых опытах [3] плавились сплошные столбики стекла, в продуктах наших экспериментов практически отсутствуют ликвационно-подобные структуры, что обусловлено другим способом приготовления исходных образцов. Это обстоятельство наряду с отсутствием скачкообразных изменений концентраций компонентов в дифференцированных расплавах (см. рис. 9) свидетельствуют о том, что не силикатная ликвация [22], а динамика взаимодействия H_2 с расплавом на фронте диффузионного потока обусловливает формирование структур, описанных в [22, 3].

Ярким подтверждением этого вывода являются конвективные ячейки и струи, образовавшиеся в опыте по диффузии водорода в модельный маловязкий (эвтектика $Di_{57}An_{43}$ + 10 мас. % PbO) расплав (рис. 10). Расчеты по методу [30] показали, что при параметрах опыта (P_{H_2} = 20 МПа, T = 1300°С) вязкость этого расплава (70 П) более чем на 2 порядка меньше вязкости (8800 П) модельного расплава (Ab + 10 мас.% PbO), при диффузии водорода в который конвекция не наблюдалась (см. рис. 3). Отметим также, что конвекция в расплавах и их дифференциация под давлением H_2 не наблюдались в модельных расплавах (Ab, эвтектика $Di_{57}An_{43}$), не содержащих элементов переменной валентности.

Скорость конвективного массопереноса ($\sim 10^{-3}$ см/с), более чем на 2 порядка превышающая скорость диффузии H_2 ($\sim 5 \cdot 10^{-6}$ см/с), и морфологические особенности диффузионных ячеек (см. рис. 10) характерны для концентрационной (термо)капиллярной конвекции (конвекции Марангони) [40, 56], обусловленной градиентом поверхностного натяжения на границе расплав–водород. Этот градиент, по-видимому, возникает при протекании на границе раздела реакции (4), что приводит к появлению в расплаве Pb и выделению тепла реакции. Образующаяся примесь (Pb) трассирует конвективные струи в расплаве (см. рис. 10). Отсутствие конвекции в свинец- и железосодержащих расплавах альбита (см. рис. 3) обусловлено сильной зависимостью эффекта Марангони от вязкости расплава. Как это показано в работе [40], критерий τ, характеризующий соотношение потоков примесей, переносимых за счет эффекта Марангони и за счет диффузии, обратно пропорционален вязкости расплава:

$$\tau = \Delta C(\partial\gamma/\partial C)R/D\eta, \qquad (18)$$

где ΔC – типичная разность концентраций в расплаве; D – коэффициент диффузии; R –

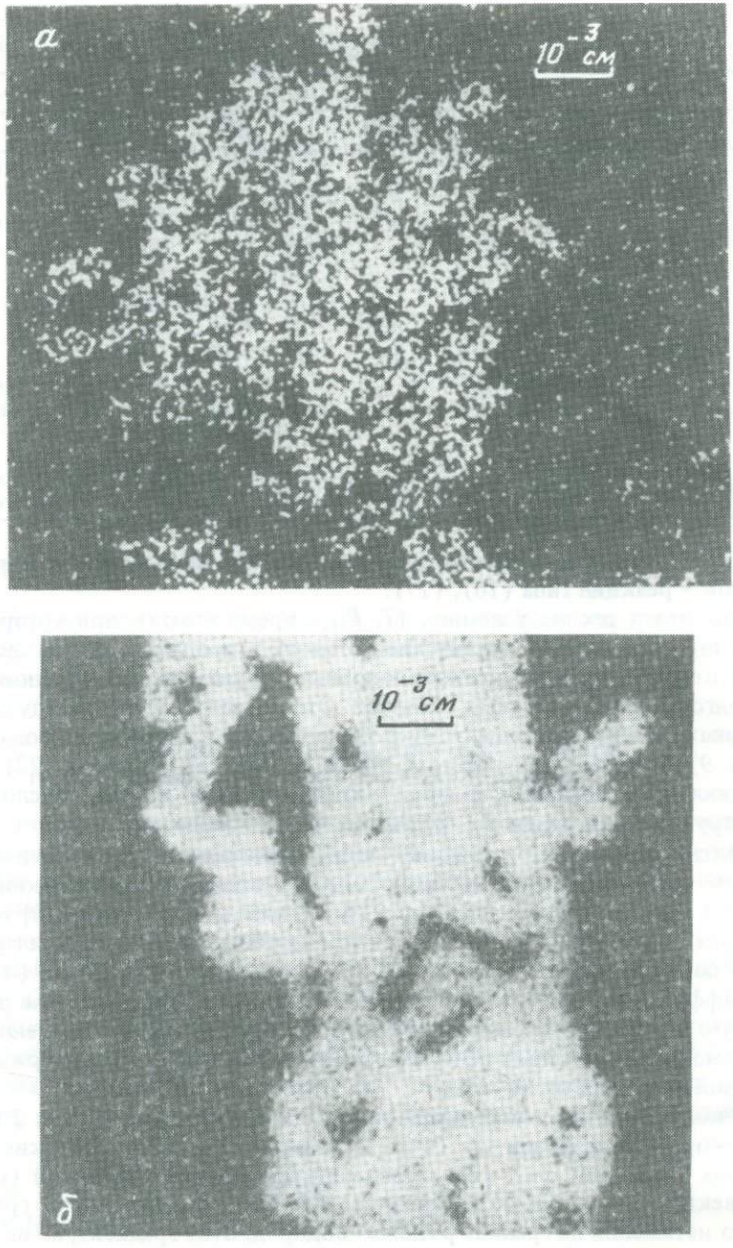


Рис. 8. Новообразованные металлические фазы ($Fe_{88,9}Mn_{11,1}$) двух морфологических типов в расплавах габбро-норита (снимки аншлифов в рентгеновских лучах FeK_α)

а – шарообразные, *б* – петельчатые (губчатые) выделения металлической фазы

характерный размер; η – вязкость; $\partial\gamma/\partial C$ – производная поверхностного натяжения по концентрации.

Жидкоподобная морфоструктура металлических обособлений (шарики разного размера, петли, губчатое железо, его сплавы с Ni и Co; рис. 7, 8, 11) не оставляет сомнений в ликвационном механизме процесса формирования этих структур применительно к легкоплавким металлам (Pb и др.). В то же время процесс образования обособлений Fe

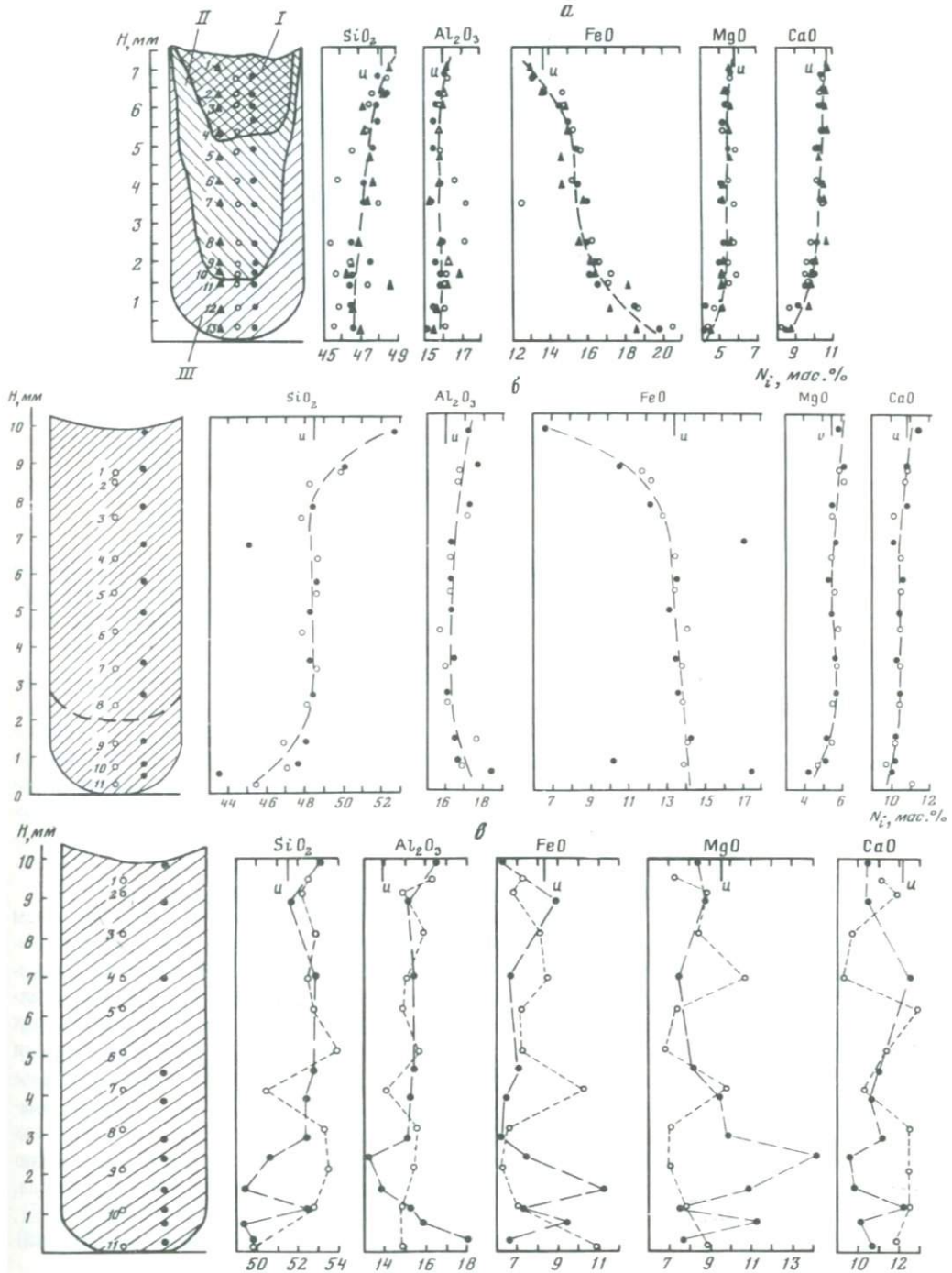


Рис. 9. Концентрационные профили базальтовых расплавов (закаленные стекла) после плавления под давлением водорода (H – высота образца, N_i – концентрация соответствующего окисла, и – исходная концентрация); параметры опытов: P_{H_2} = 75 МПа, T = 1250° С, t = 2 ч, цифры у точек – номера анализов

а – габбро-норит (исходно – столбик стекла, см. также [3]), приблизительно 0,3 объема расплава вытекло из ампулы в процессе опыта, пунктирные линии – усредненные концентрационные профили; *I–III* – визуально различимые слои; *б* – габбро-норит (исходно – порошок гомогенного стекла): пунктирная линия на образце – слабая визуальная граница; *в* – магнезиальный базальт

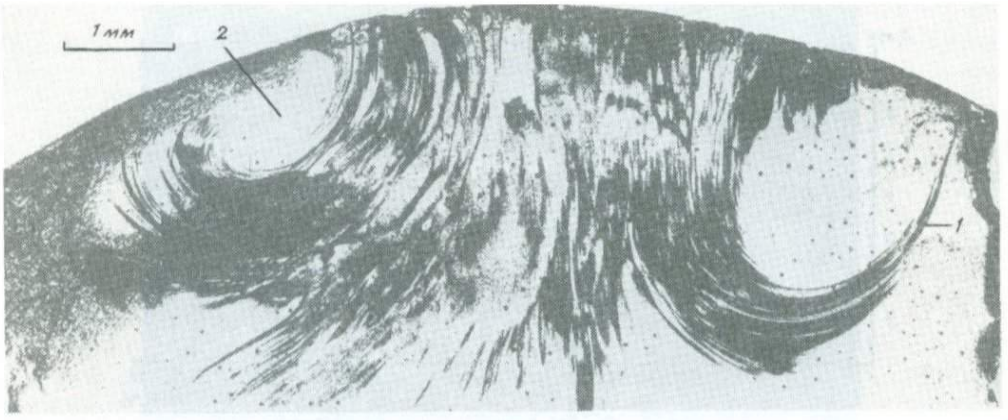


Рис. 10. Концентрационно-(термо) капиллярная конвекция (эффект Марангони [40, 56]) в модельном расплаве $Di_{57}An_{43}$ + 10 мас.% PbO (диффузионный опыт, P_{H_2} = 20 МПа, T = 1300° С, t = 5 мин, изобарическая закалка)

1 – конвективные струи, обогащенные восстановленным Pb; *2* – исходный (не прореагировавший с H_2) расплав

и его сплавов с Ni, Co, по-видимому, более сложен. Попытка расплавить чистое Fe под давлением H_2 при параметрах образования шариков (P_{H_2} = 75–200 МПа, T = 1250–1300° С, t = 5 ч) окончилась неудачей – металл не плавился. Отметим также, что в условиях интенсивного взаимодействия H_2, с расплавом, т.е. в условиях развитой поверхности в экспериментах с порошками по сравнению со сплошным столбиком стекла, количество и размеры металлических обособлений намного больше.

Не исключено, что шарики Fe и его сплавов с Ni, Co образуются за счет сил поверхностного натяжения расплава. Вероятно, определенное значение имеет и смачиваемость на границе расплав–металл, так как при плавлении пород под давлением метана, которое сопровождалось выделением свободного углерода (крекинг метана в условиях опыта), образование металлических шариков также значительно интенсифицируется. Интересно, что в этом случае шарики выталкиваются расплавом на поверхность раздела газ–расплав, в том числе на верхнюю границу против гравитационных сил (см. рис. 11).

Завершая рассмотрение полученных экспериментальных результатов, подчеркнем следующую важную особенность. Во всем исследованном диапазоне температур и давлений водорода не происходит полного восстановления окислов Fe, Ni, Co, Pb и образования чистого форстерита. Расчеты, выполненные на основе равновесий буферных реакций (Fe + FeO + H_2O), показали, что остановка реакций (4), (13)–(17) в расплавах должна происходить при увеличении потенциала кислорода до значений фугитивности $f_{O_2} \sim 10^{-12}$ МПа, что соответствует парциальному давлению H_2O в газовой фазе ~ 20 МПа и концентрация H_2O в расплаве $N_{H_2O} \sim 3$ мол.% при общем давлении $P_{фл} = P_{O_2} + P_{H_2} + P_{H_2O}$ = 100 МПа и T = 1200° С. Если учесть, что в опытах исходные соотношения парциальных давлений H_2, O_2 и H_2O в газовой фазе совершенно иные: $P_{H_2O} = 10^{-12}$, $P_{O_2} = 10^{-20}$, P_{H_2} = 100 МПа, то становится очевидным, что вода, образующаяся в расплаве при окислительно-восстановительных реакциях (13)–(17), будет диффундировать в газовую фазу, однако с существенно (примерно на 2 порядка) меньшей скоростью по сравнению со встречной диффузией водорода.

Именно диффузионной потерей воды в газовую фазу, а следовательно, и большей степенью прохождения реакций (4), (13)–(17) объясняется значительное уменьшение концентрации FeO на границе водород–расплав (см. рис. 9) и соответствующее увеличение концентраций других компонентов, прежде всего SiO_2, в базальтовых расплавах.

Таким образом, механизм наблюдаемой в опытах дифференциации базальтовых и модельных расплавов с элементами переменной валентности определяется окислитель-

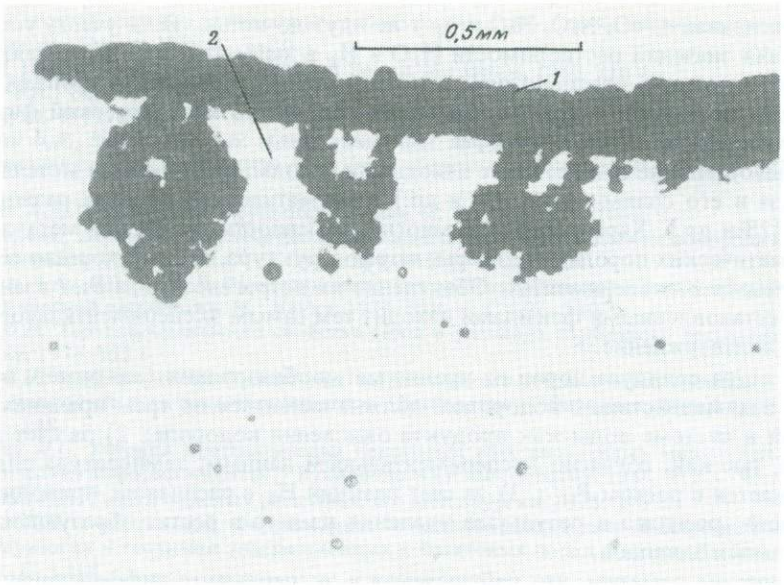


Рис. 11. Морфоструктура металлической фазы (железо) на границе раздела водород–расплав (габбро-норит, P_{H_2} = 100 МПа, T = 1300° С, t = 1,5 ч)
1 – восстановленная металлическая фаза (железо); *2* – расплав габбро-норита

но-восстановительными реакциями водорода с компонентами расплава, их динамикой и степенью завершенности. В результате эти исходно-гомогенные расплавы становятся гетерогенными, в них образуются новые фазы H_2O, металлические обособления, кристаллы высокомагнезиальных оливинов и пироксенов. Важной особенностью этого механизма является своеобразное авторегулирование потенциалов кислорода и водорода в расплаве, обусловленное существенно меньшей растворимостью H_2 в расплавах по сравнению с H_2O и, напротив, существенно большей диффузионной подвижностью водорода.

ВОЗМОЖНАЯ РОЛЬ ВОДОРОДА В ПРОЦЕССАХ МАГМАТИЗМА

Роль водорода, самого распространенного элемента нашей Галактики [5, 6, 18], в природных процессах чрезвычайно многообразна и в последние годы привлекает все большее внимание петрологов и геохимиков. Проблемы происхождения Земли и ее строения [5, 6, 21, 59], зарождения магм на мантийных уровнях глубинности и их эволюции [4, 15, 16, 21, 22, 34], происхождения океанов и атмосферы [6, 7, 18], дегазации недр Земли, самородного элементообразования, рудообразования [21, 28, 39] и многие другие все чаще связываются с активным участием в них H_2 и других восстановленных газов. Однако ввиду отсутствия до недавнего времени экспериментальных данных все эти проблемы обсуждались на качественном уровне [18, 37 и др.].

Результаты настоящей работы, полученные впервые, позволяют оценить роль водорода в магматических процессах уже по крайней мере на полуколичественной основе. Остановимся на особенно очевидных эффектах.

Прежде всего это высокая диффузионная подвижность водорода, сочетающаяся с чрезвычайно низкой растворимостью, в магматических расплавах. Такое сочетание свидетельствует о том, что магматический расплав после его образования будет наиболее эффективным проводником H_2 в верхние горизонты вплоть до областей хрупких трещиноватых пород гипабиссальной и эффузивной фаций. Кроме того, при таком сочетании, несмотря на высокий восстановительный потенциал системы H_2–расплав, реакции окисления водорода и соответствующего восстановления окислов переменной валент-

ности в расплавах (FeO, NiO, PbO и др.) не идут до конца. Если учесть установленные соотношения значений растворимости H_2O и H_2 в магматических расплавах, можно достаточно обоснованно предположить, что в природных условиях на уровнях магмообразования при достаточно высоких давлениях количество металлической фазы в расплавах будет невелико.

Этот вывод вполне согласуется с находками небольших количеств металлической фазы (железа и его сплавов с Ni, Co и др.) в магматических породах разного состава и генезиса [28 и др.]. Характерно, что многие особенности включений металлической фазы в магматических породах (размеры, морфоструктура, состав) хорошо соотносятся с наблюдаемыми в экспериментах. Объяснение их петрогенезиса за счет взаимодействия магм с восстановленными флюидами находит тем самым экспериментальное физико-химическое подтверждение.

Температура солидуса пород на уровне магмообразования (например, верхняя мантия) при взаимодействии с водородом должна снизиться по трем причинам: 1) за счет появления в системе воды как продукта окисления водорода; 2) за счет растворения водорода, так как, согласно экспериментальным данным, температура плавления альбита снижается с ростом P_{H_2}; 3) за счет реакции H_2 с расплавом, приводящей к росту кислотности расплава в результате удаления из него в рестит образующихся высокомагнезиальных оливинов.

В заключение отметим, что наблюдаемая в эксперименте дифференциация магматических расплавов под давлением H_2 в природе, вероятно, играет также большую роль. Формирующиеся в этих условиях магматические расплавы разной железистости и кремнекислотности должны обладать и разными физическими характеристиками. Последующее усреднение расплавов будет затруднено диффузионными процессами. Поэтому воздействие водорода может привести, в частности, не только к получению неоднородных расплавов, но и к формированию стратифицированных пород.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Антипин В.С., Коваленко В.И., Рябчиков И.Д.* Коэффициенты распределения редких элементов в магматических породах. М.: Наука, 1984. 252 с.
2. *Арутюнян Л.А., Саргсян Г.О.* Распределение Ni, Co, Mn между фазами в системах Mg_2SiO_4 – $NaAlSi_3O_8$ и Mg_2SiO_4 – $CaMgSi_2O_6$ – $NaAlSi_3O_8$ – $CaAl_2Si_2O_8$ (по экспериментальным данным) // Геохимия. 1982. № 7. С. 971–983.
3. *Безмен Н.И., Персиков Э.С., Сук Н.И.* Кинетические особенности расслоения основных магматических расплавов при их плавлении под давлением H_2 // Динамические модели физической геохимии. Новосибирск: Наука, 1982. С. 129–134.
4. *Белинский В.В.* Дегазация вещества верхней мантии как основной фактор магмообразования // Геология и геофизика. 1970. № 1. С. 10–21.
5. *Вернадский В.И.* Избранные сочинения. М.: Изд-во АН СССР, 1960. Т. IV, кн. 2. 651 с.
6. *Виноградов А.П.* Происхождение оболочек Земли // Изв. АН СССР. Сер. геол. 1962. № 11. С. 3–28.
7. *Волохов И.М.* Магмы, интателлурические растворы и магматические формации. Новосибирск: Наука, 1970. 166 с.
8. *Галактионова Н.В.* Водород в металлах. М.: Металлургия, 1967. 303 с.
9. *Есин О.А., Гельд П.В.* Физическая химия пирометаллургических процессов. М.: Металлургия, 1966. Ч. 2. 703 с.
10. *Жариков В.А.* Режим компонентов в расплавах и магматическое замещение // Проблемы петрологии и генетической минералогии. М.: Наука, 1969. Т. 1. С. 62–79.
11. *Жариков В.А.* Основы физико-химической петрологии. М.: Изд-во МГУ, 1976. 420 с.
12. *Кадик А.А., Френкель М.Я.* Декомпрессия пород коры и верхней мантии как механизм образования магмы. М.: Наука, 1982. 120 с.
13. *Кадик А.А., Хитаров Н.И.* Термодинамические условия плавления силикатов при высоких давлениях воды // Геохимия. 1969. № 5. С. 523–534.
14. *Кадик А.А., Лебедев Е.Б., Хитаров Н.И.* Вода в магматических расплавах. М.: Наука, 1971. 267 с.
15. *Коржинский Д.С.* Гранитизация как магматическое замещение // Изв. АН СССР. Сер. геол. 1952. № 2. С. 11–17.
16. *Коржинский Д.С.* Потоки трансмагматических растворов и процессы гранитизации // Магматизм, формации кристаллических пород и глубины Земли. М.: Наука, 1972. С. 144–152.
17. *Кузнецов Ю.А., Изох Э.П.* Геологические свидетельства интателлурических потоков тепла и ве-

щества как агентов метаморфизма и магмообразования // Проблемы петрологии и генетической минералогии. М.: Наука, 1969. С. 7–20.
18. *Ларин В.Н.* Гипотеза изначально гидридной Земли. М.: Недра, 1980. 216 с.
19. *Летников Ф.А., Карпов И.К., Киселев А.Г.* и др. Флюидный режим земной коры и верхней мантии. М.: Наука, 1977. 214 с.
20. *Линчевский Б.В., Шалькевич А.Б.* Метод измерения диффузии газов в жидких шлаках // Кинетика и термодинамика взаимодействия газов с жидкими металлами. М.: Наука, 1974. С. 185–188.
21. *Маракушев А.А.* Петрогенезис и рудообразование. М.: Наука, 1979. 260 с.
22. *Маракушев А.А., Безмен Н.И.* Специфика ликвации магмы под давлением водорода в связи с генезисом хондритов // Докл. АН СССР. 1980. **251.** № 5. С. 1222–1224.
23. *Маракушев А.А., Перчук Л.Л.* Термодинамическая модель флюидного режима Земли // Очерки физико-химической петрологии. М.: Наука, 1974. Вып. 4. С. 102–130.
24. *Мельник Ю.П.* Термодинамические свойства газов в условиях глубинного петрогенезиса. Киев: Наук. думка, 1978. 152 с.
25. *Немилов С.В.* Валентно-конфигурационная теория вязкого течения переохлажденных стеклообразующих жидкостей и ее экспериментальное обоснование // Физика и химия стекла. 1978. 4, № 2. С. 129–148.
26. *Никольский Н.С.* Условия кристаллизации некоторых восстановленных минеральных фаз и их петрогенетическая информативность // Вулканология и сейсмология. 1984. № 1. С. 45–58.
27. *Новохатский И.А.* Газы в окисных расплавах. М.: Металлургия, 1975. 216 с.
28. *Олейников Б.В., Округин А.В.* Ферритизация базитовых расплавов и ее петрологическое значение // Минералогия и геохимия ультраосновных и базитовых пород Якутии. Якутск: ЯФ СО АН СССР, 1981. С. 5–19.
29. *Павлов А.Л.* Гидриды и их роль в формировании силикатных расплавов и гидротермальных систем в земной коре // Проблемы дифференциации веществ в магматических и рудообразующих процессах. Новосибирск: Наука, 1977. С. 15–33.
30. *Персиков Э.С.* Вязкость магматических расплавов. М.: Наука, 1984. 160 с.
31. *Персиков Э.С.* Аппаратура и методы работы с водородом и смесями восстановленных газов // Современная техника и методы экспериментальной минералогии. М.: Наука, 1985. С. 139–142.
32. *Персиков Э.С., Эпельбаум М.Б.* Установка для исследования вязкости и плотности магматических расплавов при высоких давлениях // Эксперимент и техника высоких газовых и твердофазовых давлений. М.: Наука, 1978. С. 94–98.
33. *Персиков Э.С., Эпельбаум М.Б.* Механизм дифференциации магматических расплавов в экспериментах под давлением водорода // Геохимия. 1985. № 6. С. 739–746.
34. *Перчук Л.Л.* Термодинамический режим глубинного петрогенезиса. М.: Наука, 1973. 318 с.
35. *Петерсилье И.А.* Геология и геохимия природных газов. М.; Л.: Наука, 1964. 218 с.
36. *Пугин В.А., Солдатов И.А.* Плавление и кристаллизация альбита под давлением до 10 тыс. атм// Геохимия, 1973. № 9. С. 1294–1299.
37. *Семененко Н.П.* Геохимическая кислородно-водородная модель Земли. Киев: Наук. думка, 1974. 16 с.
38. *Соболев В.С.* Строение верхней мантии и способы образования магм. М.: Наука, 1973. 340 с.
39. *Соколов В.А.* Геохимия природных газов. М.: Недра, 1971. 245 с.
40. *Тиман Б.Л., Колотий О.Д.* Концентрационно-капиллярная конвекция при росте кристаллов // Рост из расплава и раствора в расплаве. М.: Наука, 1980. С. 235–236.
41. *Чехмир А.С., Эпельбаум М.Б.* Экспериментальное изучение диффузионной подвижности компонентов в кислых расплавах при различных P–T–X_{H_2O} параметрах // Очерки физико-химической петрологии. М.: Наука, 1982. Вып. 10. С. 204–215.
42. *Чехмир А.С., Персиков Э.С., Эпельбаум М.Б.* Экспериментальное определение транспорта водорода в модельном магматическом расплаве // Геохимия. 1985. № 5. С. 1024–1031.
43. *Эпельбаум М.Б.* Силикатные расплавы с летучими компонентами. М.: Наука, 1980. 255 с.
44. *Boettcher A.L., Burnham C.W., Windom R.E., Bohlen S.K.* Liquids, glasses, and the melting of silicates to high pressures // J. Geol. 1982. **90.** P. 127–138.
45. *Burnham C.W., Davis N.F.* The role of H_2O in silicate melts: Thermodynamic and phase relations in the system $NaAlSi_3O_8$–H_2O to 10 kilobars, 700° to 1100°C // Amer. J. Sci. 1974. **274.** P. 902–940.
46. *Chou I.M., Eugster H.P., Berens P., Weare J.H.* Diffusion of hydrogen through platinum membranes at high pressures and temperatures // Geochim. et cosmochim. acta. 1978. **42.** P. 281–288.
47. *Crank J.* Mathematics of Diffusion. Oxford: Clarendon press, 1956. 347 p.
48. *Daniels F., Alberty R.A.* Physical Chemistry. N.Y.; L.: Wiley, 1961. 750 p.
49. *Decker D.L., Vanfleet H.B.* Melting and high temperature electrical resistance of gold under pressure // Phys. Rev. 1965. **138.** P. 129–133.
50. *Eggler D.H., Kadik A.A.* The system $NaAlSi_3O_8$–H_2O–CO_2 to 20 kbar pressure: I. Compositional and thermodynamic relations of liguids and vapors coexisting with albite // Amer. Miner. 1979. **64.** P. 1036–1048.

51. *Freer R.* Diffusion in silicate minerals and glasses: A data digest and guide to the literature // Contribs. Mineral. and Petrol. 1981. **76.** P. 440–454.
52. *Irving A.J.* A review of experimental studies of crystal / liquid trace element partitioning // Geochim. et cosmochim. acta. 1978. **42.** P. 743–770.
53. *Johnston W.D., Chelko A.J.* Reduction of the glass by hydrogen // J. Amer. Ceram. Soc. 1970. **53,** N 6. P. 295–301.
54. *Mysen B.O., Kushiro I.* Pressure dependence of nickel partitioning between forsterite and aluminous silicate melts // Earth and Planet. Sci. Lett. 1979. **42.** P. 383–388.
55. *Navrotsky A., Capobianco C., Stebbins J.* Some thermodynamic and experimental constraints on the melting of albite at atmospheric and high pressure // J. Geol. 1982. **90.** P. 679–698.
56. *Schwabe D., Scharmann A.* Marangoni convection in open boat and crusible // Рост из расплава и раствора в расплаве. М.: Наука, 1980. С. 249–251.
57. *Takahashi E.* Partitioning of Ni^{2+}, Co^{2+}, Fe^{2+}, Mn^{2+} and Mg^{2+} between olivine and silicate melts: compositional dependence of partition coefficient // Geochim. et cosmochim. acta. 1978. **42.** P. 1829–1844.
58. *Wood B.J., Fraser P.G.* Elementary Thermodynamics for Geologists. Oxford: Oxford Univ. press, 1977. 180 p.
59. *Yoder H.S., Jun.* Generation of Basaltic Magma. Wash.: Nat. Acad. Sci., 1976. 215 p.

УДК. 552.11

В.Н. Зырянов, Н.В. Волчкова

ОБРАЗОВАНИЕ МАГМ ПОВЫШЕННОЙ ЩЕЛОЧНОСТИ

Щелочные породы представляют собой уникальные образования, интерес к которым не ослабевает на протяжении всей истории их изучения. Познание этих пород важно и в теоретическом, и в практическом отношении. Специфика минерального состава, химизма, структурных особенностей, тектонической позиции щелочных пород вызывает необходимость привлечения сложных концепций для объяснения их образования. Пристальное внимание к ним поддерживается стремлением обнаружения месторождений редких элементов, часто связанных с этими породами.

Многочисленные гипотезы образования щелочных пород, высказанные классиками петрографии на основании полевого и микроскопического изучения, имеют множество уязвимых мест. Решающая роль в критике этих представлений принадлежит экспериментальным исследованиям. В качестве примера можно назвать работы Д.У. Уоткинсона и П. Уайли [42], показавших несостоятельность признанной в течение длительного времени гипотезы ассимиляции известняков Дэли–Шенда. Несомненно, экспериментальные исследования в петрологии не только развенчивали те или иные построения. Они внесли и продолжают вносить серьезный позитивный вклад в решение проблемы щелочных пород. Эксперименты по частичному плавлению, фракционной кристаллизации, метасоматозу при высоких температурах и давлениях и ликвации в системах с летучими компонентами позволили подойти к объяснению многих сложных вопросов генезиса щелочных пород. Однако, с нашей точки зрения, ни один из перечисленных выше механизмов не объясняет полностью всего многообразия щелочных пород. Зарождаясь в мантии, щелочные расплавы часто имеют длительную историю в коре, эволюционируя до состояния, в котором они находятся в различных интрузивных, субвулканических и эффузивных телах. В предлагаемой работе мы попытались смоделировать образование щелочных расплавов при флюидно-магматическом взаимодействии. Эксперименты проводились в системах со сложным флюидом выше температуры ликвидуса, в газовых бомбах и аппаратах типа цилиндр–поршень.

Вначале было изучено взаимодействие базальтового расплава с водно-углекислым и щелочнокарбонатным флюидом при давлении 5 кбар, отвечающем глубинам 15–16 км. Эти эксперименты позволили проследить эволюцию расплава щелочного базальта в зависимости от количества и состава флюида. Полученный в этих опытах в качестве

одного из последних продуктов дифференциации расплав трахита был использован в экспериментах со щелочно-карбонатным флюидом для выяснения условий образования ассоциаций пересыщенных и недосыщенных кремнеземом щелочных пород в сериях вулканических островов. Совместное образование расплавов фонолита и пантеллерита было продемонстрировано в этих опытах за счет разделения жидкостей в присутствии определенного количества щелочных флюидов. Последним разделом этой серии экспериментов, отражающих условия в пределах земной коры, было исследование взаимодействия расплава фонолита с флюидом и сухим расплавом (K, Na)Cl, переменным по содержанию калия и натрия. Этими опытами показано соответствие составов флюида и щелочного расплава в отношении щелочей, а также механизм и причины псевдолейцитовой реакции.

Дальнейшие эксперименты были направлены на выяснение поведения базальтовых расплавов в условиях нижних частей коры и мантии Земли при давлении 11–25 кбар. Они показали возможность проявления базит-гипербазитового и силикатно-кремнисто-карбонатного расслоения в зависимости от давления, составов флюида и исходного базальта. Глубина 50 км была оценена в качестве верхней границы зарождения карбонатитовых расплавов. Для объяснения образования комплексов карбонатитов и щелочных пород были проведены модельные эксперименты по карбонатизации расплава основного плагиоклаза при давлении 1 и 20 кбар. Полученные результаты продемонстрировали механизм и пределы образования щелочных (фонолитовых) и щелочно-кремнисто-карбонатных расплавов, аналогичных наблюдаемым в продуктах извержения вулкана Олдоиньо-Ленгаи, и подтвердили гипотезу возможности формирования карбонатитовых комплексов при карбонатизации базальтовых расплавов. В заключительном разделе работы показана возможность образования высококалиевых основных расплавов при взаимодействии смеси гранатового лерцолита и щелочного базальта с калиевыми флюидами различного анионного состава. По данным этих опытов высказано предположение о возможном образовании лампроитов при флюидно-магматическом взаимодействии в условиях декомпрессии.

Ниже подробно изложены методика и результаты всех перечисленных исследований, посвященных проблеме генезиса щелочных магм.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ РАСПЛАВА ЩЕЛОЧНОГО БАЗАЛЬТА С ФЛЮИДОМ

Щелочной базальт является исходной породой, при дифференциации которой возможно образование щелочных пород. Дифференциаты щелочного базальта наиболее наглядно представлены в вулканических сериях океанических островов. В этих объектах хорошо известны последовательно сменяющиеся во времени щелочные базальты, гавайиты, муджиериты, бенмореиты, трахиты,фонолиты, пантеллериты. Причем в некоторых случаях дифференциация заканчивается трахитом (Гебридские, Гавайские острова), в других наблюдается более полная дифференциация,в результате которой появляются фонолиты и пантеллериты (Новая Зеландия) [17, 23].

Последовательную смену пород в сериях океанических островов неоднократно пытались объяснить кристаллизационной дифференциацией. Согласно этой модели в лучшем случае в качестве конечного члена серии можно получить трахит. Более крайние дифференциаты серий – фонолит и пантеллерит – не могут быть образованы при снижении температуры, так как между гранитным и фонолитовым минимумами существует температурный барьер, установленный еще экспериментами Н. Боуэна [21]. В связи с этим можно предположить, что дифференцирующиеся серии щелочного базальта обязаны своим происхождением не только фракционной кристаллизации, но и другим механизмам, проявившимся на ранних этапах эволюции магматических очагов. Для проверки сделанного предположения были проведены экспериментальные исследования взаимодействия расплава щелочного базальта с флюидом в условиях избытка воды.

Таблица 1

Результаты опытов по взаимодействию расплава щелочного базальта с флюидом при $T = 1100°$ С и $P_{фл} = 5$ кбар

№ опыта	Содержание H_2O, мас.%*	Продукты опытов (стекла)	№ опыта	Содержание H_2O, мас.%*	Продукты опытов (стекла)
	$C_2H_2O_4 \cdot 2H_2O$			Na_2CO_3	
2/3	I	Лерцолит–трахиандезит (трахит)	2/1	I	Оливиновый меланефелинит–муджиерит
5/3	II	Лерцолит-гиперстеновый базальт	5/1	II	Оливиновый меланефелинит–нефелиновый трахибазальт
7/2	III	Лерцолит-оливиновый меланефелинит	7/3	III	Оливиновый меланефелинит–ийолит

* В табл. 1 и 2: I – 10%, II – 20%, III – 50% H_2O.

Эксперименты проводили в газовых бомбах с внутренним нагревом при $T = 1100°$ С и $P_{фл} = 5$ кбар[1]. В качестве исходного материала использовали щелочной оливиновый базальт TF-38 из лавового потока. Состав базальта TF-38 (в мас.%): SiO_2 – 44,31; TiO_2 – 1,58; Al_2O_3 –13,89; Fe_2O_3 – 2,49; FeO – 7,98; MnO – 0,17; MgO – 13,78; CaO – 10,52; Na_2O – 2,49; K_2O – 0,73; H_2O – 0,98; P_2O_5 – 0,17; сумма – 99,09. Нормативный состав: *Or* – 3,89; *Ab* –11,53; *Ne*– 5,11; *An* – 24,75; *Cpx* – 21,17; *Ol* – 24,62; *Ilm* – 3,03; *Mt* – 3,70; *Ap* – 0,34.

Микроскопическое изучение и расчет нормативного минерального состава показали, что базальт TF-38 соответствует щелочному типу. Вкрапленники в породе представлены оливином (Fa_{38}), плагиоклазом (An_{65}) и клинопироксеном. В оливинах наблюдаются включения шпинели, плагиоклаз окружен каемками альбита или анортоклаза. Основная масса сложена мелкими зернами оливина, магнетита, клинопироксена и небольшим количеством интерстиционного стекла, имеет гиалопилитовую или интерсертальную структуру. Ниже приведены формулы минералов и состав стекла из базальта TF-38, полученные с помощью анализа на микрозонде "Camebax".

Оливин $(Mg_{1,70}Fe_{0,26}Mn_{0,01})_{1,97}Si_{0,97}O_4$.

Клинопироксен $(Ca_{0,84}Fe_{0,16})(Mg_{0,69}Fe_{0,16}Ti_{0,07}Na_{0,03}Al_{0,01})_{0,96}(Si_{1,77}Al_{0,23})_2O_6$.

Плагиоклаз $(Ca_{0,69}Na_{0,26}K_{0,01}Fe_{0,02}Mg_{0,02})_{1,00}(Al_{1,69}Si_{0,28})_{1,97}Si_2O_8$.

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

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

Стекло SiO_2 50,1; TiO_2 2,4; Al_2O_3 14,1; $(Fe_2O_3 + FeO)$ 9,9; MnO 0,1; MgO 3,9; CaO 12,9; Na_2O 1,9; K_2O 4,1; Cr_2O_3 0,5; сумма 99,9.

Базальт TF-38 использовался в двух сериях опытов с флюидом $C_2H_2O_4 \cdot 2H_2O$ и Na_2CO_3 при отношении навеска: флюид-10 : 1 и содержании воды 10, 20 и 50 мас.% (табл. 1, рис. 1). Эксперименты должны были выявить влияние анионного состава и концентрации флюида на степень дифференциации и состав продуктов, получающихся при флюидно-магматическом взаимодействии в области ликвидуса.

[1] Приняты следующие условные обозначения: *Ab* – альбит, *Amf* – амфибол, *An* – анортит, *Ap* – апатит, *Bi* – биотит, *Car* – карбонат, *Cpx* – клинопироксен, *En* – энстатит, *Fa* – фаялит, *fl* – флюид, *Fo* – форстерит, *Fsp* – калиевый полевой шпат, *Gl* – стекло, *Gr* – гранат, *Ilm* – ильменит, *Ks* – кальсилит, *Lar* – ларнит, *Lc*– лейцит, *Mt* – магнетит, *Mtch* – монтичеллит, *Ne* – нефелин, *Ol* – оливин, *Or* – ортоклаз, *Pl* – плагиоклаз, *Q* – кварц, *QFM* – буферная ассоциация кварц+фаялит+магнетит, *San* – санидин, *Wol* – волластонит, *Phl* – флогопит. $X_K = K/(K + Na)$ – мольная доля K в минералах, *T* – температура, ° С; *P* – давление, кбар.

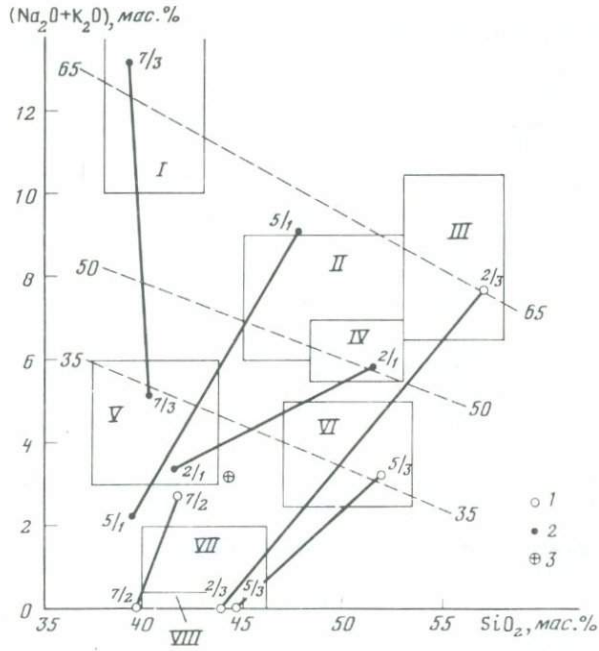


Рис. 1. Положение составов сосуществующих расплавов, полученных при взаимодействии щелочного базальта с флюидом $C_2H_2O_4 \cdot 2H_2O$ (*1*) и Na_2CO_3 (*2*) при T=1100°С и $P_{фл}$=5кбар, относительно полей природных пород (*3* – исходный щелочной базальт *TF*-38)

I – ийолиты; *II* – нефелиновые трахибазальты; *III* – латиты; *IV* – муджиериты; *V* – оливиновые меланефелиниты; *VI* – гиперстеновые базальты; *VII* – роговообманковые перидотиты; *VIII* – лерцолиты; пунктирные линии – индекс дифференциации (по [39])

Платиновые ампулы после заполнения их смесью тонкоизмельченного базальта, щавелевой кислоты или Na_2CO_3 и воды заваривали и помещали в большую ампулу с водой, необходимой для поддержания заданной концентрации флюида в опытах при высокой температуре. После герметизации большие ампулы выдерживали в газовых бомбах при заданных параметрах в течение 7 ч, а затем закаливали. . Микроскопически продукты опытов были представлены неоднородными серыми стеклами. Неоднородность появлялась в них в виде прослоев или шарообразных обособлений различных оттенков серого цвета. Стекла исследовали под микроскопом и анализировали на микрозонде "Camebax" с полупроводниковым детектором в ИЭМ АН СССР. Результаты представлены в табл. 1, 2. На рис. 1, построенном по данным табл. 2, наглядно видны различия в продуктах опытов, полученных при участии водно-углекислого и щелочно-карбонатного флюида при разном содержании воды.

Флюид $C_2H_2O_4 \cdot 2H_2O$ задавался в таком соотношении с навеской базальта, чтобы при его диссоциации на CO_2 и H_2O содержание воды составляло 10, 20 и 50 мас.%. В результате взаимодействия водно-углекислого флюида с расплавом щелочного базальта при любом содержании воды образовывался ультраосновной расплав, сосуществующий в зависимости от содержания воды с трахиандезитовым (10% H_2O), толеитовым (20% H_2O) или меланефелинитовым (50% H_2O) расплавом. Продукты опытов, полученные при 20 и 50% H_2O, не имеют аналогов в дифференцированных сериях щелочных базальтов. Избыток воды обусловил экстракцию щелочей, кремнезема и глинозема из расплава и образование расплавов, иллюстрирующих базит-гипербазитовое расслоение. Характерно, что с возрастанием содержания воды в этих опытах наблюдалось сближение составов расплавов в отношении как кремнезема, так и щелочей. В оп. 2/3 при 10% H_2O образовались расплавы лерцолита и трахиандезито-базальта.

Таблица 2

Продукты опытов, полученные при взаимодействии щелочного базальта с флюидом при $T=1100^\circ$ С и $P_{фл}=5$ кбар

Компоненты	10* (2/1) I		20 (5/1) II		50 (7/3) III	
			Na_2CO_3			
SiO_2	41,49	51,53	39,41	47,66	39,21	40,22
TiO_2	1,84	0,41	1,92	0,26	0,38	2,14
Al_2O_3	12,52	18,82	10,55	22,30	18,5	9,94
FeO**	8,64	1,84	7,54	2,62	4,18	7,71
MnO	0,25	0,11	0,16	0,18	0,29	0,32
MgO	15,82	0,05	15,93	0,42	0,78	12,9
CaO	10,89	3,48	10,93	2,96	4,87	11,99
Na_2O	2,93	4,44	1,76	8,1	12,06	4,57
K_2O	0,46	1,43	0,26	1,01	1,17	0,67
Cr_2O_3	0,10	0,05	0,16	1,01	0,04	0,08
Сумма	94,94	82,16	88,62	86,52	81,48	90,54

*Содержание воды (в мас.%). В скобках – № опыта. Римские цифры – см. примечание к табл. 1.
**Все железо в виде FeO.

Компоненты	10 (2/3) I		20 (5/3) II		50 (7/2) III	
			$C_2H_2O_4 \cdot 2H_2O$			
SiO_2	43,91	57,04	44,92	52,06	39,86	42,68
TiO_2	2,32	0,56	1,94	0,49	–	2,09
Al_2O_3	13,07	23,50	9,96	23,73	–	15,97
FeO**	7,41	3,26	7,49	1,89	10,63	6,87
MnO	0,17	0,24	0,19	1,15	0,77	0,28
MgO	13,11	–	13,56	0,02	45,29	15,67
CaO	18,65	1,77	18,31	6,05	0,60	5,94
Na_2O	0,17	5,78	0,25	2,00	–	11,07
K_2O	–	2	–	1,22	0,01	1,88
Cr_2O_3	0,13	0,03	0,21	0,06	0,11	0,16
Сумма	98,94	94,18	96,83	88,67	97,27	102,61

Появление этой ассоциации подтверждает данные А. Беттчера [20] о генерации андезитовых расплавов за счет избытка воды в зонах субдукции.

В оп. 7/2 в присутствии 50% H_2O происходило настолько интенсивное выщелачивание, что в обоих сосуществующих расплавах содержание кремнезема и щелочей ниже, чем в исходном базальте (см. рис. 1). Дифференциация такого типа не характерна для природных объектов. Это обстоятельство и расположение фигуративных точек сосуществующих расплавов относительно исходного базальта при 10, 20, и 50% воды (см. рис. 1) позволяет оценить предельное содержание воды в системе расплав базальта–флюид при 1100°С и 5 кбар не выше 25 мас.%.

Продукты взаимодействия щелочно-карбонатного флюида с расплавом базальта существенно отличаются от полученных в опытах с водно-углекислым флюидом при тех же параметрах.

Во всех опытах независимо от содержания воды (от 10 до 50%) образовались щелочно-ультраосновные расплавы типа оливинового меланефелинита и сосуществующие с ними расплавы муджиерита (10% H_2O), трахибазальта (20%) и ийолита (50%). Таким образом, увеличение содержания воды в опытах привело к увеличению щелочности

и снижению кремнекислотности в сосуществующих с меланефелинитом расплавах ряда муджиерит–трахибазальт–ийолит. Тренд дифференциации в этом ряду соответствует последовательности образования пород на океанических островах. Судя по направлению коннод относительно линий индекса дифференциации ($Q + Ab + Or + Ne + Lc$) [39], наиболее реальной для природных условий представляется ассоциация нефелинита и трахибазальта в оп. 5/1 (см. рис. 1). По-видимому, увеличение концентрации Na_2CO_3 при постоянном содержании воды (20%) может привести к более контрастному расслоению расплава щелочного базальта вплоть до образования трахита.

В продуктах оп. 7/3 при содержании 50% воды, как и в присутствии водно-углекислого флюида, образовалась неизвестная в природе ассоциация ийолита и меланефелинита. Положение фигуративных точек этих пород относительно исходного базальта (см. рис. 1) и отсутствие в природе подобных ассоциаций подтверждают сделанный ранее вывод о нереальности высокого содержания (50 мас.%) воды в системе расплав базальта–флюид. Вероятно, как и в присутствии водно-углекислого флюида, максимальное содержание воды в данной системе при 1100°С и 5 кбар не должно быть выше 25 мас.%.

Проведенные эксперименты показали возможность проявления неоднородности расплава базальта независимо от состава флюида. Изменение содержания воды в системе приводит к смене составов новообразованных силикатных расплавов, эволюционирующих в соответствии с наблюдаемыми в природе сериями океанических островов. Мы не настаиваем на ликвационном механизме дифференциации расплава базальта, однако наблюдаемая гетерогенность флюидонасыщенного силикатного расплава может быть одной из причин формирования дифференцированных серий базальтов океанических островов.

Исходя из предположения о возможности образования трахита в результате дифференциации расплава щелочного базальта под влиянием флюида, следующая серия экспериментов была проведена в системе расплав трахита–флюид.

СИСТЕМА ТРАХИТ–ФЛЮИД В НАДЛИКВИДУСНОЙ ОБЛАСТИ

Пространственно совмещенные серии недосыщенных и пересыщенных кремнеземом щелочных пород интерпретировались Н. Боуэном как остаточная петрогенетическая система. В природе эти серии встречаются в различной геологической обстановке. В областях завершенной складчатости они представлены интрузивной фацией, включающей граниты, щелочные и нефелиновые сиениты и небольшие тела щелочных гранитов, широко распространенные в Туве, Забайкалье и Казахстане [9, 16]. В рифтах древних платформ известны проявления как эффузивных, так и интрузивных фаций щелочного магматизма. Так, в рифтах Эфиопии описана базальт-трахит-фонолитовая серия Вильямса, сложенная базальтами, трахитами, фонолитами, кварцевыми сиенитами, сиенитами и щелочными гранитами [12]. Наиболее полно ассоциация трахитов–фонолитов–комендитов или пантеллеритов представлена в дифференцированных сериях щелочных базальтов на океанических островах. Эти серии, хорошо известные и описанные на островах Атлантического и Тихого океанов, представлены последовательным рядом щелочной оливиновый базальт–гавайит–муджиерит–трахит–фонолит (пантеллерит).

С позиций кристаллизационной дифференциации можно объяснить последовательное образование пород серии вплоть до появления трахита. Попытки объяснения последовательного формирования недосыщенных и пересыщенных кремнеземом пород, несмотря на использование данных экспериментов, до настоящего времени не увенчались успехом. Гипотеза фракционной кристаллизации не смогла "преодолеть" термальный барьер между гранитным и нефелин-сиенитовым минимумами, известный на диаграмме $Q–Ne–Ks$ еще из работ Дж. Шерера и Н. Боуэна [38]. Ни одна из существующих гипотез происхождения щелочных пород не в состоянии объяснить образование

Таблица 3

Состав (в мас.%) полевошпатового стекла (Or_{26}), трахита (обр. 8141) и слагающих его минералов

Компоненты	Or_{26}	8141	$San(9)$*	$Pl_{26}(3)$	$Ab(2)$	$Cpx(1)$	$Bi_1(10)$	$Bi_2(1)$
SiO_2	66,20	59,24	64,23	62,76	66,79	51,88	34,02	43,67
TiO_2	–	0,63	0,54	0,05	–	0,05	4,25	3,41
Al_2O_3	19,45	15,94	18,82	23,88	21,25	1,13	15,19	16,33
Fe_2O_3	–	2,08	–	–	–	–	–	–
FeO	–	2,79	1,27	0,38	0,06	10,40	19,31	15,72
MgO	–	2,82	0,21	0,09	–	12,76	13,48	9,49
MnO	–	0,08	0,18	–	0,02	1,04	0,81	0,51
CaO	0,23	4,65	0,38	4,08	1,12	22,11	–	0,13
Na_2O	8,82	3,94	6,99	7,69	10,32	0,29	0,33	1,38
K_2O	4,42	6,03	7,18	1,05	0,44	–	9,50	9,43
P_2O_5	–	0,05	–	–	–	–	–	–
CO_2	–	1,07	–	–	–	–	–	–
Сумма	99,12	99,32	99,80	99,98	100,00	99,66	96,89	100,07

*В скобках – число проанализированных зерен.

из одного магматического очага щелочных гранитов и нефелиновых сиенитов. Петрологические и геохимические исследования массивов щелочных гранитов и нефелиновых сиенитов, развитых в областях завершенной складчатости [9, 16], свидетельствуют о повышенном содержании летучих, главным образом фтора, воды и углекислоты, в исходных расплавах. Это обстоятельство определило постановку экспериментов по взаимодействию щелочно-фторидного и щелочно-карбонатного флюидов с водонасыщенным расплавом трахита в надликвидусной области. Эксперименты проводили в газовых бомбах с внутренним нагревом при $T = 800^{\circ}C$ и $P_{фл} = 5$ кбар. В качестве исходных материалов использовали трахит (обр. 8141) из дайки района Косово (Югославия), любезно предоставленный Е.В. Свешниковой, и полевошпатовое стекло Or_{26}, приготовленное сплавлением смеси природного альбита и микроклина (табл. 3). Навеску тонко измельченного силиката и соли в соотношении 10:1 помещали в Pt-ампулу вместе с 10 или 30% дистиллированной воды. По три снаряженные ампулы помещали в Pt-ампулу большого диаметра, заполненную водой для буферирования концентрации флюида при высокой температуре. После выдержки в режиме в течение 5–48 ч проводили закалку. Точность регулирования и контроля температуры составляла $\pm 5^{\circ}C$, давления ± 50 кг/см^2. Продукты опытов изучали под микроскопом и анализировали на микрозонде "Camebax" с полупроводниковым детектором. Результаты опытов приведены в табл. 4, 5 и на рис. 2. Они демонстрируют влияние анионного состава флюида и концентрации соли на состав и характер расплавов. Во всех экспериментах были получены закаленные стекла, в которых наблюдалось капельное или линзовидное разделение на несмешивающиеся жидкости, различаемые макроскопически по форме и цвету. В некоторых опытах присутствовали ликвидусные фазы (*Ol* или *Cpx*), во флюиде были обнаружены флюорит и фториды магния и марганца.

На рис. 2 составы сосуществующих в экспериментах расплавов сопоставлены со средними составами щелочных пород. На диаграмме четко проявлена зависимость характера дифференциации расплава от содержания соли во флюиде и его анионного состава. Образование контрастных фонолитовых и пантеллеритовых расплавов произошло при взаимодействии расплава трахита (оп. 3/2) и полевошпатового стекла (оп. 3/3) с флюидом, богатым NaF. Увеличение содержания воды до 30% способствовало образованию ассоциации щелочной трахит–миаскит как с флюидом NaF (оп. 6/3), так и с Na_2CO_3 (оп. 6/1). Единственным отличием продуктов этих опытов было появ-

Таблица 4

Условия и продукты опытов в системе трахит–флюид при $T = 800°$ С и $P = 5$ кбар

№ опыта	Исходные материалы		H_2O в ампуле, мас.%	Время опыта, ч	Продукты опыта	Примечание
	силикат	соль				
3/2	Трахит	NaF	10	48	Фонолит+пантеллерит + CaF_2	Темно-серое стекло вверху, белое с пузырями внизу
3/3	Стекло	NaF	10	48	Фонолит+пантеллерит	Молочно-белое стекло внизу, светло-серое вверху
6/1	Трахит	Na_2CO_3	30	5	Миаскит+трахит+ +диопсид	Бледно-зеленое стекло в центре, прозрачное по краям
6/3	Стекло	NaF	30	5	Миаскит+трахит+ +оливин	Прозрачные шарики в молочно-белом стекле

Таблица 5

Составы фаз (в мас.%) в продуктах опытов в системе трахит–флюид при $T = 800°$ С, $P_{фл} = 5$ кбар

Компоненты	3/2		3/3		6/3		6/1			
	фонолит	пантеллерит	фонолит	пантеллерит	миаскит	щелочной трахит	*Ol*	миаскит	трахит	*Cpx*
SiO_2	63,74	67,59	56,24	68,02	57,17	60,88	40,41	56,20	61,07	55,63
TiO_2	0,65	0,36	0,05	0,60	0,13	0,00	0,09	0,55	0,58	0,14
Al_2O_3	16,40	17,57	17,12	16,89	18,19	19,15	–	15,96	17,48	–
FeO	2,93	3,23	0,09	4,06	0,17	0,01	9,70	0,36	0,7	2,51
MnO	0,59	0,08	0,07	–	0,02	0,08	0,29	0,23	0,20	0,71
MgO	0,30	0,25	–	–	–	–	48,22	0,00	0,11	17,40
CaO	0,55	0,02	9,86	–	–	–	0,02	0,25	0,20	23,65
Na_2O	9,22	5,04	3,77	4,23	10,08	8,48	0,00	7,57	4,77	0,17
K_2O	5,62	5,60	13,63	6,01	3,03	3,44	0,00	5,37	5,23	–
Сумма	100,00	99,73	100,83	99,81	88,79	92,04	98,73	86,49	90,34	100,11

ление оливина в качестве ликвидусной фазы при флюиде NaF и диопсида при Na_2CO_3. В природе подобная миаскит-сиенитовая ассоциация пород известна в Вишневогорском и Ильменогорском массивах на Урале.

В продуктах всех охарактеризованных выше опытов присутствовали ассоциации кварцнормативных и нефелиннормативных расплавов. На основании проведенных экспериментов можно предположить следующий механизм дифференциации. Накопление летучих может происходить в расплаве трахита в результате его образования в процессе кристаллизационной дифференциации. Взаимодействуя с нефелиннормативным расплавом трахита, фторидный флюид экстрагирует из него кальций, магний, марганец и железо. В результате расплав оказывается неустойчивым и распадается на две несмешивающиеся жидкости: фонолитовую – нефелиннормативную и пантеллеритовую – кварцнормативную. Возможно, несколько более низкая температура фонолитового минимума по сравнению с гранитным определяет последовательность излияний: фонолит–пантеллерит в сериях океанических островов. Попытка объяснить образование пантеллеритов за счет избытка воды в верхних частях магматических очагов была сделана Р.Ф. Мартином [33]. В его опытах происходило взаимодействие воды с расплавом щелочного базальта, перидотита и трахибазальта. Флюид после опыта

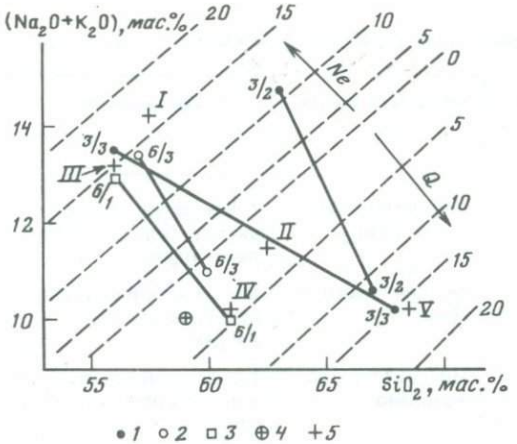


Рис. 2. Положение составов сосуществующих расплавов в системе трахит–флюид относительно средних типов пород (по Дэли)
1 – опыты с флюидом NaF + 10% H_2O; *2* – опыты с флюидом NaF + 30% H_2O; *3* – опыты с флюидом Na_2CO_3 + 30% H_2O; *4* – исходный трахит (8141); *5* – средние составы изверженных пород: *I* – фонолит, *II* – щелочной трахит, *III* – миаскит, *IV* – трахит, *V* – пантеллерит

был насыщен кремнием, алюминием и железом в соотношениях, характерных для гранитов и сиенитов. Эти опыты продемонстрировали возможность получения кислых выплавок, а не образования ассоциации кварц- и нефелиннормативных расплавов. Эксперименты подтвердили правильность использования щелочного флюида в наших опытах. Несомненно, процессы расплавной дифференциации не проходят в чистом виде. Они осложняются кристаллизацией фаз, что усиливает тенденцию к зарождению нестабильных расплавов, распадающихся на несмешивающиеся жидкости.

Проведенное исследование не претендует на окончательное решение вопроса о механизмах дифференциации щелочных расплавов. Роль флюидно-магматического взаимодействия может быть доминирующей, а может проявляться совместно с фракционной кристаллизацией. Проведенные эксперименты и петрологические исследования [1] однозначно указывают на необходимость участия концентрированного солевого флюида в процессах образования серий пересыщенных и недосыщенных кремнеземом щелочных пород.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ РАСПЛАВА ФОНОЛИТА С ФЛЮИДОМ (K, Na)Cl

Для оценки условий генерации существенно калиевых и натриевых щелочных магм необходимы экспериментальные данные по равновесиям расплавов с флюидом переменного состава в отношении калия и натрия. В результате аналогичных исследований взаимодействия гранитного расплава с калиево-натриевым флюидом были установлены близкие по содержанию калия и натрия составы магматического расплава и генерирующего его флюида выше температуры ликвидуса [11]. В этих опытах были получены гомогенные расплавы гранита, отвечающие любым случаям существования гранитных пород в природе. Распределение калия и натрия между флюидом и расплавом слабо отклоняется от идеального, причем отклонение увеличивается с возрастанием давления [11]. В настоящей работе для изучения взаимодействия расплавов щелочных пород с флюидом мы выбрали фонолит. Исследование проводилось с целью определения коффициента распределения K и Na в равновесии пересыщенного флюидом силикатного расплава со щелочно-хлоридной фазой, а также для выяснения причин протекания псевдолейцитовой реакции $2Lc = Ne + Fsp$. В чисто калиевой системе реакция $2Lc = Ks + Fsp$ была изучена экспериментально С. Скарфом, В. Лусом и О. Таттлом [36] и Д. Линдсли [32]. Согласно данным этих исследователей, при снижении температуры или повышении давления лейцит распадается на ассоциацию кальсилит+санидин. В природе такая ассоциация встречается очень редко. Кальсилит-санидиновые породы – сынныриты – известны в массивах Сыннырь и Мурун. Подавляющая масса псевдолейцитов состоит из нефелина и полевого шпата в соотношениях, характерных для мас-

Таблица 6

Состав фаз (в мас. %), полученных при взаимодействии расплава фонолита с расплавом (K, Na)Cl при 1100 и 1300° С, $P \approx 6$ бар

№ опыта	Фаза	Число анализов	SiO_2	Al_2O_3	Na_2O	K_2O	Cl	Сумма	X_K^s	X_K^{fl}
					1300° С					
1	*Gl*	8	60,06	25,29	13,05	0,92	0,64	99,96	0,64	0,10
2	*Gl*	6	58,81	24,79	13,20	2,56	0,61	99,97	0,11	0,15
3	*Gl*	7	57,53	24,69	13,02	4,7	0,57	100,51	0,15	0,20
4	*Gl*	6	55,82	24,04	14,04	5,59	0,50	99,99	0,21	0,25
5	*Gl*	5	57,08	24,33	10,56	7,47	0,43	99,87	0,36	0,30
6	*Gl*	16	56,20	23,73	9,83	10,14	0,33	100,23	0,40	0,44
7	*Gl*	6	53,82	23,45	9,24	13,18	0,2	99,89	0,48	0,56
8	*Lc*	4	55,48	22,17	1,41	20,82	0,11	99,99	0,91	0,70
9	*Lc*	4	56,44	21,72	1,21	20,48	0,16	100,01	0,93	0,81
10	*Lc*	5	55,29	22,48	0,34	21,79	0,09	99,99	0,97	0,92
					1100° С					
3–7	*Lc*	5	52,5	24,0	0,6	22,8	0,1	100,00	0,96	0,60
3–8	*Lc*	8	55,4	21,8	–	22,4	0,3	99,90	1,00	0,66
3–10	*Lc*	8	56,7	21,8	–	21,1	0,3	99,9	1,00	0,85

Примечание. X_K – мольная доля K(K/(K + Na) в стекле и лейците (*s*) или флюиде (*fl*).

сивов нефелиновых сиенитов. Поэтому выяснение причин протекания псевдолейцитовой реакции в Na-содержащей системе, а также эволюции нефелин-полевошпатовых или фонолитовых расплавов представляется интересным для петрологии щелочных пород.

Нашими предыдущими экспериментами [11] было показано, что коэффициент распределения в условном равновесии раствора хлоридов щелочей с безводным их расплавом равен единице. Это значит, что модель силикатный расплав + солевой расплав эквивалентна модели силикатный расплав + флюид. Проведены три серии опытов: 1) при $T = 1300°$ С и давлении насыщенного пара солевого расплава; 2) аналогичные опыты при $T = 1100°$ С; 3) при $T = 1100°$ С и давлении флюида 5 кбар.

Эксперименты первой серии проводили в запаянных платиновых ампулах или в ампулах из кварцевого стекла, в которых силикатная навеска находилась в открытой никелевой чащечке, а свободное пространство на 3/4 объема заполнялось смесью солей, изменяющейся по составу от NaCl до KCl. Время, необходимое для достижения равновесия, составляло 48 ч при 1100° С и 23 ч при 1300° С. Нагрев осуществляли в печи с силитовыми нагревателями. Температурный режим поддерживался автоматически с точностью ± 5° С.

Опыты при давлении флюида 5 кбар проводили в газостатах с внутренним нагревом. Платиновые ампулы диаметром 3 мм по пять штук загружали в ампулу диаметром 7 мм, в которую заливали воду, что обеспечивало сохранение флюида во внутренних ампулах. В этих опытах время протекания реакций 6 ч.

В качестве исходного вещества во всех опытах использовали гомогенное стекло, приготовленное из смеси природных нефелина и щелочного полевого шпата переплавлением в алундовых тиглях с крышками из окиси циркония при $T = 1800°$ С. Состав этого стекла отвечает среднему составу фонолита: $Ne_{57,3}Ks_{7,6}Q_{35,1}$.

Вначале были проведены опыты при $T = 1300°$ С. Состав солевого расплава в равновесии с фонолитовым стеклом задавался по мольной доле калия в пределах $0{,}94 \geqslant X_K \geqslant 0{,}04$ через равные промежутки для 10 составов. Результаты опытов приведены в табл. 6 и на рис. 3. Распределение натрия и калия между расплавом (K, Na) Cl и стеклом фонолитового состава приближается к идеальному. Средняя величина коэффициента распределения (K_D) равна 1,25. Продукты опытов представлены гомогенным стек-

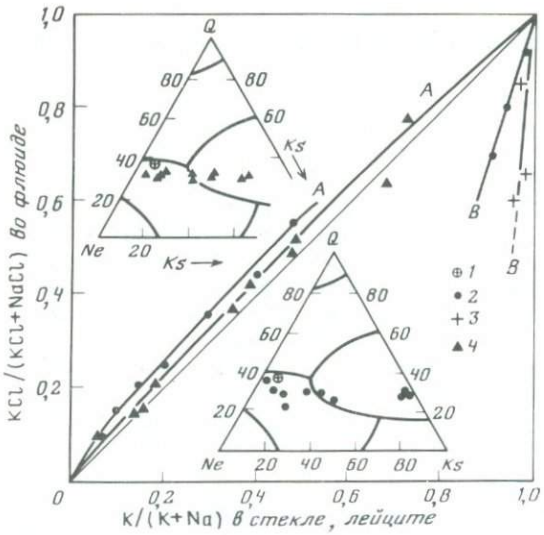


Рис. 3. Изотермы распределения натрия и калия между расплавом фонолита (*A*), лейцитом (*B*) и флюидом (K, Na) Cl

1 – исходное стекло; *2* – результаты опытов при 1300° С и 6 бар; *3* – результаты опытов при 1100° С и 6 кбар; *4* – результаты опытов при 1100° С и 5 кбар

лом с максимальным содержанием K_2O 13,18 мас.% (X_K^s = 0,48, оп. 7). Этот образец обнаруживает слабую неоднородность в отношении содержаний кремния, алюминия и щелочей, что может быть вызвано появлением зародышей кристаллических фаз, так как температура ликвидуса стекла такого состава находится вблизи 1300°С, согласно данным Дж. Шейрера [37] для сухой системы *Ne–Ks–Qz*. Таким образом, перегретые расплавы фонолита могут генерироваться флюидами соответствующего им состава по содержанию калия и натрия. Подобные соотношения, согласно нашим экспериментальным данным [11], наблюдаются при взаимодействии расплава гранита с флюидом. Существенным отличием поведения фонолитовых и гранитных расплавов является направление отклонения кривых распределения щелочных металлов от идеального: положительное у первых и отрицательное у вторых. Фонолитовые расплавы всегда более калиевые, а гранитные – более натриевые, чем генерирующие их флюиды, что объясняется более высокой активностью натрия по сравнению с калием в расплавах с избытком кремнезема.

Во флюиде, генерирующем расплав фонолита при 1300°С, максимальное X_K = 0,6. Увеличение калиевости флюида принципиально меняет картину минералообразования. В продуктах опытов, равновесных с флюидом при $X_K \geqslant 0{,}6$, формируется твердый раствор лейцита. Существование последнего в кристаллическом состоянии связано с чрезвычайно высокой температурой его плавления: 1686°С для чисто калиевого состава и около 1600°С для твердых растворов с максимальным содержанием натрия (см. табл. 6 и рис. 3). Интересно отметить, что состав твердого раствора лейцита в оп. 8 соответствует составу сыннырита [8]. Такой лейцит может превращаться в ассоциацию *Ks + San* за счет реакции в твердом состоянии, как это было продемонстрировано экспериментами С. Скарфа и др. [36], при понижении температуры и постоянном давлении. Условия такого превращения для массива Сынныр можно оценить, используя значения температуры гомогенизации первичного включения 910°С и диаграмму [36], по которой давление флюида при этой температуре составляет около 3 кбар.

Следующая серия опытов по взаимодействию фонолитового расплава с расплавом (K, Na) Cl была проведена при T = 1100°С. Результаты опытов для существенно калиевых составов представлены в табл. 6 и на рис. 3. Твердый раствор лейцита содержит при этой температуре значительно меньше натрия по сравнению с лейцитом, образованным при 1300°С. Так, в равновесии с "флюидом", у которого X_K = 0,6, при T = 1100°С кристаллизовался лейцит с X_K = 0,97, а при 1300°С – с X_K = 0,87. В натриевой области при 1100°С расплав фонолита закаливался в виде полевошпатового стекла и минералов. В равновесии с расплавом (K, Na) Cl в интервале $0 \leqslant X_K \leqslant 0{,}12$ в стекле кристаллизовался содалит, в интервале $0{,}12 \leqslant X_K^{fl} \leqslant 0{,}15$ – содалит и нефелин, а при $0{,}15 \leqslant X_K^{fl} \leqslant 0{,}60$ – нефелин. Опыты при T = 1100°С и P = 6 бар позволили лишь получить информацию о составе твердого раствора лейцита в равновесии с солевым расплавом. Опыты по взаимодействию расплава фонолита с водно-солевым флюидом (K, Na) Cl были проведены при 1100°С и $P_{фл}$ = 5 кбар (табл. 7; см. рис. 3). Кривая распределения

Таблица 7

Состав стекол (в мас. %), полученных в опытах по взаимодействию расплава фонолита с флюидом (K, Na)Cl при $T = 1100^\circ$C, $P_{фл}$ =5 кбар

Компоненты	1 (8)*	2 (9)	3 (6)	4 (7)	5 (6)	6 (6)	7 (8)	8 (7)	9 (6)	10 (9)
SiO_2	60,1	59,4	58,9	59,8	58,3	58,9	57,6	57,6	57,5	57,1
Al_2O_3	23,5	23,7	23,7	23,5	22,8	22,6	22,8	22,7	22,4	22,2
Na_2O	13,4	12,2	12,6	11,7	9,6	8,7	7,7	7,8	4,6	4,0
K_2O	1,6	3,3	3,5	3,9	8,0	8,6	10,8	10,9	14,7	15,8
Cl	1,28	1,21	1,15	0,92	0,95	0,92	0,90	0,90	0,68	0,68
Сумма	99,88	99,81	99,85	99,82	99,65	99,72	99,80	99,90	99,88	99,78
X_K^{Gl}	0,06	0,15	0,15	0,18	0,35	0,39	0,48	0,48	0,68	0,72
X_K^{fl}	0,09	0,14	0,15	0,21	0,37	0,43	0,49	0,52	0,65	0,78

*В скобках – число анализов.

щелочей между расплавом фонолита и флюидом почти не имеет отклонения от идеального распределения ($K_D = 1{,}18$). Меньшее отклонение от идеальности в присутствии водного флюида при 1100°C, чем при 1300°C в сухих условиях ($K_D = 1{,}25$), совершенно естественно, так как расплав перегрет более чем на 400°C выше ликвидуса. Все продукты опытов представлены гомогенными стеклами фонолитового состава. Наиболее калиевые из полученных расплавов (см. табл. 7, оп. 7–10) соответствуют калиевым фонолитам. При снижении давления флюида от 5 кбар до 6 бар из этих расплавов должен кристаллизоваться лейцит, равновесный с расплавом более натриевого фонолита. Образованные кристаллы будут обмениваться калием с расплавом фонолита и равновесного флюида. При этом, как только состав кристаллов за счет насыщения натрием достигнет равновесия с расплавом фонолита, произойдет их расплавление или переход в пластическое состояние в зависимости от того, насколько понизится температура системы. При дальнейшем понижении температуры должна начаться кристаллизация нефелина и полевого шпата как в пределах бывших кристаллов лейцита (псевдолейцит), так и в основной массе расплава.

Составы нефелина и полевого шпата в псевдолейците и окружающей основной массе породы должны быть одинаковыми. В качестве подтверждения можно привести данные Е. Циса и Ф. Чейса [43] для неизмененного образца псевдолейцита из тингуаитовой дайки в горах Бэрпоу (Монтана). Составы щелочного полевого шпата ($X_K^{Fsp} = 0{,}972$) и нефелина ($X_K^{Ne} = 0{,}249$) в этом псевдолейците и во вмещающей породе ($X_K^{Fsp} = 0{,}977$, $X_K^{Ne} = 0{,}246$) оказались практически одинаковыми.

Рассмотренный механизм образования псевдолейцита наиболее реален для вулканических процессов со сбросом давления летучих компонентов в процессе извержения при подъеме магмы. Таким способом могли образоваться псевдолейциты в оп. 7–10 (см. табл. 6, рис. 3), лежащие в поле лейцита на диаграмме *Ne–Ks–Qz*.

В случае одновременного снижения температуры и давления, но при наличии в системе остаточного флюида, исходя из наших экспериментов и данных С. Скарфа и др. [36], расплавы с $X_K^{Gl} \leqslant 0{,}9$ будут кристаллизоваться в виде фонолита. Более калиевые расплавы образуют кальсилит-полевошпатовые псевдолейциты, подобные описанным в массиве Сынныр [8], в которых $X_K = 0{,}90–0{,}91$.

На основании результатов экспериментов, проведенных в сухих условиях при 1100 и 1300°C, можно рассмотреть влияние изменения K/Na отношения во флюиде на фазовый состав продуктов опытов (см. рис. 3). В калиевой области из расплава фонолита кристаллизуется твердый раствор лейцита в интервале $1 \geqslant X_K^{fl} \geqslant 0{,}6$. В равновесии с более натриевым флюидом лейцит неустойчив. При постоянной или даже несколько снижающейся температуре в результате ионного обмена с флюидом состав лейцита будет становиться все более натриевым, что приведет к его плавлению или

переходу в пластическое состояние в зависимости от температуры и степени близости к нефелин-полевошпатовой эвтектике. В оп. 6, 7 (см. табл. 6) при 1300°С возможно сохранение псевдоморфоз кристаллов лейцита при закалке после выдержки в равновесии с флюидом $0{,}55 \geqslant X_K^{fl} \geqslant 0{,}4$. На диаграмме *Ne–Ks–Q* эти образцы лежат в поле твердого раствора лейцита. В равновесии с более натриевым флюидом в интервале $0{,}4 \geqslant X_K^{fl} \geqslant 0$ сохранение псевдоморфоз псевдолейцита маловероятно из-за полного плавления вблизи нефелин-полевошпатового минимума.

Содержание калия во флюиде около $X_K^{fl} = 0{,}6$ является предельным не только для образования лейцита. Опытами по равновесиям твердого раствора нефелина с флюидами и расплавами солей (K, Na)Cl [10] установлено, что в интервале $1 \geqslant X_K^{fl} \geqslant 0{,}6$ в парагенезисе с нефелином находится кальсилит.

Рассмотренные выше случаи образования псевдолейцита и поведения щелочных расплавов при потере летучих, снижении температуры и изменении состава флюида чаще проявляются в природных объектах не в чистом виде, а в совокупности. На основании данных экспериментов, приведенных здесь и ранее [10], можно заключить, что главным условием генерации щелочных магм является соответствие их состава равновесному флюиду в отношении калия и натрия. Генерация высококалиевых магм с кальсилитом и лейцитом возможна лишь в присутствии флюида с $1 \geqslant X_K^{fl} \geqslant 0{,}6$.

ФЛЮИДОНАСЫЩЕННЫЕ РАСПЛАВЫ БАЗАЛЬТА ПРИ ВЫСОКОМ ДАВЛЕНИИ

Для выяснения особенностей дифференциации базальтовых магм в нижних горизонтах коры и в верхней мантии были проведены эксперименты с расплавами щелочного (TF-38), толеитового (СТ-2А) и пикритового базальта (ОБ-311) в присутствии водного, водно-углекислого и сложного щелочно-водно-углекислого флюида. В задачу входило изучение влияния давления и состава флюида на характер дифференциации расплава и поведения серы и редких элементов. Эксперименты были проведены в лаборатории проф. А. Беттчера в Институте геофизики и физики планет при Калифорнийском университете в Лос-Анджелесе.

Навески в опытах состояли из 88% силикатного материала, 10% пирротина и 2% (Nb_2O_5 + Ta_2O_5). В качестве исходных силикатных материалов использовали стекла щелочного базальта TF-38, охарактеризованного в предыдущем разделе, толеитового базальта СТ-2А из траппов Сибирской платформы (коллекция А.И. Альмухамедова) и эклогита ОБ-311 из включения в кимберлитовой трубке Обнаженная (коллекция А.В. Уханова), используемого в качестве химического аналога пикритового базальта (табл. 8). Стекла готовили плавлением исходных пород в инертной атмосфере, соответствующей летучести кислорода (f_{O_2}) вблизи *QFM* буфера при $T = 1450$°С. Пирротин состава $Fe_{0,92}S$ синтезировали сухим способом из реактивов марки ОСЧ. Эксперименты проводили в заваренных Pt-ампулах, в которые помещали исходную навеску, воду и щавелевую кислоту. В опытах со сложным флюидом к щавелевой кислоте добавляли Na_2CO_3 и K_2CO_3 в количестве, необходимом для создания их общей концентрации около 5*M*. Платиновые ампулы предварительно насыщали железом при $T = 1200$°С в течение 10–18 ч при f_{O_2}, контролируемой графитовым буфером. Соотношение флюид/расплав выбирали так, чтобы при каждом давлении иметь расплав, близкий к насыщению флюидом: при $P = 11$ кбар – 10 мас.%, при 15 кбар – 15, при 25 кбар – 25 мас.% флюида.

Все эксперименты были проведены на установках типа цилиндр–поршень в камере диаметром 1 дюйм по методике, описанной в работе [18]. Фугитивность серы в опытах была близка буферу Pt–PtS, а f_{O_2} – Ni-NiO буферу. Продукты опытов изучали оптически и анализировали на микрозонде.

Результаты экспериментов приведены в табл. 9–12 и на рис. 4. При давлении 11 кбар во всех экспериментах исходный материал плавился полностью в присутствии флюида любого состава. Состав продуктов опытов (стекло + FeS) в присутствии H_2O и

Таблица 8

Химический и нормативный минеральный составы исходных стекол

Компоненты	СТ-1А	TF-38	ОБ-311	Нормы *CIPW*	СТ-1А	TF-38	ОБ-311
SiO_2	50,92	45,40	47,16	*Or*	3,90	3,89	0,42
TiO_2	1,85	1,60	0,25	*Ab*	21,00	11,53	8,13
Al_2O_3	14,51	14,22	14,02	*An*	26,40	24,75	32,99
FeO	14,03	10,50	7,01	*Ne*	–	5,11	–
MnO	0,20	0,17	0,17	*Cpx*	21,10	21,17	2,47
MgO	5,85	14,10	23,00	*En*	4,10	–	2,11
CaO	10,40	10,80	7,43	*Fs*	6,50	–	0,36
Na_2O	2,50	2,51	0,95	*Wol*	10,50	–	–
K_2O	0,72	0,70	0,07	*Opx*	16,00	–	20,24
Сумма	100,98	100,00	100,06	*En*	6,20	–	17,30
				Es	9,80	–	2,94
Mg/(Mg+Fe)	0,29	0,57	0,77	*Ol*	8,10	24,62	35,29
				Fo	3,00	–	30,17
				Fa	5,10	–	5,12
				Ilm	3,50	3,03	0,48
				Mt	–	3,70	–
				Ap	–	0,34	–

Таблица 9

Условия и результаты опытов в системе базальт–FeS–флюид

№ опыта	*T*, °C	Время опыта, *τ*	Исходные материалы		Продукты** опытов
			стекло	флюид*	
			11 кбар		
13	1250	2	TF-38	(1)	(1)
14	1250	2	ОБ-311	(2)	(2)
15	1250	2	СТ-1А	(1)	(1)
16	1250	2	СТ-1А	(2)	(1)
17	1250	6	TF-38	(3)	(1)
18	1250	6	TF-38	(3)	(1)
			15 кбар		
1	1300	2	TF-38	(1)	(1)
2	1300	2	TF-38	(2)	(2)
3	1250	2	ОБ-311	(2)	(2)
4	1250	2	ОБ-311	(1)	(1)
6	1250	2	TF-38	(3)	*Gl* + FeS + *Carb* + *Cpx*
			25 кбар		
5	1250	2	TF-38	(1)	*Gl* + FeS + MgO + *Gr* + *Cpx* + + *En* + *Fo*
8	1250	2	TF-38	(2)	(2)
7	1250	2	СТ-1А	(1)	(3)
9	1300	2	СТ-1А	(2)	(3)
12	1300	6	TF-38	(3)	*Gl* + FeS + *Carb* + *Gr* + *Cpx* + + K = *Amf*

* Здесь и в табл. 10–12 (1) – H_2O; (2) – $H_2O + CO_2$; (3) – $H_2O + CO_2 + (Na, K)_2CO_3$.
** (1) – стекло + FeS; два стекла + FeS; (3) – стекло FeS + En.

Таблица 10

Химический состав (в мас. %) продуктов опытов при T = 1250°С и P = 11 кбар

№ опыта	Исходные материалы		SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	FeO
	стекло	флюид				
13	TF-38	(1)	52,62	1,93	16,70	0,45
14	ОБ-311	(2)	53,50	1,97	15,92	0,27
			44,62	1,83	13,56	0,21
15	CT-1A	(1)	58,02	1,80	15,62	0,30
16	CT-1A	(2)	59,70	1,92	16,05	0,27
17	TF-38	(3)	52,92	1,90	15,35	1,56
18	TF-38	(3)	50,37	1,75	15,90	2,73

Таблица 11

Химический состав (в мас. %) продуктов опытов при T = 1250°С и P = 15 кбар

№ опыта	Исходные материалы		SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	FeO
	стекло	флюид				
1	TF-38	(1)	49,60	1,60	17,30	0,50
2	TF-38	(2)	49,40	1,82	17,31	3,05
			45,00	1,40	13,10	1,10
3	ОБ-311	(2)	45,04	1,42	13,12	0,95
			53,60	1,61	15,04	0,21
4	ОБ-311	(1)	46,40	1,35	14,02	0,20
6	TF-38	(3)	47,01	2,70	18,00	0,50
			13,70	0,30	15,61	0,65

Таблица 12

Химический состав (в мас. % в пересчете на сухой остаток) продуктов опытов по плавлению базальта TF-38 при T = 1300°С и P = 25 кбар

№ опыта	Исходный флюид	Фаза	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3
7	(1)	*Cl*	51,11	1,95	17,45
		Gr	42,34	0,32	23,63
		Cpx	54,92	0,47	8,05
		Fo	41,32	0,30	2,41
8	(2)	*En*	55,10	0,30	7,61
		Gl	48,28	1,60	18,88
			14,20	0,32	16,23
		Gr	42,70	0,40	24,60
		Cpx	53,30	0,40	8,30
		K-*Amf*	47,90	2,20	15,50
9	1	*Gl*	56,04	2,20	19,15
12	3	*Gl*	48,30	3,10	15,10
			27,70	1,33	9,50

MgO	CaO	Na_2O	K_2O	S	Сумма
14,61	12,53	2,11	0,67	0,95	102,57
14,55	12,50	1,71	1,03	0,81	102,26
27,63	11,82	0,00	0,87	1,32	101,86
7,25	12,91	1,33	0,82	0,90	98,95
6,92	12,03	1,36	0,82	0,56	99,63
12,32	12,20	1,35	2,50	1,42	101,52
12,01	12,70	1,61	3,15	1,50	101,72

MgO	CaO	Na_2O	K_2O	S	Сумма
16,00	9,90	1,10	1,10	1,01	98,11
12,62	11,74	3,05	1,31	0,56	100,86
26,60	9,20	2,60	0,70	0,90	100,60
26,60	9,25	0,63	0,75	0,94	98,70
15,80	10,71	1,74	0,80	0,61	100,12
23,60	9,40	0,90	1,21	1,70	98,78
15,30	10,60	3,70	1,10	0,25	99,16
40,90	12,82	10,20	0,64	2,30	97,12

FeO	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	S
0,89	12,65	12,70	1,25	1,30	0,60
7,21	20,70	5,80	Не опр.	Не опр.	Не опр.
0,00	25,11	10,76	0,69	"	"
0,00	55,80	0,17	Не опр.	"	"
0,65	34,59	1,75	"	"	"
1,73	12,15	9,39	2,56	5,09	0,32
0,96	42,41	14,90	8,03	0,65	2,30
4,50	21,40	6,30	0,00	0,10	Не опр.
1,10	19,00	17,90	Не опр.	Не опр.	"
1,50	19,70	6,30	0,00	6,90	"
1,33	5,65	11,91	0,92	2,60	0,20
0,70	12,30	5,20	12,30	2,50	0,60
0,00	44,52	9,61	2,74	2,20	2,40

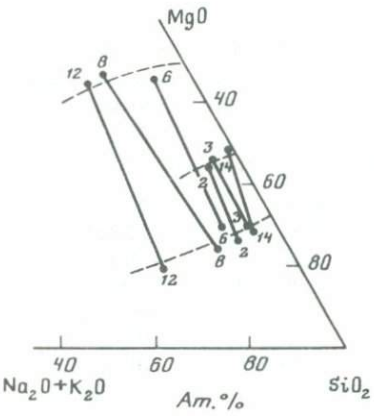


Рис. 4. Составы сосуществующих фаз в опытах по взаимодействию расплавов базальта с флюидом. Условия и продукты опытов приведены в табл. 9–12

$H_2O + CO_2$ был близок исходному материалу, за исключением потерь железа в платину, которых не удалось избежать. В опытах с щелочно-водно-углекислым флюидом происходило обогащение стекол натрием и калием. Явление расслоения стекла наблюдалось лишь при взаимодействии пикритового базальта с водно-углекислым флюидом (оп. 14). Составы сосуществующих стекол различаются по содержанию SiO_2 (53,50 и 44,62%) и особенно по MgO (14,55 и 27,63%), что позволяет говорить о базит-гипербазитовом расслоении расплава в этих условиях. Новообразованные стекла с учетом потерь железа соответствуют толеитовому базальту и роговообманковому перидотиту. По-видимому, решающим фактором расслоения в этой серии опытов была высокая магнезиальность исходного материала.

При давлении 15 кбар и T = 1250–1300°С в присутствии водного флюида происходило полное плавление всех исходных стекол. Водно-углекислый флюид, как и при давлении 11 кбар, вызвал расслоение не только пикритового базальта (оп. 3), но и менее магнезиального щелочного (см. табл. 11, оп. 2). В продуктах опытов установлено базит-гипербазитовое расслоение, подобное наблюдаемому в оп. 14. Характерным отличием можно считать небольшое возрастание щелочности продуктов опыта с увеличением давления и при использовании более щелочного исходного материала. В присутствии щелочно-водно-углекислого флюида при давлении 15 кбар щелочной базальт распался с образованием в качестве ликвидусной фазы клинопироксена, базальтовой и высокомагнезиальной кремнисто-карбонатной жидкости. Таким образом, возрастание щелочности флюида и давления привело к существенному изменению характера дифференциации расплава.

При давлении 25 кбар опыты проводили при T = 1250–1300°С. К сожалению, эта температура оказалась недостаточной для получения полного плавления исходного материала во всех опытах, а прочностные характеристики камеры диаметром 25,4 мм не позволили повысить ее при этом давлении. В продуктах опытов, кроме стекла, присутствовали ликвидусные фазы – гранат, форстерит, клинопироксен, периклаз. Однако и в этих опытах взаимодействие расплава с флюидом проявилось достаточно отчетливо. Оно привело к силикатно-кремнисто-карбонатному расслоению щелочного базальта в присутствии не только щелочно-водно-углекислого флюида, как в опытах при 15 кбар, но и водно-углекислого флюида. При давлении 24 кбар не происходило совершенной сепарации силикатных и карбонатных фаз. Увеличение продолжительности опытов также не повлияло на степень разделения расплавов. Практически во всех опытах продукты закаливались в виде непрозрачных пузырчатых агрегатов с включениями графита. Под микроскопом наблюдался агрегат ликвидусных или закалочных фаз минералов, погруженных в стекло базальтового или кремнисто-карбонатного состава. Микрозондовый анализ таких образцов затруднителен, тем не менее прослеживается тенденция к совместному образованию базитовых и кремнисто-карбонатных расплавов.

Растворимость серы в дифференцирующихся базальтовых расплавах является предметом специальной статьи [5]. Здесь на основании данных по содержанию серы в расплавах (см. табл. 10–12) можно констатировать, что независимо от состава флюида растворимость серы увеличивается с увеличением основности расплава, а для однотипных расплавов выше в чисто водных по сравнению с водно-углекислыми. Высокие концентрации серы (1 мас.%) отмечаются в обогащенных щелочами расплавах, образующихся при дифференциации щелочного базальта в присутствии щелочно-вод-

но-углекислого флюида. Самые высокие содержания серы (2,2 мас.%) обнаружены в кремнисто-карбонатных жидкостях, полученных под воздействием щелочно-углекислого флюида на расплав щелочного базальта. Эти данные демонстрируют перераспределение серы из силикатного расплава во флюид. Давление увеличивает растворимость серы в однотипных флюидосодержащих расплавах.

Распределение тантала и ниобия удалось изучить только при дифференциации расплава щелочного базальта при T = 1250°С и $P_{фл}$ = 15 кбар в присутствии водно-углекислого флюида. Как отмечалось выше, в этом случае образуются два расплава, моделирующие базит-гипербазитовое расслоение. Судя по величине $K_D = (Nb : Ta)_{осн}/(Nb : Ta)_{уосн} = 1{,}20–1{,}28$, происходило перераспределение ниобия в основной (осн), а тантала – в ультраосновной (уосн) расплав. К сожалению, не удалось определить содержания Ta и Nb в других сосуществующих расплавах из-за недостаточной чувствительности прибора и трудности приготовления образцов для анализа.

Приведенные результаты экспериментов иллюстрируют характер дифференциации базальтовых расплавов в зависимости от состава флюида и давления. В присутствии водного флюида не наблюдается расслоения расплава. Водно-углекислый флюид вызывает расслоение пикритового базальта начиная с 11 кбар. Возрастание давления до 15 кбар приводит к расслоению и менее магнезиального щелочного базальта. В обоих случаях расслоение соответствует базит-гипербазитовому типу. Увеличение щелочности водно-углекислого флюида при 15 кбар приводит к смене базит-гипербазитового расслоения силикатно-кремнисто-карбонатным. При давлении 25 кбар происходит только силикатно-кремнисто-карбонатное расслоение в присутствии как ($Na_2CO_3 + H_2O + CO_2$), так и ($H_2O + CO_2$). Таким образом, давление 15 кбар, соответствующее глубине ~ 50 км, определяет верхний возможный предел образования карбонатитов. Одновременное увеличение щелочности флюида и давления способствует увеличению щелочности генерируемых сосуществующих расплавов. В ассоциации с кремнисто-карбонатным расплавом при 15 кбар находится расплав базальта (флюид $H_2O + CO_2$), а при 25 кбар и флюиде $(Na, K)_2CO_3 + H_2O + CO_2$ – расплав ийолита.

Эффект давления проявляется при однотипном составе флюида в обогащении расплавов калием и кремнеземом, а флюида – натрием, что объясняет более глубинное происхождение калиевых магм в ассоциациях с карбонатитовыми Na-Ca расплавами. Происходит обогащение щелочных расплавов редкими элементами, а ультраосновных – серой. Увеличение давления и усложнение состава флюида усиливает эффекты разделения этих компонентов между расплавами.

КАРБОНАТИЗАЦИЯ ОСНОВНЫХ РАСПЛАВОВ

Постоянное присутствие щелочных пород в массивах карбонатитов указывает на возможность их генетического родства. Ликвационный механизм образования такой ассоциации пород впервые был предложен С.И. Томкеевым [15]. Широкое развитие карбонатитов метасоматического происхождения и проявлений наложенных метасоматических процессов в массивах карбонатитов вызывало многочисленные возражения противников магматического генезиса этих пород. Наличие секущих даек карбонатитов в комплексах ультраосновных–щелочных пород, вкрапленников кальцита в фонолитах [29] и, главное, вулканические излияния карбонатитовых лав в Танзании [24] и в рифтах Восточной Африки [4] не оставляют сомнения в их магматической природе в этих объектах.

Проблема магматического образования карбонатитов, в частности кристаллизация кальцита из расплава, неоднократно исследовались экспериментально. Здесь прежде всего необходимо назвать эксперименты Д. Уоткинсона и П. Уайли [42], в которых наряду с кристаллизацией кальцита были получены области существования расплавов, обогащенных карбонатом и нефелином. На основании этих экспериментов авторы сделали верный вывод, что карбонатиты не являются продуктами дифференциации щелоч-

ных пород, а, вероятно, образуются за счет менее насыщенных кремнеземом пород. Однако происхождение карбонатитов они объяснили фракционной кристаллизацией карбонатизированной нефелинитовой магмы. В более поздней работе А. Костер Ван Гросс и П. Уайли [31] показали возможность существования силикатного и карбонатного расплавов в системе $NaAlSi_3O_8$–$CaAl_2Si_2O_8$–Na_2CO_3–H_2O выше 650°С. По заключению авторов, продукты опытов можно сопоставить с известными в природе щелочными сериями уртитов–ийолитов–мельтейгитов, с карбонатитами и фенитами карбонатитовых комплексов. Экспериментальные и петрологические данные по несмесимости карбонатных и силикатных расплавов были получены Дж. Фергусоном и К. Керри [27] при изучении щелочных–ультраосновных даек Онтарио. В работе Л.Л. Перчука и Д. Линдсли [13] экспериментально доказана возможность образования несмешивающихся карбонатной и силикатной жидкостей при взаимодействии плагиоклаза (моделирующего базальтовый расплав) со щелочно-карбонатным флюидом в области ликвидуса. Дж. Фристоун и Д. Гамильтон [28] провели эксперименты по плавлению смесей натриево-карбонатных и силикатных лав вулкана Олдоиньо-Ленгаи. Они получили области несмесимости этих расплавов и оценили P–T условия формирования карбонатитовых, фонолитовых и нефелинитовых лав этого вулкана в пределах 0,7–7,6 кбар и 900–1250°С.

В предыдущем разделе была показана возможность образования силикатного и кремнисто-карбонатного расплавов при взаимодействии расплава щелочного базальта со щелочно-водно-углекислым флюидом в области ликвидуса при $P \geqslant 15$ кбар. Отсутствие расслоения этого типа при более низком давлении, по-видимому, связано с недостаточно высоким содержанием щелочей (5 M) во флюиде. Соответственно водно-углекислый флюид лишь при давлении 25 кбар способствовал появлению силикатно-кремнисто-карбонатного расслоения. На основании этих результатов и данных [28] можно сделать заключение о глубине формирования высокощелочных карбонатитовых комплексов типа Олдоиньо-Ленгаи порядка 25 км и обычных массивов карбонатитов, содержащих менее 2 мас. % Na_2O, – не менее 75 км.

В этом разделе приводятся результаты экспериментов по влиянию давления на плавление, а также по разделению ниобия и тантала при взаимодействии расплава плагиоклаза с флюидом Na_2CO_3 в присутствии 10% H_2O в области ликвидуса. Эти опыты являются развитием исследования карбонатизации базальтового расплава, моделью которого служит плагиоклаз. Использование этой модели очень удобно, поскольку позволяет работать в безжелезистой системе. В исследуемой системе Pl_{50} + Na_2CO_3 + H_2O было приготовлено девять смесей, содержащих от 90 до 10 мас. % Pl_{50}. Использовали стекло состава (в мас. %): SiO_2 – 54,74; Al_2O_3 – 28,53; CaO – 10,67; Na_2O – 5,30; K_2O – 0,10; сумма 99,34 – полученное плавлением стехиометрической гелевой смеси при T = 1800°С, и реактив Na_2CO_3 марки ЧДА. Навеску смеси 50 мг вместе с 10% H_2O и 10% (Nb_2O_5 + Ta_2O_5) помещали в платиновые ампулы диаметром 3 мм.

Эксперименты при давлении 20 кбар проводили на установках цилиндр–поршень в камерах диаметров 12,7 мм. Ячейка состояла из NaCl, пирексового стекла, графитового нагревателя и среды, обеспечивающей равномерное давление BN + MgO. Эта ячейка обладает всеми достоинствами солевой ячейки, но позволяет работать до температуры 1600°С. Продолжительность опытов при 1200°С и 20 кбар составляла 2 ч.

Эксперименты при давлении 1 кбар проводили в газовых бомбах с внутренним нагревом. Опыты при T = 1200°С также продолжались в течение 2 ч. Заваренные ампулы в процессе опыта находились в платиновой ампуле большего диаметра с водой, необходимой для поддержания заданного содержания воды во флюиде. После закалки продукты опыта изучали под микроскопом и анализировали на микрозонде. Из смесей, содержащих 10 и 20% Na_2CO_3, выплавлялось гомогенное силикатное стекло, при содержании 30, 50 и 60% Na_2CO_3 происходило образование капель карбонатного расплава в силикатной матрице, при более высоких содержаниях соды (70, 80, 90%) образовывался очень пористый однородный кремнисто-карбонатный материал. Анализ силикатных стекол проводили на микрозонде "Camebax" при расфокусированном пучке элект-

Таблица 13

Составы (в мас. %) силикатной (*C*) и карбонатной (*K*) фаз из опытов по карбонатизации расплава плагиоклаза при $T = 1200°$ и $P = 20$ кбар

Компоненты	1*C*	2*C*	5*C*	5*K*	7*C*	7*K*	8*C*	10*K*	11*K*
SiO_2	49,58	37,43	37,23	6,06	32,14	3,11	31,23	7,45	6,43
Al_2O_3	24,58	18,5	18,41	1,28	15,95	6,67	15,26	3,33	2,13
CaO	9,30	8,13	5,74	7,71	4,89	6,42	1,97	2,59	1,61
Na_2O	9,92	10,85	15,81	31,97	15,64	41,70	19,67	43,55	51,43
Nb_2O_5	0,72	7,31	5,32	–	7,00	–	13,53	–	–
Ta_2O_5	0,41	7,12	4,98	–	4,56	–	11,65	–	–
Сумма	94,51	89,34	87,49	47,02	80,18	57,90	93,31	56,92	61,60

Таблица 14

Составы (в мас.%) силикатной (*C*) и карбонатной (*K*) фаз из опытов по карбонатизации расплава плагиоклаза при $T = 1200°$, и $P = 1$ кбар

Компоненты	3-1*C*	3-2*C*	3-3*C*	3-4*C*	3-4*K*	3-6*K*	3-7*K*	3-8*K*
SiO_2	45,06	42,71	39,76	36,27	3,61	2,08	2,73	5,55
Al_2O_3	22,88	21,54	19,71	18,29	6,02	6,72	6,16	0,02
CaO	9,86	9,10	8,59	6,53	5,42	3,07	4,28	3,31
Na_2O	9,50	15,04	21,06	22,71	45,15	50,02	43,63	52,22
Nb_2O_5	7,33	8,64	8,68	9,20	–	–	–	–
Ta_2O_5	7,11	8,08	8,78	8,80	–	–	–	–
Сумма	101,74	105,11	106,58	101,80	60,20	61,89	56,80	61,10

ронов диаметром порядка 75 мкм. Карбонатный материал растворяли в нагретой 0,1 н. соляной кислоте, высушивали и сплавляли с метаборатом лития и GeO_2 для получения гомогенных стекол, которые также анализировали на микрозонде. Результаты анализов приведены в табл. 13, 14 и на рис. 5. Область расслоения силикатного и карбонатного расплавов расширяется с увеличением давления от 1 до 20 кбар примерно на 10 мас. %. Столь значительный эффект давления позволяет надеяться использовать экспериментальные данные в качестве геобарометра. Наибольшую трудность в проведении этих исследований представляет анализ карбонатного материала, поскольку при его растворении из силикатного стекла в раствор могут переходить Si и Al. Прямой анализ щелочно-карбонатного флюида на зонде неосуществим из-за невозможности приготовления полированных препаратов. Тем не менее полученные результаты подтвердили перспективность экспериментального исследования карбонатизации расплавов как наиболее вероятного механизма, моделирующего образование карбонатитовых комплексов. На рис. 5 приведены составы фонолитов, нефелинитов и щелочно-карбонатных лав вулкана Олдоиньо-Ленгаи [6] относительно двухфазной области силикатных и карбонатных расплавов по нашим экспериментам. Положение всех точек составов за пределами области несмесимости при 1 кбар свидетельствует о значительно более низкой температуре образования пород вулкана. По данным наших определений [9], равновесие нефелина и санидина в фонолитах Олдоиньо-Ленгаи было зафиксировано при 900°С. Столь существенное снижение температуры может расширить область несмесимости силикатных и карбонатных лав. Обращает на себя внимание изолированное положение точек составов фонолитов и нефелинитов на рис. 5. Анализ продуктов опытов показал, что гомогенные силикатные стекла соответствуют фонолитам, а силикатные стекла из области расслоения – нефелинитам независимо от давления в интервале 1–20 кбар. На основании этих данных можно объяснить условия совместного нахождения фонолитов, нефелинитов и карбонатитов в щелочно-карбонатитовых комплексах типа Олдоиньо-Ленгаи.

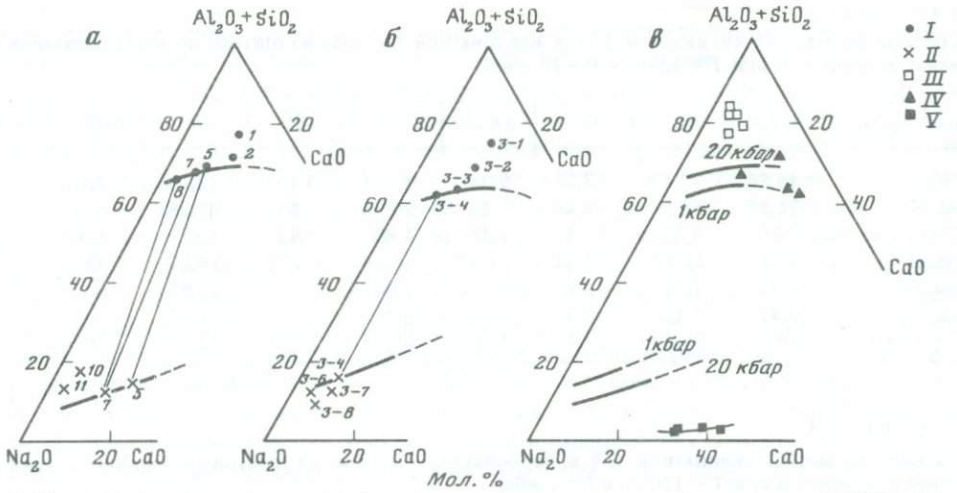


Рис. 5. Результаты опытов по взаимодействию расплава плагиоклаза с флюидом при 1200° С и 20 кбар (*а*), при 1200° С и 1 кбар (*б*) и положение точек составов пород вулкана Олдоиньо-Ленгаи (по [6]) относительно области расслоения силикатных и карбонатных расплавов (*в*)

I – силикатные стекла; *II* – кремнисто-карбонатные фазы; *III – V* – породы вулкана Олдоиньо-Ленгаи: *III* – фонолиты, *IV* – нефелиниты, *V* – натриевые карбонатиты

Характер и состав продуктов карбонатизации базальтовой магмы зависит от содержания в ней флюида Na_2CO_3: при содержаниях не более 20 мас. % Na_2CO_3 из базальтового расплава будут выплавляться фонолиты, а в интервале 20–60% Na_2CO_3 образуется карбонатит-нефелинитовая ассоциация. Более высокие содержания Na_2CO_3, по-видимому, не реализуются в природных процессах.

Несмотря на исключительно высокое содержание (10%) ниобия и тантала в исходных смесях, в продуктах опытов оба элемента были обнаружены только в силикатных стеклах. Отношение Ta_2O_5/Nb_2O_5 в стеклах, полученных при 20 кбар, находится в пределах 0,97–0,92, а при 1 кбар – 1,01–0,94. Эти данные свидетельствуют о бесперспективности магматических карбонатитов в отношении тантала и ниобия и о возможном нахождении повышенных концентраций этих элементов в ассоциирующих с ними щелочных породах. Известные массивы пирохлоровых карбонатитов [3], вероятно, могли быть образованы при обогащении ниобием в результате наложенных метасоматических процессов.

Проведенные эксперименты указывают на возможность формирования карбонатитовых комплексов в результате карбонатизации основных расплавов. Они моделируют образование натриево-карбонатных лав и нефелинитов. По-видимому, широко распространенные низконатриевые карбонатиты формировались в условиях более высоких давлений при участии слабощелочных водно-углекислых флюидов. Дальнейшие экспериментальные исследования в этом направлении, несомненно, прольют свет на многообразие карбонатитовых пород, встречающихся в природе.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ ВЫСОКОКАЛИЕВЫХ ЩЕЛОЧНЫХ ПОРОД

Эти довольно редкие породы образуют, согласно Т. Сахаме [14], две группы – камафугитовую с содержанием 35–45% SiO_2 и орендитовую с 45–60% SiO_2. Камафугиты представляют собой сильно недосыщенные кремнеземом породы, значительно различающиеся по минеральному и химическому составу (катунгиты, мафуриты, угандиты). Породы орендитовой группы, называемые лампроитами, представляют особый интерес, поскольку среди них встречаются алмазоносные разновидности, недавно обнару-

Таблица 15

Результаты опытов по взаимодействию базит-гипербазитовых смесей с калиевыми флюидами

Шихта Тув-237: TF-38, мас.%	KOH	K_2CO_3	KCl	$KFHF \cdot 2H_2O$
90 : 10	*Ol + Phl + Mtch + Ks*	*Ol + Phl + Phl_1 + + Phl_2* (волжидит)	*Ol + Opx + Cpx + Gl* (седресит)	*Ol + Phl*
80 : 20	*Ol* + Ca-*Ol + Phl* + + *Mtch + Gl* (волжидит)	*Ol + Phl + Phl_1 + + Phl_2* (волжидит)	*Ol + Cpx + Gl* (мадупит)	Ca-*Ol + Phl + Phl_1 + Lar*
50 : 50	*Ol + Phl + Ks* (фицроит)	*Ol + Phl + Phl_1 + + Gl* (фицроит)	*Ol + Opx + Cpx +* + *Phl* + K-*Amf + Gl* (вайомингит)	*. Ol + Phl_1 + Phl_2*

женные в бассейне р. Фицрой (провинция Кимберли, Западная Австралия). Кроме Австралии, лампроиты описаны в Лейцит Хиллс (США), Гренландии, Юго-Восточной Испании, Южной Африке и Восточной Сибири [2]. Австралийские лампроиты можно подразделить на недосыщенные (менее 45% SiO_2) волжидиты и пересыщенные (более 51% SiO_2) фицроиты, седреситы, мамилиты и лейцитовые лампроиты [35]. Лампроиты встречаются только в эффузивной фации, образуя покровы, дайки, силлы и трубки взрыва, часто имеют пространственную и, вероятно, генетическую связь с кимберлитами. Необычен минеральный состав лампроитов, состоящих из вкрапленников оливина, флогопита, лейцита и основной массы, сложенной лейцитом или стеклом, Ti-флогопитом, диопсидом, К-рихтеритом и прайдеритом. Часто присутствуют барит, апатит, Sr-перовскит, вэйдит и щербаковит. В виде ксенокристов наблюдаются типичные минералы, встречающиеся в кимберлитах: Cr-диопсид, Cr-пироп, Mg-ильменит и Al-энстатит. Химический состав лампроитов характеризуется высоким содержанием K_2O (до 12 мас. %) и TiO_2 (3,8 мас. %), преобладанием K_2O над Al_2O_3 и Na_2O, широкими пределами содержаний MgO (3–15 мас.%) и SiO_2 (45–60 мас. %). Алмазоносные разности лампроитов Австралии отличаются сравнительно низкой магнезиальностью (2–4% MgO), средним содержанием титана (до 5% TiO_2) и высоким содержанием калия (10–12% K_2O). Для объяснения генезиса лампроитов было предложено несколько гипотез: ассимиляция корового материала мантийными расплавами [40], фракционирование высокоглиноземистых фаз из ультраосновных расплавов [34, 41], частичное плавление мантии [25, 30], мантийный метасоматоз [19]. Перечисленные гипотезы не объясняли всех особенностей необычного состава лампроитов и не имели экспериментального подтверждения. Повышенный научный и практический интерес к изучению лампроитов побудил нас провести экспериментальное исследование процесса их формирования. Согласно нашим представлениям, лампроиты могли образоваться при флюидно-магматическом взаимодействии мантийного материала с высококалиевыми глубинными флюидами. Для проверки этого предположения были проведены модельные эксперименты по взаимодействию смеси гранатового гарцбургита и щелочного базальта (табл. 15) с калийсодержащими флюидами различного анионного состава в надликвидусной области. Предшествующими экспериментами определена температура сухого ликвидуса в пределах 1165–1275° С и солидуса 1000–1040° С для пяти образцов лампроитов из Лейцит Хиллс [22]. Для двух из этих образцов температура ликвидуса при давлении воды 1 кбар оказалась на 40° С ниже, чем в сухих условиях. Согласно последним данным [19], ликвидус волжидита из Западной Австралии при давлении 10 кбар в присутствии 13 мас. % H_2O определен при 1075° С. С учетом этих данных были выбраны условия эксперимента, моделирующие эволюцию лампроитового расплава при декомпрессии.

Таблица 16

Составы фаз (в мас.%) в продуктах опытов по взаимодействию смеси гранатового лерцолита и щелочного базальта с флюидом KOH*

Компоненты	1/1 (90:10)				1/2 (80:20)	
	Ol	*Mtch*	*Phl*	*Ks*	*Ol*	*Mtch*
SiO_2	43,30	38,60	45,90	37,40	42,63	38,60
TiO_2	0,10	–	0,30	–	–	0,30
Al_2O_3	–	5,40	21,80	–	–	–
Cr_2O_3	0,20	0,27	–	0,10	0,02	–
FeO	0,95	1,30	7,60	9,70	4,75	1,40
MnO	0,10	0,23	–	–	–	0,20
MgO	55,00	26,80	28,80	0,30	52,10	24,90
CaO	0,45	32,66	–	–	0,25	34,70
Na_2O	–	–	–	–	–	–
K_2O	–	0,10	12,00	30,70	–	–
Сумма	100,10	105,36	116,40	78,20	99,75	100,10

*В табл. 17–21 в скобках – отношение Тув-237: TF-238 (в мас.%) в исходной шихте.

Таблица 17

Состав фаз (в мас.%) в продуктах опытов по взаимодействию смеси гранатового лерцолита и щелочного базальта с флюидом K_2CO_3

Компоненты	2/1 (90:10)				2/2 (80:20)	
	Ol	*Phl*	Phl_1	Phl_2	*Ol*	*Phl*
SiO_2	42,10	45,85	49,40	52,90	41,95	44,40
TiO_2	–	0,25	0,30	0,50	–	0,40
Al_2O_3	–	9,50	2,90	–	–	10,80
Cr_2O_3	0,20	1,30	0,30	–	0,05	1,10
FeO	5,20	2,30	5,30	4,40	7,75	3,80
MnO	–	0,10	–	–	0,10	–
MgO	52,30	28,60	29,40	30,10	50,10	27,70
CaO	0,20	–	0,10	–	–	–
Na_2O	–	–	–	–	–	–
K_2O	–	12,05	12,30	12,00	–	11,90
Сумма	100,00	99,95	100,00	99,90	99,95	100,10

Таблица 18

Составы фаз (в мас.%) в продуктах по взаимодействию смеси гранатового лерцолита и щелочного базальта с флюидом KCl

Компоненты	3/1 (90:10)				3/2 (80:20)	
	Ol	*Opx*	*Cpx*	*Gl*	*Ol*	*Cpx*
SiO_2	41,30	58,50	55,33	75,15	41,60	56,45
TiO_2	–	0,15	0,23	0,20	–	0,20
Al_2O_3	–	–	–	10,40	–	–
Cr_2O_3	0,20	0,35	0,53	–	–	0,25
FeO	8,10	2,90	1,93	0,80	8,00	1,95
MnO	0,10	0,20	–	0,15	0,10	–
MgO	50,10	34,95	19,07	–	50,20	18,55
CaO	–	1,45	22,47	–	–	21,80
Na_2O	–	–	–	–	–	–
K_2O	–	1,50	0,23	13,00	–	0,65
Сумма	99,80	100,00	99,79	99,70	99,90	99,85

1/2 (80:20)			1/3 (50:50)			
Ca-*Ol*	*Phl*	*Gl*	*Ol*	*Mtch*	*Phl*	*Ks*
42,50	44,80	76,60	43,00	38,30	43,30	38,70
0,20	0,35	0,10	–	–	0,70	–
6,80	–	–	–	9,50	24,00	
0,30	–	0,10	0,20	–	–	–
0,90	7,95	–	3,10	1,80	6,90	6,30
0,30	–	–	–	0,20	0,20	–
47,80	28,45	3,50	52,90	27,10	27,10	0,20
8,10	0,05	7,80	0,70	32,70	0,20	–
–	–	11,40	–	–	–	–
–	11,50	0,20	0,10	–	12,10	30,70
106,90	93,10	99,70	100,00	109,60	114,50	75,90

2/2 (80:20)		2/3 (50:50)			
Phl_1	Phl_2	*Ol*	*Phl*	Phl_1	*Gl*
45,20	51,80	42,00	44,52	49,10	60,30
0,20	1,10	–	0,82	1,10	1,10
8,70	–	–	10,02	2,10	3,60
0,70	–	1,10	0,22	–	–
4,60	6,70	6,60	5,00	9,10	7,80
–	0,30	0,20	0,05	0,10	0,20
28,40	28,40	50,70	27,07	26,40	3,80
–	–	0,40	–	–	–
–	–	–	–	–	–
12,30	11,70	–	12,22	11,90	20,30
100,10	100,0	101,00	99,92	99,80	97,10

3/2 (80:20)	3/3 (50:50)				
Gl	*Ol*	*Opx*	*Cpx*	*Phl*	K-*Amf*
75,37	42,00	57,55	54,73	43,25	50,65
0,16	–	0,10	0,23	1,75	0,95
10,57	–	–	–	13,10	4,85
–	–	0,05	0,43	0,10	0,40
0,97	7,90	5,15	2,40	4,95	3,70
–	–	0,20	0,10	–	–
–	49,95	36,60	17,17	24,75	22,25
0,07	0,05	0,40	24,70	–	11,65
–	–	–	–	–	–
12,43	–	–	0,10	12,05	5,50
99,57	99,90	100,05	99,86	99,95	99,95

Опыты проводили в газовых бомбах с внутренним нагревом. Точность регулирования и измерения температуры ± 5°С, давления ± 50 кг/см^2. В качестве исходных материалов использовали в различных соотношениях смеси гранатового лерцолита (Тув-237) из Якутии (коллекция Е.Е. Лазько) состава: SiO_2 – 43,62; TiO_2 – 0,03; Al_2O_3 – 1,41; Cr_2O_3 – 0,28; FeO – 8,02; MnO – 0,13; MgO – 43,80; CaO – 1,00; Na_2O – 0,23; K_2O – 0,30; P_2O_5 – 0,04; SO_3 – 0,07; CO_2 – 0,20; п.п.п. – 0,38; сумма – 99,51; – нормативного состава (в %): *Or* – 1,67; *Ab* – 1,57; *An* – 2,23; *Cpx* – 2,99; *Opx* – 12,39; *Ol* – 77,23 – и щелочного базальта TF-38, охарактеризованного в предыдущем разделе, а также реактивы KOH, K_2CO_3, KCl, $KFHF \cdot 2H_2O$ марки ЧДА. В платиновые ампулы диаметром 3 мм загружали 25 мг силикатного материала и 10 мг калийсодержащего реактива. В опытах с K_2CO_3 и KCl добавляли воду в количестве 20 мас.% от веса породы, а в опытах с KOH и $KFHF \cdot 2H_2O$ участвовала лишь вода, входящая в их состав. Снаряженные ампулы заваривали и помещали по пять штук в толстостенные герметизированные ампулы с водой. Присутствие воды во внешней ампуле после опыта свидетельствовало о сохранении заданного содержа-

Таблица 19

Состав фаз (в мас.%) в продуктах опытов по взаимодействию смеси гранатового лерцолита и щелочного базальта с флюидом $KF \cdot HF \cdot 2H_2O$

Компоненты	4/1 (90:10)		4/2 (80:20)				4/3 (50:50)			
	Ol	*Phl*	Ca-*Ol*	*Phl*	Phl_1	*Lar*	*Ol*	*Phl*	Phl_1	Phl_2
SiO_2	40,50	48,60	42,10	45,25	46,40	33,60	40,00	46,45	47,40	51,60
TiO_2	0,05	–	0,40	0,15	0,70	1,50	–	0,40	–	0,50
Al_2O_3	–	1,33	–	9,15	–	–	–	1,60	–	–
Cr_2O_3	0,25	0,06	0,20	0,55	–	–	0,30	–	–	–
FeO	1,70	7,03	1,80	3,85	10,80	–	3,60	10,40	9,30	4,50
MnO	–	–	0,80	–	0,40	–	–	0,10	0,30	–
MgO	57,40	30,53	42,90	28,60	30,00	1,30	56,00	29,35	31,60	31,90
CaO	0,10	–	11,60	–	–	62,60	0,20	–	–	–
Na_2O	–	–	–	–	–	0,40	–	–	–	–
K_2O	–	12,43	0,20	12,45	11,70	0,60	–	11,75	11,30	11,40
Сумма	100,00	99,98	100,00	100,00	100,00	100,00	100,10	100,05	99,90	99,90

Таблица 20

Валовый состав (в мас.%) продуктов опытов по взаимодействию базит-гипербазитовых составов с калиевыми флюидами

Компоненты	KOH			K_2CO_3		
	(90:10)	(80:20)	(50:50)	(90:10)	(80:20)	(50:50)
SiO_2	41,50	41,03	40,55	42,26	42,48	46,20
TiO_2	0,15	0,24	0,51	0,16	0,17	0,58
Al_2O_3	2,10	3,12	6,84	2,24	3,46	6,10
FeO*	5,61	5,39	5,49	6,15	5,84	5,75
MnO	0,09	0,20	0,09	–	0,05	–
MgO	45,59	42,89	33,96	43,95	41,33	27,83
CaO	1,56	2,03	4,52	0,53	1,56	4,27
Na_2O	0,07	0,30	0,15	0,10	0,05	–
K_2O	3,31	4,76	7,86	4,59	5,52	8,95
Сумма	99,98	99,96	99,97	99,98	100,46	99,68

*Все железо как FeO.

ния воды во флюиде, диссоциирующей при высокой температуре. Помещенные в бомбу ампулы выдерживали при $T = 1100°C$ и $P = 5$ кбар в течение 5 ч, затем давление снижали до 2,5 кбар и после выдержки в течение 1 ч проводили закалку.

Продукты опытов, состоявшие из минералов и стекла, имели облик несцементированного туфа. Минералы и стекло проанализированы на микрозонде "Camebax". Минеральные парагенезисы продуктов опытов представлены в табл. 15, а составы сосуществующих фаз – в табл. 16–19. После проведения анализа минералов и стекла продукты опытов были превращены в гомогенные стекла сплавлением с трехкратным количеством метабората лития. Сплавление проводили в тиглях из стеклоуглерода в пламени газовой горелки. Стекла были проанализированы на микрозонде "Camebax" в ГЕОХИ АН СССР (аналитик В.И. Стенин). Их составы после приведения к 100% представлены в табл. 20. Поскольку полного соответствия этих анализов действительным составам продуктов опытов, по-видимому, нет из-за очень высокой степени разбавления, при обсуждении результатов мы использовали лишь соотношения Al_2O_3, FeO и K_2O (рис. 6). С помощью диаграммы рис. 6 можно сравнить продукты опытов с природными лампроитами из различных регионов. Из этого сравнения следует, что наиболее подходящими флюидами для генерации лампроитовых расплавов оказались K_2CO_3, KCl и KOH. По мере увеличения содержания в смеси базальтового материала фигуративные точки продуктов опытов приближались к высококалиевым породам Лейцит Хиллс и Западной Австралии. Существенным отличием полученных продуктов от природных расплавов оказалось высокое содержание магния и, как следствие, некоторый недостаток кремния. Наиболее отличаются от природных лампроитов продукты опытов с флюидом $KFHГ \cdot 2H_2O$. Несмотря на некоторое несоответствие валовых составов природных лампроитов и модельных аналогов, их минеральные парагенезисы весьма близки в ряде случаев (см. табл. 15).

Рассмотрим особенности влияния различных флюидов на формирование парагенетических ассоциаций продуктов опытов. В присутствии флюида KOH независимо от состава шихты кристаллизовалась ассоциация *Ol + Mtch + Phl + Ks* ± кислое остаточное стекло и Ca-*Ol*, промежуточный член ряда *Ol–Mtch*. По-видимому, слишком высокая щелочность способствовала образованию монтичелита и Ca-оливина за счет резкого возрастания активности кальция по сравнению с магнием. Высокая калиевость была причиной образования кальсилита вместо лейцита и фиксации экстрагированного кремния и натрия в виде стекла. В природных лампроитах монтичеллит не отмечается, но его образование по оливину известно в кимберлитах с повышенным содержанием щелочей [7]. Вероятно, причиной формирования необычных минеральных ас-

KCl			$KF \cdot HF \cdot 2H_2O$		
(90:10)	(80:20)	(50:50)	(90:10)	(80:20)	(50:50)
44,21	49,00	48,43	31,89	38,51	41,92
0,14	0,20	0,95	0,04	0,57	0,13
2,12	0,56	5,06	2,17	6,71	4,47
5,55	5,84	5,14	3,95	4,78	5,07
0,06	–	–	0,02	0,05	0,01
44,12	39,03	30,10	37,36	28,69	38,23
1,74	2,44	6,27	1,63	6,86	1,17
0,09	–	–	0,12	0,25	0,11
1,93	2,64	4,23	22,78	13,53	8,85
99,96	99,71	100,18	99,96	99,95	99,96

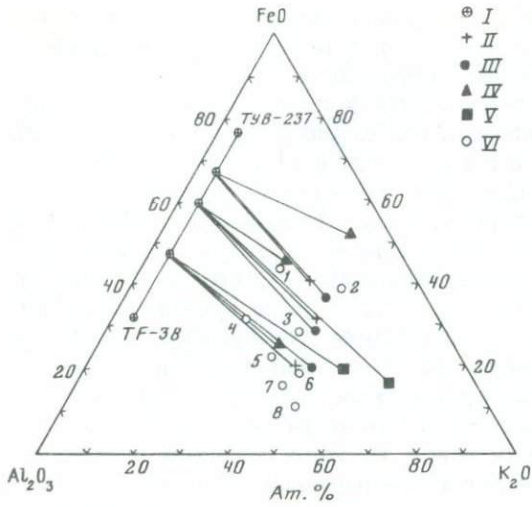


Рис. 6. Составы исходных материалов (*I*), продуктов опытов, полученных при взаимодействии с флюидами KOH (*II*), K_2CO_3 (*III*), KCl (IV), $KFHF \cdot 2H_2O$ (*V*) и природных лампроитов (*VI*)

Природные лампроиты: *1* – лампроит из дайки (обр. 5637), Западная Гренландия [14]; *2* – волжидит (обр. MN4), Зап. Кимберли, Австралия [19]; *3* – волжидит, Зап. Кимберли, Австралия; *4* – джумилит (обр. *S*. 1), Испания [22]; *5* – мадупит (обр. LH. 16), Лейцит Хиллс, США [22]; *6* – мамилит, фицроит, Зап. Кимберли, Австралия [35]; *7* – вайомингит (обр. LH. 1), Лейцит Хиллс, США [22]; *8* – орендит (обр. LH. 12), Лейцит Хиллс, США [22]

социаций в опытах с KOH при совпадении валовых составов с волжидитом (оп. 1/2) и фицроитом (1/3) явилось использование безводного реактива. Минеральные ассоциации, генерируемые флюидом K_2CO_3 при содержании в шихте 10 и 20% базальта, состояли из оливина и флогопита, а при 50% базальта к ним добавлялось кислое калиевое стекло. Две первые ассоциации по валовому составу соответствуют волжидитам, а последняя – фицроиту. Характерной особенностью минеральных парагенезисов в продуктах этих опытов является образование нескольких флогопитов, различающихся по содержанию алюминия, вплоть до появления безглиноземистого ферритетрафлогопита. Такие флогопиты были описаны К. Эмелиусом и Дж. Эндрюсом [26] в гренландских кимберлитах. Вначале кристаллизуется обычный флогопит, затем вследствие избытка калия недостаток алюминия во флогопите компенсируется железом и кремнием.

Минеральные ассоциации, наиболее близкие природным, были получены при участии флюида KCl. В оп. 3/1 и 3/2 образовались ассоциации волжидитов, а в оп. 3/3 – вайомингита. Кислое калиевое стекло, присутствующее в оп. 3/1 и 3/2, является потенциальным источником образования лейцита. Аналогичное стекло присутствует и в оп. 3/3, но, к сожалению, проанализировать его не удалось. Как парагенетические ассоциации, так и составы фаз в оп. 3/1, 3/2, 3/3 наиболее соответствуют природным лампроитам. Это позволяет считать флюид KCl наиболее подходящим для модельных экспериментов по генерации лампроитов.

Воздействие флюида $KFHF \cdot 2H_2O$ на базит-гипербазитовые расплавы оказалось наиболее агрессивным. Полученные в опытах валовые составы более калиевые, чем любые природные лампроиты. Парагенезисы, полученные в опытах с $KF \cdot HF \cdot 2H_2O$, сопоставимы с образующимися в присутствии KOH – (Ca-*Ol* + *Phl*) и K_2CO_3 (ряд тетраферрифлогопита), только вместо монтичеллита здесь кристаллизовался ларнит.

Продукты опытов, полученные со всеми использованными флюидами, характеризуются повышенной магнезиальностью [100Mg/(Mg + Fe)] и узкими пределами ее колебаний ($Ol_{91,5-92,2}$; $Cpx_{93,6-96,1}$; $Phl_{89,4-90,1}$; K-$Amf_{90,1-92,7}$).

По аналогии с составами минералов из природных лампроитов можно сделать заключение об отсутствии закалочных фаз в продуктах опытов. По-видимому, все полученные минералы кристаллизовались за счет снижения давления от 5 до 2,5 кбар.

Продукты проведенных опытов отличаются от природных лампроитов отсутствием лейцита, Ti- и Zr-содержащих минералов. Образование лейцита в них возможно за счет присутствующего высококалиевого стекла, кристаллизации которого, по-видимому, препятствовало достаточно высокое (20%) содержание воды. Поскольку

в шихту не вводились Ti и Zr, нельзя ожидать появления типично лампроитовых минералов – прайдерита и вэйдита. Присутствие их в природных лампроитах указывает на перераспределение титана и циркония из субстрата в калийсодержащие расплавы.

Проведенные опыты подтвердили предположение о возможности образования лампроитовых расплавов при флюидно-магматическом взаимодействии вещества мантии с высококалиевыми флюидами. На основании приведенных данных и сопоставлений с природными объектами представляется возможным следующий механизм образования лампроитов. На глубинах около 150 км (судя по присутствию алмаза или ксенокристов хромсодержащих диопсида, оливина и пиропа) происходит плавление мантийного материала под воздействием глубинного калиевого флюида. Подъем и внедрение лампроитовых тел в виде трубок взрыва и даек стимулируются глубинными тектоническими процессами в зонах сочленения кратонов и обрамляющих их складчатых сооружений. Кристаллизация флюидно-магматической смеси с образованием туфовых или туфобрекчиевых текстур происходит во время прорыва сквозь толщи вышележащих пород при продолжающемся взаимодействии с флюидом в условиях декомпрессии, опережающей снижение температуры.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Боуден П.* Пересыщенные кремнеземом щелочные породы: граниты, пантеллериты и комендиты // Щелочные породы. М.: Мир, 1976. С. 128–148.
2. *Владыкин Н.В.* Первая находка лампроитов в СССР // Докл. АН СССР. 1985. **280**, № 3. С. 718–722.
3. *Гарсон М.С.* Карбонатиты Малави // Карбонатиты. М.: Мир, 1969. С. 50–86.
4. *Герасимовский В.И., Поляков А.И.* Вулканические породы рифтовых зон Восточной Африки // Геохимия. 1970. № 4. С. 475–485.
5. *Горбачев Н.С., Зырянов В.Н., Беттчер А.* Растворимость сульфидов во флюидосодержащих расплавах при высоких давлениях // Очерки физико-химической петрологии. М.: Наука, 1985. Вып. 13. С. 153–165.
6. *Доусон Дж.* Олдоиньо-Ленгаи – действующий вулкан с потоками лав натровых карбонатитов // Карбонатиты. М.: Мир, 1969. С. 169–181.
7. *Доусон Дж.* Кимберлиты и ксенолиты в них. М.: Мир, 1983. 300 с.
8. *Жидков А.Я.* Уникальное месторождение псевдолейцитовых ультракалиевых сиенитов // Докл. АН СССР. 1963. **152**, № 2. С. 414–417.
9. *Зырянов В.Н.* Петрология метасоматически измененных гранитоидов и щелочных пород Чингизской зоны. М.: Наука, 1969. 160 с.
10. *Зырянов В.Н.* Фазовое соответствие в системах щелочных полевых шпатов и фельдшпатоидов. М.: Наука, 1981. 220 с.
11. *Зырянов В.Н., Перчук Л.Л.* Природа натровых и калиевых магм с избытком кремнезема // Докл. АН СССР. 1978. **242**, № 1. С. 187–189.
12. *Казьмин В.Г., Кочемасов Г.Г.* Верхнеплиоценовые щелочные экструзии Эфиопии // Тр. Всесоюз. заоч. политехн. ин-та. 1976. Вып. 101. С. 155–162.
13. *Перчук Л.Л., Линдсли Д.Х.* Экспериментальное исследование карбонатизации базальтовых магм (плагиоклазовая модель) // Докл. АН СССР. 1980. **250**, № 5. С. 1232–1236.
14. *Сахама Т.* Калиевые щелочные породы // Щелочные породы. М.: Мир, 1976. С. 112–127.
15. *Томкеев С.И.* Карбонатиты – их природа и происхождение // Минерал. сб. Львов. геол. о-ва. 1962. № 16. С. 318–327.
16. *Шейнман Ю.М., Апельцин Ф.Р., Нечаева Е.А.* Щелочные интрузии, их размещение и связанная с ними минерализация. М.: Госгеолтехиздат, 1961. 177 с.
17. *Щека С.А.* Геология, магматизм и рудогенез зоны перехода от континента к океану. Владивосток: ИГ ДВНЦ СО АН СССР, 1978. С. 75–77.
18. *Allen J.C., Boethcher A.L.* Amphiboles in andesites and basalts: II. Stability as a function of P–T–f_{H_2O} // Amer. Miner. 1978. **63**, N 7/8. P. 1074–1087.
19. *Arima M., Edgar A.D.* A high pressure experimental study on a magnesian-rich leucite-lamproite from the West Kimberley area, Australia: petrogenetic implications // Contribs Mineral. and Petrol. 1983. **84**, N 2/3. P. 228–234.
20. *Boettcher A.L.* Volcanism and orogenic belts–the origin of andesite // Tectonophysics. 1973. **17**, P. 231–244.
21. *Bowen N.L.* Phase equilibria bearing on the origin and differentiation of alkaline rocks // Amer. J. Sci. 1945. **243**. A. P. 75–89.

22. *Carmichael I.S.E.* The mineralogy and petrology of the volcanic rocks from the Leucite Hills, Wayoming// Contribs Mineral. and Petrol. 1967. 15. P. 24–66.
23. *Coombs D.S., Wilkinson J.F.G.* Volcanic lineages and fractionation trends in some undersaturated volcanic rocks and shallow intrusives from the East Otago Volcanic Province (New Zealand) and related rocks // J. Petrol. 1968. 10, N 2. P. 440–501.
24. *Dawson J.B.* Basutoland kimberlites // Bull. Geol. Soc. Amer. 1962. 73. P. 545–560.
25. *Edgar A.D., Green D.H., Hibberson W.O.* Experimental petrology of a highly potassic magma // J. Petrol. 1976. 17. P. 339–356.
26. *Emeleus C.H., Andrews J.R.* Mineralogy and petrology of kimberlite dykes and sheet intrusions and included peridotite xenoliths from South-West Greenland // Phys. and Chem. Earth. 1975. 9. P. 179–198.
27. *Ferguson J., Currie K.L.* Evidence of liquid immiscibility in alkaline ultrabasic dikes at Callander Bay, Ontario // J. Petrol. 1971. 12, N 3. P. 561–585.
28. *Freestone J.C., Hamilton D.L.* The role of liquid immiscibility in the genesis of carbonatites – an experimental study Contribs Mineral. and Petrol. 1980. 73, N 2. P. 105–117.
29. *Holmes A.* A suite of volcanic rocks from South-West Uganda containing kalsilite, a polimorph of $KAlSiO_4$ // Miner. Mag. 1942. 26. P. 197.
30. *Kay R.W., Gast P.W.* The rare earth content and origin of alkalirich basalts // J. Geol. 1973. 81. P. 653–682.
31. *Koster van Groos A.F., Wyllie P.J.* Liguid immiscibility in the join $NaAlSi_3O_8$–$CaAl_2Si_2O_8$–Na_2CO_3–H_2O // Amer. J. Sci. 1973. 273. P. 465–487.
32. *Lindsley D.H. P–T* projection for part of the system kalsilite–silica // Amer. Miner. 1966. 51, N 11/12. P. 1797–1812.
33. *Martin R.F.* Role of water in pantellerite genesis // Bull. vulcanol. 1974. 38. N 3. P. 666–679.
34. *O'Hara M.J., Yoder H.S., jun.* Formation and fractionation of basic magma at high pressures // Scot. J. Geol. 1967. 3. P. 67–117.
35. *Prider R.T.* The leucite lamproites of the Fitzroy basin, Western Australia // J. Geol. Soc. Austral. 1960. 6, pt. 2. P. 71–118.
36. *Scarfe C.M., Luth W.C., Tuttle O.F.* Experimental study bearing on the absence of leucite in plutonic rocks // Amer. Miner. 1966. 51, N 5/6. P. 726–735.
37. *Schairer J.F.* The system $NaAlSiO_4$–$KAlSiO_4$–SiO_2 // J. Geol. 1950. 58. P. 512–518.
38. *Schairer J.F., Bowen N.L.* Preliminary report on equilibrium relations between feldspars and silica // Trans. Amer. Geophys. Union. 16-th Annu. Meet. 1935. P. 325–328.
39. *Thornton C.P., Tuttle O.F.* Chemistry of igneous rocks. 1: Differentiation index // Amer. J. Sci. 1960. 258. P. 664–684.
40. *Turi B., Taylor H.P.* Oxygen isotope studies of potassic volcanic rocks of the Roman Province, Central Italy // Contribs Mineral. and Petrol. 1976. 55. P. 1–31.
41. *Wade A., Prider R.T.* The leucite-bearing rocks of the West Kimberley area, Western Australia // Quart. J. Geol. Soc. London. 1940. 96. P. 39–98.
42. *Watkinson D.H., Wyllie P.J.* Experimental study of the compositional join $NaAlSiO_4$–$CaCO_3$–H_2O and the genesis of alkali rock-carbonatite complexes // J. Petrol. 1971. 12. P. 357–378.
43. *Zies E.G., Chayes F.* Pseudoleucite in a tinguaite from the Bearpow Mountains, Montana // Ibid. 1960. 1. P. 86–96.

УДК 550.42; 552.35; 550.360

Н.С. Горбачев, Г.А. Каширцева

ФЛЮИДНО-МАГМАТИЧЕСКАЯ ДИФФЕРЕНЦИАЦИЯ БАЗАЛЬТОВЫХ МАГМ И МАГМАТИЧЕСКОЕ СУЛЬФИДООБРАЗОВАНИЕ

Представления о важной роли летучих компонентов в зарождении, эволюции и рудоносности базальтовых магм основываются как на экспериментальном, так и на геологическом материале. Экспериментальные данные свидетельствуют о способности силикатных расплавов к значительному растворению летучих компонентов и их сильном влиянии на температуру плавления, состав, порядок кристаллизации и дифференциацию магм. Геологические наблюдения указывают на насыщенность магматических расплавов в определенных условиях летучими компонентами. Это приводит к отделению от расплава магматогенного флюида или обогащенного летучими компонентами расплава (солевого, сульфидного), несмесимого с силикатным.

Общим для магматических сульфидных месторождений является их тесная пространственная и генетическая связь с наиболее основными дифференциатами базальтовой магмы. Несмотря на хорошую геологическую изученность месторождений, до сих пор нет единой точки зрения на состав и механизм дифференциации исходной магмы, условия формирования, накопления и транспорта сульфидного вещества в область рудоотложения, источники серы, отношение металлов в рудах и в магматическом источнике. Существуют две противоположные точки зрения на генезис оруденения – собственно магматическая и гидротермально-метасоматическая. Первая предполагает силикатно-сульфидное расслоение (ликвацию) исходной базальтовой магмы и транспорт сульфидно-силикатных расплавов совместно или раздельно в верхние горизонты земной коры. Различные варианты гидротермально-метасоматической гипотезы рассматривают сульфидообразование как результат воздействия ювенильных рудоносных флюидов на магматический расплав или магматические породы в гипабиссальных условиях.

Хотя важная роль флюидов в различных моделях формирования магматического сульфидного оруденения не оспоривается, количественная сторона флюидно-расплавного взаимодействия и его значение в эволюции и рудоносности базальтовых магм относятся к числу наиболее слабо разработанных вопросов. В связи с этим экспериментальное изучение различных аспектов флюидно-магматической дифференциации базальтовых расплавов является одним из необходимых методов решения проблемы генезиса сульфидных магм. Все это определило основные направления наших экспериментальных исследований: 1) растворимость серы во флюидсодержащих сульфидонасыщенных базальтовых расплавах при различных давлениях; 2) расслоение базальтовых расплавов при растворении в них летучих компонентов в области высоких давлений; 3) $P-T$ условия генерации сульфидонасыщенных базальтовых расплавов различного состава при плавлении перидотита в присутствии летучих компонентов; 4) распределение никеля между силикатным и сульфидным расплавами и сосуществующими минералами (оливином, ортопироксеном) при высоких давлениях; 5) взаимодействие базальтового расплава с флюидом различного состава, растворимость петрогенных и рудных компонентов во флюиде, их распределение между флюидом и расплавом; 6) обмен и фракционирование изотопов серы между флюидом и сульфидом; 7) применение экспериментальных данных для создания модели формирования рудоносных базальтовых магм северо-запада Сибирской платформы.

Часть результатов этих исследований, касающихся растворимости серы в модельных флюидсодержащих силикатных расплавах при повышенных давлениях и распределения компонентов между базальтовым расплавом и флюидом различного состава, подробно изложена в [4, 5, 7]. В настоящей работе дано краткое обобщение этих результатов и изложены новые данные, полученные в последнее время.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В зависимости от температуры и давления опыты проводили на установках четырех типов: гидротермальных при T до 800°С и P до 0,9 ГПа; газовых сосудах высокого и сверхвысокого давления при T выше 800°С и P до 2,0 ГПа; установке цилиндр–поршень в камере 12,7 и 25,4 мм при P = 1,0–2,5 ГПа; аппарате типа наковальня с лункой при P = 4,0 ГПа. Установки и методики исследования подробно описаны в работах [9, 10, 17].

Летучесть водорода в гидротермальной и газовой аппаратуре и установке типа наковальня с лункой буферировалась по двухампульной методике [12]. В аппарате цилиндр–поршень f_{O_2}, создаваемая ячейкой и внутренней окисно-силикатно-сульфидной ассоциацией, была близка к Ni-NiO буферу. Летучесть серы и кислорода во всех опытах задавали или оценивали с помощью внутренних буферных смесей или индикаторов Pt–PtS, Ag–Ag_2S, W–WS_2, пирротин–магнетит, $Ag_{1-x}Au$–Ag_2S, пирротин,

оливин–шпинель–пирротин. Опыты при T до 800°С проводили в золотых ампулах, при более высокой температуре – в платиновых.

Изучение флюидсодержащих сульфидно-силикатных систем при T выше 1000°С наталкивается на большие трудности, это прежде всего выбор контейнера, устойчивого к агрессивному сернистому флюиду и не реагирующего с железосодержащими силикатным и сульфидным расплавами. Было необходимо разработать специальную методику исследования. Футеровка платиновых ампул алундовыми, циркониевыми, молибденовыми, вольфрамовыми вкладышами дала неудовлетворительные результаты. Не удалось избежать взаимодействия материала вкладыша с флюидом или расплавом, стекла обогащались Zr, Al, W, Mo. При Pt-PtS сульфидном буфере и летучести водорода, большей или равной Ni-H_2O-NiO буферу, предварительное насыщение железом платиновых ампул почти избавляет от потери железа силикатным расплавом. Наилучшие результаты дает использование вкладышей, изготовленных из высокомагнезиального оливина и связывающей массы из серпентинизированного перидотита, при этом достигается хорошая изоляция силикатного и сульфидного расплавов от стенок платиновой капсулы. Кроме того, появляется возможность исследовать распределение петрогенных и рудных компонентов между силикатным и сульфидным расплавами и сосуществующими минералами – оливином, пироксеном, шпинелидом, гранатом, а также изучить изменение состава базальтового расплава, равновесного с перидотитовой ассоциацией в зависимости от T–P параметров и состава флюида. Тем самым моделируется процесс формирования базальтовых магм при частичном плавлении перидотита в присутствии флюида при различных T–P параметрах.

РАСТВОРИМОСТЬ СЕРЫ ВО ФЛЮИДСОДЕРЖАЩИХ БАЗАЛЬТОВЫХ РАСПЛАВАХ ПРИ ПОВЫШЕННЫХ ДАВЛЕНИЯХ

Растворимость серы в силикатных расплавах обычно изучается двумя методами. Первый основан на взаимодействии силикатного расплава с газовыми смесями, содержащими серу (SO_2, H_2S), при достижении предела растворимости которой происходит ликвационное отделение железосульфидного расплава сложного состава от силикатного. Второй метод, используемый нами, заключается в насыщении силикатного расплава серой за счет обменных реакций с конденсированными железосульфидными фазами и равновесными с ними летучими компонентами, содержащими серу. Эти опыты всегда проводили в условиях сульфидного насыщения силикатного расплава. В природных условиях сульфидное насыщение магм имело место в широком интервале глубин верхней мантии и земной коры. Об этом свидетельствуют включения сульфидных глобулей в различных магматических породах, минералах и стеклах от самых глубинных, алмаз- и пиропсодержащих, до изливающихся на поверхность лав.

Растворимость серы и ее соединения в силикатных расплавах изучены в основном в "сухих" системах [1, 20]. Эти исследования показали, что количество серы в недосыщенном силикатном расплаве увеличивается с ростом T, f_{S_2}, содержания FeO и TiO_2 в расплаве. В условиях сульфидного насыщения наблюдается обратная зависимость между содержанием серы в расплаве и f_{S_2}. Основные расплавы характеризуются более высокой растворимостью серы, чем кислые. В интервале P = 1,2–2,5 ГПа наблюдается обратная зависимость растворимости серы в расплаве от давления [24]. Главный результат экспериментальных исследований – низкая растворимость серы в силикатных расплавах: сотые доли в кислых, 0,1–0,15 в основных, 0,5 мас.% в ультраосновных. К такому же выводу приводит анализ содержания серы в сульфидонасыщенных изливающихся лавах, стеклах быстро закаленных базальтов, во включениях расплава, захваченных кристаллами. Эти результаты поставили под сомнение классическую гипотезу ликвации на месте, так как содержание серы в рудоносных интрузиях гораздо выше.

До настоящих работ практически не было данных о растворимости серы во флюидсодержащих силикатных расплавах. Между тем, учитывая важную роль летучих в зарождении и эволюции силикатных магм, сульфидного расплава и магматогенного флюида, изучение влияния давления и состава флюида на растворимость серы в силикатных расплавах различной основности представляет большой интерес.

Система K_2O–FeO–FeS–SiO_2 – летучий

Система K_2O–FeO–FeS–SiO_2 удобна тем, что содержит компоненты с различными кислотно-основными свойствами и положением в структуре расплава: SiO_2 – сеткообразователь с сильными кислотными свойствами, K_2O – модификатор, сильное основание, железо – элемент переменной валентности с амфотерными свойствами, общий компонент силикатных и сульфидных расплавов. В интервале $T = 750$–$800°C$ и $P = 0{,}1$–$1{,}0$ ГПа в равновесии с расплавом находились пирротин и магнетит,

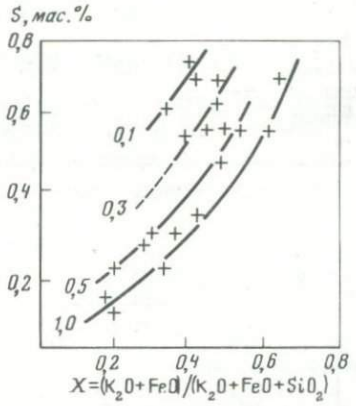


Рис. 1. Содержание серы в силикатных расплавах системы K_2O–FeO–FeS–SiO_2 – (H_2O + CO_2) в зависимости от давления и состава расплава. Цифры у кривых – давления (в ГПа)

это позволяло оценивать f_{S_2} и f_{O_2} в ходе опытов. Важно также, что при этих параметрах можно использовать золотые ампулы, не реагирующие с железосодержащими фазами и сероводородным флюидом [5].

Растворимость серы при одинаковом давлении (0,5 ГПа) в водосодержащих расплавах была выше (0,42 мас.%), чем в углекислых (0,28 мас.%), добавление HCl к флюиду не приводило к существенному изменению растворимости серы в расплаве по сравнению с углекислым. Наблюдаются отрицательная зависимость растворимости серы от давления и положительная зависимость от мольной доли (X) сульфидообразующих компонентов K_2O и FeO:

$$X = \frac{K_2O + FeO}{K_2O + FeO + SiO_2} \quad \text{(рис. 1)}.$$

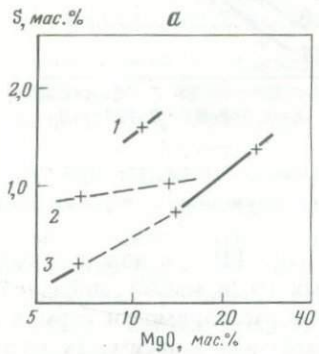
Система пирротин–базальт–летучий

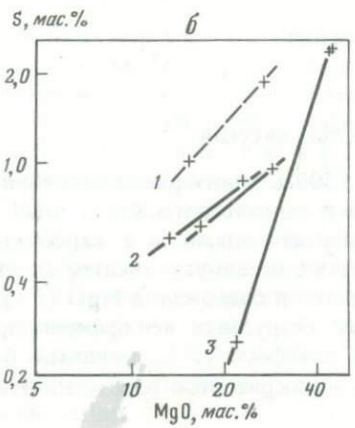
Растворимость серы изучена при $T = 1250$ и $1300°C$ в интервале давления $P = 1{,}1$–$2{,}5$ ГПа в расплавах толеитового, оливинового и пикритового базальтов с водным, водно-углекислым, щелочным водно-углекислым флюидами и в карбонатном расплаве, образующемся при $P = 1{,}5$–$2{,}5$ ГПа в опытах с водно-углекислым флюидом. Исходные составы стекол охватывали широкий диапазон содержаний MgO (6–23 мас.%). Толеитовый базальт отвечает среднему составу безрудных недифференцированных трапповых интрузий северо-запада Сибирской платформы, оливиновый базальт – рудоносных дифференцированных, пикритовый – пикритового горизонта рудоносных массивов (табл. 1).

Таблица 1

Химический состав изученных базальтов (1–3), перидотита (4) и пород северо-запада Сибирской платформы (5–9) (в пересчете на 100 мас.%)

№ п/п	Порода	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	P_2O_5
1	Толеитовый базальт	49,8	1,8	14,4	4,0	10,4	5,7	10,3	2,6	0,7	0,2
2	Оливиновый базальт	45,2	1,6	14,2	2,6	8,2	14,0	10,7	2,6	0,7	0,2
3	Пикрит	47,2	0,2	14,1	2,3	4,9	22,9	7,4	0,9	0,1	0,0
4	Гранатовый перидотит	43,0	0,3	2,3	2,8	8,2	41,5	1,5	0,2	0,2	0,0
5	Трахибазальт	46,5	3,1	15,0	5,6	10,4	4,7	7,6	3,8	2,2	1,1
6	Долерит	48,0	1,7	15,2	2,8	11,7	6,8	10,6	2,1	0,8	0,3
	Норильск-I										
7	Общий состав интрузии	46,0	0,7	15,4	4,8	9,2	11,3	10,3	1,4	0,7	0,2
8	Пикритовый горизонт	41,3	0,8	11,4	6,0	11,0	20,4	7,4	1,1	0,5	0,1
9	Такситовый горизонт	43,8	0,8	15,9	8,8	9,0	9,2	10,2	1,4	0,7	0,2





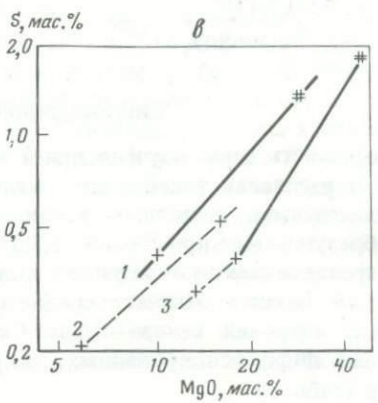


Рис. 2. Содержание серы в сульфидонасыщенных расплавах при давлении

а – 1,1 ГПа; *б* – 1,5 ГПа; *в* – 2,5 ГПа; *1–3* флюиды: *1* – щелочной, *2* – водный, *3* – водно-углекислый; сплошная линия – сосуществующие расплавы

Опыты выполнены в аппарате цилиндр–поршень в предварительно насыщенных железом платиновых ампулах. Летучесть серы была близка к Pt-PtS, а кислорода – Ni-NiO буферам. Несмотря на предварительное насыщение платины ампул, закалочные стекла были обеднены железом. Обнаружено заметное различие растворимости серы в зависимости от состава расплава, флюида и давления (рис. 2). Во всем изученном интервале давлений при одинаковом составе флюида растворимость серы увеличивается с ростом основности или щелочности силикатного расплава [7]. Содержание серы в сульфидонасыщенных расплавах с водным флюидом в 1,3–1,5 раза выше, чем с водно-углекислым. Наблюдается значительное снижение растворимости серы с увеличением давления от 1,5 до 2,5 ГПа (0,3 мас.% на 1 ГПа). Зависимость растворимости серы от состава расплава и флюида особенно существенна в интервале давлений 1,1–1,5 ГПа, при давлении 2,5 ГПа влияние этих факторов заметно слабеет. При образовании карбонатного расплава наблюдается перераспределение серы в обогащенный флюидом карбонатный расплав, для которого характерны наиболее высокая растворимость серы (2,0–2,2 мас.%), не зависящая от давления в интервале 1,5–2,6 ГПа, и обеднение серой сосуществующего силикатного расплава (0,7 мас.%).

Система перидотит–базальт–пирротин–летучий

В интервале $T = 1100–1350°C$ и $P = 0,5–1,0$ ГПа изучена растворимость серы в толеитовом и оливин-базальтовом расплавах (в предыдущих опытах изученные расплавы отличались от природных магм низким содержанием железа) в присутствии водного и водно-углекислого флюида (5 мас.%) (в исследованиях принимал участие К.О. Коло-

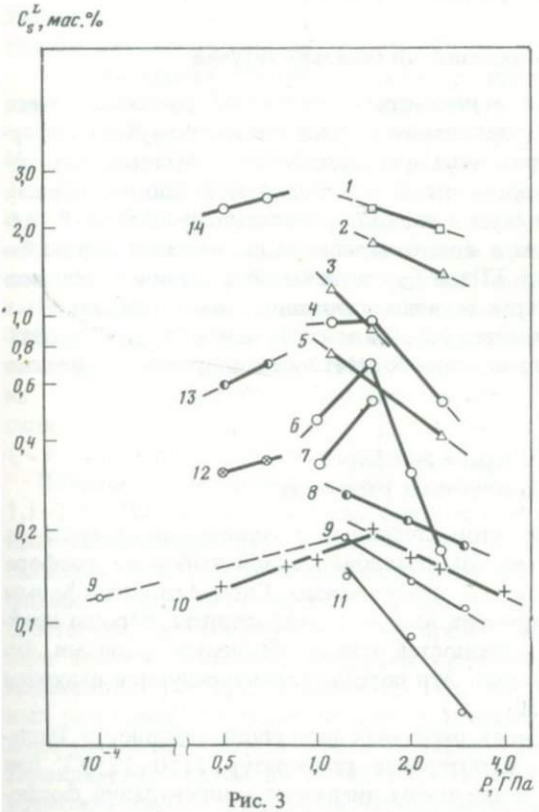


Рис. 3

Рис. 3. Растворимость серы в флюидсодержащих расплавах при повышенных давлении и температуре

Расплавы: *1* – карбонатный; *2* – щелочной–ультраосновной ($H_2O + CO_2$); *3* – ультраосновной ($H_2O + CO_2$); *4* – пикритовый (H_2O); *5* – пикритовый ($H_2O + CO_2$) (*1–5* – низкожелезистые расплавы, 1250–1300° С); *6*, *7* – оливин-базальтовый: *6* – H_2O, 1350° С, *7* – H_2O, 1300° С; *8–13* – базальтовый: *8* – P_2O_5, 1420° С, *9* – "сухой", 1420° С, *10* – $H_2O + CO_2$, 1250° С, *11* – андезитовый "сухой", 1420° С, *12* – $H_2O + CO_2 + B_2O_3$, 1150° С, *13* – $H_2O + CO_2 + P_2O_5$, 1150° С; *14* – ферродиоритовый (H_2O, 1200° С)

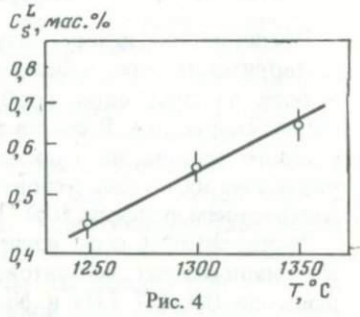


Рис. 4

Рис. 4. Температурная зависимость растворимости серы во флюидсодержащем базальтовом расплаве при $P = 1,5$ ГПа

сов). Летучесть серы и кислорода была близка соответственно к Pt-PtS и Ni-NiO буферам. Исходные сульфидные и силикатные навески помещали в контейнер перидотитового состава. В ходе опыта контейнер не разрушался, предохраняя железосодержащие сульфидные и силикатные расплавы от контакта с платиной капсулы. При плавлении сульфиды образовывали глобулю, которая локализовалась в придонной части контейнера, а также в средней и даже в верхней частях. В области контакта базальтового расплава с перидотитовым контейнером образовывались вторичные сульфидные глобули. В отличие от "основных" глобулей они содержали больше никеля, мобилизованного, очевидно, из никельсодержащего оливина контейнера при взаимодействии флюида, растворенного в базальтовом расплаве (H_2O, CO_2, сера), с оливином. Соотношения такого типа наблюдаются в природных условиях при внедрении базальтового расплава в ультраосновные породы.

На рис. 3 приведены данные по растворимости серы в оливин-базальтовых расплавах в интервале давления 0,5–4,0 ГПа. Они подтверждают выявленные ранее в модельных системах особенности растворимости серы: более высокую растворимость серы во флюидсодержащих расплавах по сравнению с "сухими", в водосодержащих – по сравнению с расплавами с водно-углекислым флюидом. Растворимость серы в базальтовых расплавах, как "сухих", так и флюидсодержащих, характеризуется более сложной зависимостью от давления, чем растворимость других летучих. В области низких давлений (до 1,5–2,0 ГПа) она растет, а в области высоких (> 2,0 ГПа) уменьшается с увеличением давления. Экстремум растворимости серы для водосодержащих расплавов (1,0–1,2 мас.%) приходится на величину 1,5 ГПа, для расплавов с водно-углекислым флюидом (0,43 мас.%) – на 1,5–2,0 ГПа. С увеличением температуры растворимость серы в базальтовых расплавах увеличивается (рис. 4).

Система пирротин–высокожелезистый базальт–летучий

Дифференциация базальтового расплава в некоторых случаях сопровождается его обогащением железом. Это приводит к формированию в расслоенных интрузиях (Скергаард, Аламджах) высокожелезистых пород типа ферродиоритов. Считается, что подобное направление дифференциации не приводит к сульфидному рудообразованию, в частности из-за высокой растворимости серы в высокожелезистых расплавах. В связи с этим была изучена растворимость серы в водосодержащем высокожелезистом базальтовом расплаве при $T = 1250°C$, $P = 0{,}5$ ГПа и f_{O_2}, отвечающей устойчивости вюстита. Обнаружено, что растворимость серы в водосодержащих высокожелезистых расплавах при $P = 0{,}5$ ГПа в 1,3–1,5 раза выше (2,2–2,4 мас.%), чем в "сухих" расплавах аналогичного состава при $P = 1$ атм, что не способствует ликвационному отделению сульфидного расплава.

Растворимость серы в фосфор- и борсодержащих базальтовых расплавах

Представляло интерес изучить влияние второстепенных компонентов флюида на растворимость серы в базальтовом расплаве. Мы остановили свой выбор на фосфоре и боре из следующих соображений. Базальты северо-запада Сибирской платформы обогащены бором. В состав трапповой формации входят трахидолериты, породы контрастного состава, не имеющие переходных разностей между обычными траппами, что указывает на особые условия их образования. Эти породы характеризуются высоким содержанием фосфора (0,9–1,1 мас.%) [13].

Растворимость серы изучена в базальтовых расплавах различной основности (толеит-оливин-пикрит базальтового состава) в интервале температур 1150–1250°C при давлении 0,5–0,7 ГПа и Ni-NiO буфере в широком диапазоне концентраций фосфора и бора (от 0,35 до 3 мас.% P_2O_5 и B_2O_3) в присутствии 5 мас.% водно-углекислого флюида. Растворимость серы в фосфорсодержащих расплавах (до 0,6 мас.%) в 1,5–

2,0 раза выше, чем в однотипных расплавах без фосфора. Бор увеличивает растворимость серы в кислых базальтовых расплавах. Например, добавление B_2O_3 к андезитовому расплаву увеличивает содержание серы в нем с 0,15 до 0,30 мас.%. В основных базальтовых расплавах бор практически не влияет на растворимость серы.

Изучение растворимости серы в флюидсодержащих расплавах показало, что она меняется в широких пределах в зависимости от температуры, давления, состава расплава и флюида. Она увеличивается с ростом температуры, основности или щелочности базальтового расплава, содержания в нем железа. В целом растворимость серы во флюидсодержащих расплавах выше, чем в "сухих", в водосодержащем расплаве выше, чем в водно-углекислом, добавление фосфора и бора увеличивает растворимость серы в базальтовых расплавах. Наблюдается экстремальный характер зависимости растворимости серы от давления с максимумом растворимости в области 1,5–2,0 ГПа. Наиболее высокая растворимость серы характерна для водосодержащих высокожелезистых расплавов (2,1–2,3 мас.%) при $P = 0,7$ ГПа, водосодержащих щелочных и ультраосновных базальтовых расплавов (1,0–1,5 мас.%) в интервале давления 1,5–2,0 ГПа, карбонатитовых расплавов (2,0–2,3 мас.%) в интервале давления 2,0–2,5 ГПа.

РАССЛОЕНИЕ ФЛЮИДСОДЕРЖАЩИХ БАЗАЛЬТОВЫХ РАСПЛАВОВ

Растворение летучих компонентов в базальтовых расплавах может приводить к их неустойчивости, стимулируя ликвацию. Отделившиеся силикатные расплавы, как и солевые, обладают способностью избирательно концентрировать многие петрогенные или рудные компоненты. Поэтому ликвационное расщепление флюидсодержащих базальтовых расплавов является одним из наиболее эффективных механизмов дифференциации и рудообразования.

Во всех опытах с фосфорсодержащим щелочным водно-углекислым флюидом наблюдалось расслоение базальтовых расплавов на высококремнистый салический и высокожелезистый мафический дифференциаты при $T = 1100–1200°C$, $P = 0,5–0,7$ ГПа (рис. 5). Коэффициент разделения серы между мафическим и салическим расплавами 1,5–2,0; фосфора – 2,2–2,4. При увеличении содержания фосфора в салическом расплаве до 0,9–1,2 мас.% наступало насыщение им салического расплава, что приводило к силикатно-фосфатному расслоению с явным признаком жидкостной ликвации – образованием фосфатных глобулей в силикатной матрице (рис. 6).

В опытах с базальтовыми расплавами, обедненными железом, в интервале 1250–1300°C, 1,1–2,5 ГПа наблюдалось расслоение высокомагнезиальных силикатных расплавов (больше 14 мас.% MgO) при растворении в них водно-углекислого флюида на низкомагнезиальный кремнекислый и высокомагнезиальный обедненный SiO_2 силикатные расплавы (рис. 7). В расплавах с более низким содержанием MgO (< 8 мас.%) расслоение не наблюдалось.

Повышение давления меняет характер расслоения с базит-гипербазитового при 1,1–1,5 ГПа на силикатно-карбонатное при 2,5 ГПа. Это можно объяснить значительным увеличением μ_{CO_2} в системе из-за сильной положительной зависимости γ_{CO_2} от давления. Повышение щелочности расплава в опытах с щелочным водно-углекислым флюидом подавляло способность расплава к базит-гипербазитовому расслоению и способствовало карбонатизации. Это проявлялось в том, что в экспериментах с щелочным водно-углекислым флюидом карбонатизация в расплаве оливинового базальта наблюдалась уже при давлении 1,5 ГПа. Карбонатизацию высокощелочных магнезиальных расплавов при более низких давлениях по сравнению с однотипными расплавами нормальной щелочности можно объяснить большим сродством натрия и калия к CO_2. По-видимому, глубины 35–45 км отвечают минимальным давлениям, при которых возможна карбонатизация щелочных магнезиальных расплавов, а 75 км и более – карбонатизации оливин-базальтовых расплавов нормальной щелочности. Учитывая более низкое сродство железа к CO_2 по сравнению с магнием, можно ожидать, что увеличе-

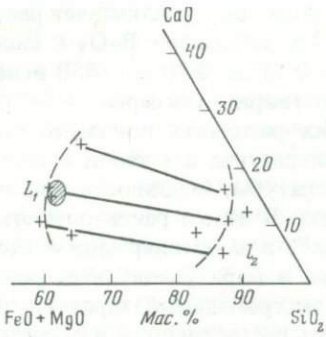


Рис. 5

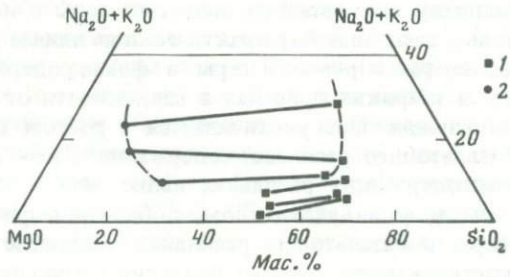


Рис. 7

Рис. 6

Рис. 5. Расслоение фосфорсодержащих расплавов. Коннодами соединены составы сосуществующих силикатных расплавов (L_1 и L_2), заштриховано поле трахидолеритов северо-запада Сибирской платформы

Рис. 6. Силикатно-фосфатное расслоение базальтовых расплавов
1 – фосфатные глобули; *2* – силикатная матрица

Рис. 7. Расслоение флюидсодержащих высокоосновных силикатных расплавов в интервале давления 1,1–2,5 ГПа
1 – силикатный; *2* – карбонатный расплавы

ние железистости силикатных расплавов будет смещать минимальные глубины карбонатизации расплавов в область больших давлений. Полученные экспериментальные данные свидетельствуют о нестабильности высокомагнезиальных силикатных расплавов при растворении в них водно-углекислого флюида и способности таких расплавов при высоких давлениях к ликвационному расщеплению салически-мафического (P до 1,5 ГПа) или силикатно-карбонатного ($P > 1{,}5$ ГПа) типа.

Частые находки самородных металлов в базальтах, обогащение метеоритов сульфидно-металлическими фазами побудили провести экспериментальное исследование силикатно-сульфидной системы в условиях низкой летучести кислорода. Изучено плав-

Таблица 2

Состав (в мас.%) силикатного, сульфидного и металлического расплавов и анортозитовых пород

Фаза	SiO_2	Al_2O_3	FeO	MgO	CaO	Na_2O+K_2O	S	Сумма
Стекло в эксперименте	52,2	22,4	0,2	14,3	9,5	–	1,0	99,6
Стекло, включение в оливине метеорита Таксон	60,2	21,4	0,1	–	18,1	–	1,0	100,8
Анортозит, "Луна-20"	42,4	20,2	6,2	12,0	18,6	0,9	–	100,3
Анортозитовое габбро, Норильск-I	48,7	20,8	8,1	4,9	11,4	3,8	0,5	98,2
	Fe	Cr	Ni	Cu	Co	Si	S	
Сульфидная глобуля в стекле	42,9	13,5	0,4	5,8	1,3	1,1	34,6	99,6
Металлическая субглобуля в сульфидной глобуле	71,1	1,0	9,0	1,4	18,0	0,1	0,1	100,7
Металлическая глобуля в стекле	90,5	–	9,0	–	–	1,33	–	100,8

ление сульфидсодержащего перидотита при 1200–1300°C, $P = 10^{-4}$ ГПа и C–CO–CO_2 кислородном буфере [6]. В условиях опыта наблюдалось не только силикатно-сульфидное расслоение, но и расслоение сульфидного расплава на более сернистый и металлический. Сосуществующий с сульфидно-металлическими глобулями силикатный расплав был обеднен мафическими компонентами, приближаясь по составу к анортозитам, содержание серы в нем 0,95–1,05 мас.%. Металлическая фаза относительно сульфидной обогащена никелем, кобальтом, железом и обеднена магнием, кремнием, хромом (табл. 2).

При более высокой летучести кислорода (FeO-Fe_3O_4 буфер и выше) расслоение в сульфидном расплаве не наблюдалось. По мере уменьшения f_{O_2} сульфидный расплав обогащается железом. Очевидно, существует область критических значений f_{O_2} и сопряженных концентраций железа в сульфидном расплаве, при которых наступает сульфидно-металлическое расслоение. Подобный тип контрастного расслоения наблюдается в метеоритах, в серии DANT – наиболее древних (4,5 млрд.лет) контрастно-дифференцированных породах Луны. Еще предстоит оценить значение подобного механизма дифференциации силикатно-сульфидных расплавов в формировании сульфидоносных базальтовых магм с ярко выраженной анортозитовой тенденцией дифференциации.

УСЛОВИЯ ВЫПЛАВЛЕНИЯ СУЛЬФИДОНАСЫЩЕННЫХ БАЗАЛЬТОВЫХ МАГМ ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ

Проблема физико-химических условий (T, P, флюидный режим) зарождения и эволюции базальтовых магм различного состава – одна из основных в петрологии. Важная роль в ее решении принадлежит экспериментальному определению состава расплавов, образующихся при частичном плавлении перидотитов верхней мантии или находящихся в равновесии с перидотитовым парагенезисом. Подавляющее большинство экспериментов выполнено в "сухих" условиях, меньшее – с водным и водно-углекислым флюидами [11, 22, 23]. Эти работы показали, что с ростом давления повышается основность или щелочность генерируемых расплавов от кварцтолеитовых при давлении меньше 0,8 ГПа до пикритовых при давлении больше 2,5 ГПа. При добавлении воды или других основных компонентов поле стабильности менее основных расплавов смещается в область более высоких давлений, а CO_2 и других кислотных компонентов – в область меньших давлений.

Нами методом "перидотитовой капсулы" впервые проведено изучение состава базальтовых расплавов в условиях сульфидного насыщения с добавлением 5 мас.% вод-

Таблица 3

Химический (в мас.%) и нормативный состав расплавов

Компоненты	*P*, ГПа					
	0,5	1,0	1,3	1,5	2,0	2,5
SiO_2	51,63	45,24	45,53	42,91	43,09	42,11
TiO_2	1,73	1,06	1,57	1,32	1,63	1,93
Al_2O_3	11,91	11,43	13,85	10,67	12,50	13,00
FeO	7,05	9,53	10,97	12,46	12,62	13,96
MgO	9,96	13,69	9,31	12,28	8,93	9,87
CaO	8,07	7,11	8,66	7,02	7,90	7,77
Na_2O	1,93	2,27	2,83	2,83	2,87	2,61
K_2O	0,53	0,61	0,87	0,57	0,61	0,74
Сумма	92,81	90,94	93,59	90,06	90,15	96,99
Q	6,24	–	–	–	–	–
Or	3,40	3,99	5,54	3,76	4,03	4,54
Ab	17,74	21,26	22,70	21,15	22,86	22,93
An	23,32	20,49	23,38	15,85	20,91	21,60
Ne	–	–	1,67	3,02	2,31	–
Cpx	15,52	14,34	18,02	18,31	18,18	14,51
En	12,01	10,85	11,68	12,24	10,98	8,77
Fs	3,51	3,49	6,34	6,07	7,20	5,74
Opx	29,82	10,81	–	–	–	8,19
En	23,08	8,18	–	–	–	4,95
Fs	6,74	2,63	–	–	–	3,24
Ol	–	25,97	24,80	34,57	27,35	23,62
Fo	–	14,65	16,08	23,12	16,52	14,26
Fa	–	6,32	8,72	11,45	10,82	9,36
Ilm	3,57	2,23	3,21	2,70	3,46	3,81

ного или водно-углекислого флюида в интервалах 1250–1350°С, 0,5–2,5 ГПа (в исследованиях принимал участие К.О. Колосов). Исходная смесь состояла из 70% силикатного стекла и 30% синтетического пирротина или никель- и медьсодержащего моносульфидного твердого раствора. В качестве исходного силикатного материала использовали стекла толеитового и оливинового базальтов. Их состав отличался в основном содержанием FeO, MgO и SiO_2 (см. табл. 1). Исходные сульфидно-силикатные смеси набивали в перидотитовый контейнер, который помещали в платиновую капсулу. Водно-углекислый флюид задавался щавелевой кислотой, водный – специально синтезированным водосодержащим базальтовым стеклом с закалочным амфиболом или добавлением микроколичеств дистиллированной воды. Платиновую капсулу с контейнером и флюидом герметически запаивали. Длительность опытов составляла 60 и 120 мин, летучесть серы и кислорода отвечала Pt-PtS и Ni-NiO буферам. В ходе опыта перидотитовый контейнер не разрушался. Образующиеся в опытах стекла были очень однородны по составу. Сходство составов закалочных стекол, равновесных с перидотитовой ассоциацией, в опытах с толеитовым и оливин-базальтовым исходными составами также свидетельствует о достижении равновесия. В изученном интервале температуры оливин стабилен до 2,0 ГПа, начиная с давления 1,0 ГПа появлялся ортопироксен, а при 2,0 ГПа – гранат. Коэффициент распределения Fe/Mg между этими кристаллическими фазами и базальтовым расплавом был относительно постоянным, для ортопироксена 0,24 ± 0,01, для оливина – 0,30 ± 0,02, для граната – 0,28, что также свидетельствует о достижении равновесия. Химический и нормативный составы стекол приведены в табл. 3. При давлении 0,5 ГПа состав стекол отвечает кварцевому толеиту, при 1,0 ГПа – оливиновому толеиту, а при 2,5 ГПа – оливиновому или пикритовому толеиту. Состав оливинового толеита отвечает среднему составу

безрудных интрузий северо-запада Сибирской платформы, щелочно-оливинового базальта – среднему составу рудоносных интрузий. Расчетные $T–P$ параметры равновесия расплавов толеитового и щелочно-оливинового базальтов удовлетворительно согласуются с экспериментальными: для толеитового – 1250°С и 0,6 ГПа, для щелочно-оливинового – 1320°С и 1,1 ГПа [3].

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ НИКЕЛЯ МЕЖДУ БАЗАЛЬТОВЫМ И СУЛЬФИДНЫМ РАСПЛАВАМИ И КРИСТАЛЛИЧЕСКИМИ ФАЗАМИ

Никель – важнейший геохимический индикатор магматических процессов, основной полезный компонент магматических сульфидных месторождений. Его поведение в процессах зарождения и эволюции базальтовых магм, концентрация в расплаве, силикатных и сульфидных минералах определяются коэффициентом разделения между жидкими и кристаллическими фазами и их соотношением.

Распределение никеля между силикатными и сульфидными фазами экспериментально изучено в основном в простых системах, "сухих" условиях при атмосферном давлении. Обзор экспериментальных данных по распределению никеля приведен в работе [21].

В интервале 1000–1660°С коэффициент разделения никеля между оливином и силикатным расплавом D_{Ni}^{Ol-L} Ni мас.% *Ol*/Ni мас.% *L* находится в обратной зависимости от температуры и содержания MgO в силикатных расплавах, меняясь от 3 до 36. Наблюдается тенденция к уменьшению D_{Ni}^{Ol-L} при 1000–1100°С в интервале давления 1,0–2,0 ГПа. Коэффициент разделения никеля между пироксеном и силикатным расплавом варьирует в пределах 1–4 в широком интервале температур.

В силикатно-сульфидных системах никель предпочтительно перераспределяется в сульфидную фазу. На фоне существенного обогащения никелем сульфида наблюдались значительные вариации коэффициента разделения никеля в зависимости от состава системы. С повышением основности расплава коэффициент разделения никеля между сульфидным и силикатным расплавами уменьшается от 460 для расплава андезита до 231 для расплава оливинового базальта.

Нами совместно с К.О. Колосовым методом "перидотитовой капсулы" впервые проведено изучение распределения никеля между сосуществующими силикатным и сульфидным расплавами и кристаллическими фазами в интервале 1250–1350°С, 10^{-4}–2,5 ГПа в "сухих" условиях и в присутствии 5 мас.% водного и водно-углекислого флюида. Результаты экспериментов приведены в табл. 4. Обращают на себя

Таблица 4

Коэффициент разделения никеля между силикатным и сульфидным расплавами и силикатными минералами при 1250° С

P, ГПа	*Ol/L*	*Opx/L*	*MSL/Ol*	*MSL/Opx*	*MSL/L*
			"Сухая" система		
10^{-4}	3,0 ± 0,3	–	68 ± 5	–	204 ± 15
2,0	–	1,6 ± 0,2	–	164 ± 20	262 ± 25
			Флюидсодержащая система		
0,6	4,3 ± 0,3	–	42 ± 5	–	181 ± 19
1,0	7,6 ± 0,3	2,3 ± 0,2	25 ± 3	81 ± 7	186 ± 22
1,3	4,7 ± 0,3	1,7 ± 0,2	48 ± 5	131 ± 10	221 ± 18
1,5	4,8 ± 0,3	2,4 ± 0,3	49 ± 6	95 ± 8	225 ± 20
2,0	5,8 ± 0,3	–	51 ± 6	–	268 ± 25
2,5	–	2,3 ± 0,2	–	97 ± 8	230 ± 22

Примечание. *MSL* – сульфидный, *L* – силикатный расплавы.

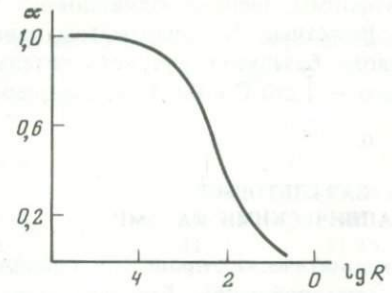


Рис. 8. Степень обеднения магмы никелем (a) при различном соотношении магмы–сульфид (R)

внимание низкие значения (3,0–7,6) коэффициента разделения никеля между оливином и базальтовым расплавом как в "сухих", так и во флюидсодержащих системах. Наиболее низкие значения D_{Ni}^{Ol-L} = 3,0 ± 0,2 характерны для "сухого" базальтового расплава при атмосферном давлении. Во флюидсодержащих базальтовых расплавах в интервале 0,5–2,5 ГПа D_{Ni}^{Ol-L} составляет 4,3–7,6. Еще более низкие значения D_{Ni}^{Opx-L} между ортопироксеном и базальтовым расплавом – 1,6–2,3.

Во всех опытах наблюдается существенное обогащение сульфидного расплава никелем относительно силикатных фаз. Высокие, возрастающие с увеличением давления значения коэффициента разделения никеля между сульфидным и силикатным расплавами наблюдались в "сухой" базальтовой системе (204 при $P = 10^{-4}$ ГПа и 262 при P = 2,0 ГПа). Во флюидсодержащей базальтовой системе коэффициент разделения никеля между сульфидным и базальтовым расплавами возрастает от 181 при P = 0,6 ГПа до 268 при P = 2,0 ГПа, между сульфидным расплавом и ортопироксеном – от 81 до 164, между сульфидным расплавом и оливином – от 25 до 68. Низкие значения коэффициента разделения никеля между силикатными минералами (оливин, ортопироксен) и базальтовым расплавом, с одной стороны, и высокие – между сульфидными и силикатными вазами, с другой стороны, указывают на то, что фракционирование силикатных фаз (оливин, пироксен) незначительно обедняет базальтовый расплав никелем, а появление сульфидной фазы может приводить к значительному обеднению никелем базальтового расплава и сосуществующих силикатных минералов, причем к тем большему, чем больше содержание сульфидной фазы в системе. Зная коэффициенты разделения никеля и его исходное содержание в силикатах (оливине или расплаве), можно рассчитать концентрацию никеля в силикатах и сульфиде и степень обеднения силикатов никелем в зависимости от содержания сульфида, а также решить обратную задачу: рассчитать количество сульфидной фазы и содержание в ней никеля по степени обеднения силиката никелем.

Количественный аспект проблемы был исследован в работах [18, 19], где показано, что содержание халькофильных элементов в сульфиде и силикатном расплаве связано зависимостью $Y = xD(R+1)/(R+D)$, где Y – содержание халькофильного элемента в сульфиде, D – коэффициент разделения элемента между сульфидом и силикатом, R – весовое отношение силикат/сульфид. На рис. 8 приведена диаграмма, характеризующая зависимость степени обеднения никелем сульфидонасыщенной базальтовой магмы от содержания сульфидной фазы и содержания в последней никеля.

ФЛЮИДНО-РАСПЛАВНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ КАК ФАКТОР ЭВОЛЮЦИИ БАЗАЛЬТОВЫХ МАГМ И ФОРМИРОВАНИЯ МАГМАТОГЕННОГО ФЛЮИДА

Хотя гидротермальные модели формирования сульфидного медно-никелевого оруденения получили широкое развитие, количественный аспект флюидно-расплавного взаимодействия и его значения в эволюции базальтовых магм, формировании сульфидного расплава и магматогенного флюида относится к числу наиболее слабо разработан-

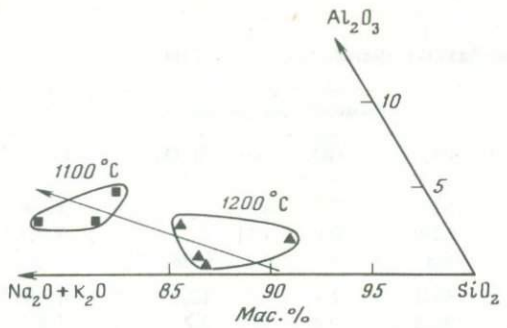


Рис. 9

Рис. 9. Влияние температуры на состав флюида, равновесного с базальтовым расплавом

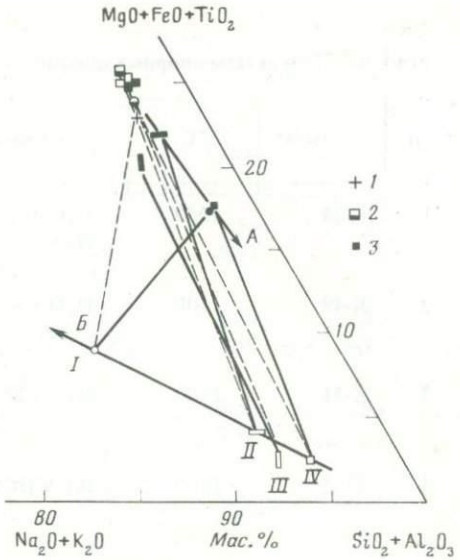


Рис. 10

Рис. 10. Изменение состава базальтового расплава (*А*) и сосуществующего с ним флюида (*Б*) при флюидно-расплавном взаимодействии

Состав стекол: *1* – исходный; *2* – расчетный; *3*–микрозондовый. Флюид: *I* – $H_2O + S^0$; *II* – HCl; *III* – HF; *IV* – H_2O

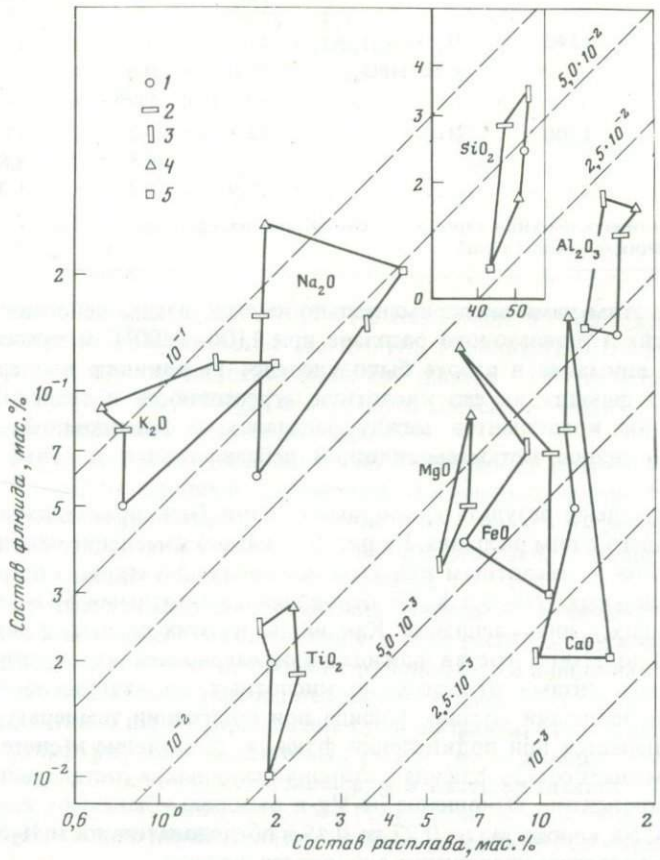


Рис. 11. Распределение компонентов между базальтовым расплавом и флюидом

Сплошными линиями соединены данные для соответствующих компонентов; пунктир – линии постоянного значения коэффициента разделения; *1–5* – флюид: *1* – H_2O, *2* – HCl, *3* – HF, *4* – H_2S, *5* – P_2O_5; масштаб на врезке изменен

Таблица 5

Условия и результаты опорных опытов в системе базальт–флюид при P =0,5 ГПа

№ п/п	№ опыта*	T, °С	Тип флюида	Химический состав, мас.%			
				SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	FeO
1	К-38	1200	H_2O + S	52,9	2,1	13,2	12,9
			(FeS)	62,8	0,0	0,6	7,7
				8,8	–	0,08	1,08
2	К-49	1100	H_2O + S	49,5	1,8	12,7	19,0
			(FeS)	35,8	0,4	2,2	5,4
				7,9	0,01	0,5	1,2
3	К-71	1100	$H_2O + S^0$	52,7	2,2	17,6	6,3
				48,4	0,7	7,7	3,4
				18,9	0,3	3,0	1,3
4	К-68	1100	0,1 *N* HCl	49,3	2,2	16,4	11,1
				78,3	0,5	6,9	2,0
				29,0	0,2	2,6	0,7
5	К-65	1100	0,1 *N* HF	53,2	1,9	14,5	10,0
				83,5	0,5	7,2	1,1
				32,6	0,2	2,8	0,4
6	К-56	1140	$H_2O + KH_2PO_4$ +	51,4	1,9	14,1	11,0
			+ Na_2HPO_4	70,0	0,6	6,2	4,9
				7,0	0,06	0,62	0,49
7	К-53	1100	H_2O	54,3	2,2	17,1	4,8
				90,7	0,5	3,8	0,9
				29,9	0,2	1,3	0,3

*Для каждого опыта верхняя строка – состав стекла, средняя – сухого остатка флюида, нижняя – минерализация флюида (в г/л).

ных. В связи с этим нами экспериментально изучено взаимодействие водного флюида сложного состава и базальтового расплава при 1100–1200°С и давлении 0,5–2,0 ГПа [4]. Основное внимание в работе было уделено: 1) влиянию температуры и состава магматогенного флюида на его кислотную агрессивность и транспортные свойства; 2) распределению компонентов между расплавом и флюидом; 3) экспериментальному воспроизведению метамагматической дебазификации и сульфуризации базальтового расплава.

В табл. 5 приведены результаты опорных опытов. Они характеризуют состав флюида и сосуществующего с ним расплава. На рис. 9 показано изменение отношения во флюиде основных окислов к кислотным при уменьшении температуры, а на рис. 10 – соотношения суммы сильных ($Na_2O + K_2O$) оснований с кислотными SiO_2, Al_2O_3 во флюиде и сосуществующих с ним расплавах. Как видно из этих данных, с понижением температуры от 1200 до 1100°С состав флюида закономерно меняется в сторону обогащения основными компонентами относительно кислотных, на диаграмме хорошо выражен основной тренд эволюции состава флюида при понижении температуры. Аналогичная тенденция наблюдается при подкислении флюида: добавление к системе базальт–вода S, P, HCl, HF смещает состав флюида в сторону основных, а состав расплава – в сторону кислотных компонентов. Отношение Fe/Mg в расплаве убывает от исходного значения 2,4 до 0,45, а K/Na возрастает от 0,27 до 0,45 в последовательности H_2S–HCl–HF–H_2O, которая в целом отвечает увеличению основности флюида.

Химический состав, мас.%						K/Na	Fe/Mg
MgO	CaO	Na_2O	K_2O	SO_3	Сумма		
4,6	11,8	1,6	0,9	0,0	100	0,56	2,8
0,0	1,4	7,1	2,9	17,5	100	0,41	–
–	0,2	1,0	0,4	2,44	14		
5,0	9,7	1,5	0,8	0,0	100	0,53	3,8
1,1	2,8	5,4	1,6	45,3	100	0,30	4,9
0,2	0,6	1,2	0,4	10,0	22		
6,8	11,8	1,9	0,7	0,0	100	0,37	0,93
2,4	4,1	7,0	2,3	24,0	100	0,33	1,40
0,9	1,6	2,7	0,9	9,4	39		
6,4	11,4	1,9	0,8	Cl^-	100	0,39	1,73
1,3	2,2	4,3	2,3	2,2	100	0,53	1,54
0,5	0,8	1,6	0,8	0,8	37		
5,9	9,9	3,2	1,4	–	100	0,44	1,70
0,8	0,5	3,6	2,8	–	100	0,78	1,38
0,3	0,2	1,4	1,1	–	39		
				P_2O_5			
5,4	11,2	2,7	1,3	1,0	100	0,48	2,0
0,0	2,5	8,3	3,1	4,4	100	0,37	–
–	0,25	0,83	0,31	0,44	10		
6,4	12,6	1,8	0,8	–	100	0,44	0,75
0,0	0,4	2,1	1,6	–	100	0,76	–
–	0,1	0,7	0,5	–	33		

Общая минерализация флюида при P = 0,5 ГПа составляла 15–40 г/л, а с ростом давления до 2,0 ГПа она резко увеличивается до 250 г/л. Усиливается степень дебазификации расплавов, в опытах при соотношении расплав : флюид 1 : 1 (по массе) закалочные стекла уже не содержат K, Na, Fe, Mg, Ca, а имеют алюмосиликатный состав, в то же время флюид недосыщен основными компонентами.

На рис. 11 приведены данные по распределению петрогенных компонентов между флюидами различного состава (водный, хлоридный, фторидный, сероводородный) и базальтовым расплавом. Коэффициенты разделения очень малы –тысячные–десятые доли. Для серы и хлора наблюдается преимущественное перераспределение во флюид, коэффициент разделения для них больше 10, для фосфора – $5 \cdot 10^{-2}$.

Отсутствие в эксперименте заметного обогащения флюида петрогенными и рудными компонентами по отношению к сосуществующему с ним расплаву показывает, что в закрытой системе вряд ли возможно зарождение рудоносного флюида на глубинах до 15 км. Для его формирования благоприятны открытые системы с многократной циркуляцией флюида. Существенное перераспределение серы во флюид будет препятствовать метамагматической сульфуризации базальтовых магм и отделению сульфидного расплава. Это объясняет постоянное присутствие серы в качестве главного компонента магматогенного флюида, формирование которого происходит в иной геотектонической обстановке, чем рудоносных дифференцированных базит-гипербазитовых массивов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ ФРАКЦИОНИРОВАНИЯ И ОБМЕНА ИЗОТОПОВ СЕРЫ В СИСТЕМЕ СУЛЬФИД–ФЛЮИД

Сера большинства медно-никелевых месторождений по изотопному составу близка к метеоритной ($^{34}S = 0–2‰$) [8]. Это рассматривается как доказательство мантийного ее источника. Отличительной особенностью месторождений северо-запада Сибирской платформы является обогащение серы рудных сульфидов тяжелым изотопом ^{34}S до 9–12‰. Это объясняется либо смешением мантийной и коровой серы, либо фракционированием изотопов серы при воздействии флюида на сульфиды. В ассимиляционной гипотезе не ясен механизм контаминации и совершенной гомогенизации мантийной и коровой серы, в гипотезе изотопного фракционирования вызывает сомнение возможность столь значительного разделения изотопов серы на магматическом этапе.

Для оценки эффективности смешения изотопов и изотопного фракционирования экспериментально изучен изотопный обмен серы в системе сульфид–флюид в интервале 300–780°С и 0,1–0,3 ГПа. В первой серии опытов изучали изменение изотопного состава серы сульфида в равновесии с водным флюидом, во второй – изотопный обмен серы между сульфидом и водным раствором KHS. Изотопный состав серы исходных сульфидов –1,4 +6,2, + 17,4‰, флюида – +17,4‰. Опыты проводили в условиях стабильности пирротин-магнетитового равновесия, что позволило оценить f_{S_2} и f_{O_2} и рассчитать состав флюида в условиях эксперимента. Результаты опытов представлены в табл. 6 и на рис. 12. Взаимодействие пирротина с водным флюидом при $T = 780°C$ и $P = 0,3$ ГПа не приводит к изменению изотопного состава сульфида, лишь при снижении температуры до 500–300°С и давления до 0,1 ГПа наблюдается некоторое обогащение сульфида изотопом ^{34}S по отношению к сосуществующему с ним флюиду, однако степень обогащения не превышает 2,5–3,0%. При более высоких температурах (1000°С и выше), отвечающих магматическому этапу, этот эффект еще меньше. На отсутствие изотопного фракционирования указывают также результаты опытов при взаимодействии пирротина с водным раствором KHS. При одинаковом изотопном составе серы исходных флюида и сульфида не наблюдалось никакого фракционирования – изотопные соотношения серы после опыта не изменялись. В опытах с различным изотопным составом серы сульфида (–1,4 и +6,2) и флюида (+17,4‰) происходило эффективное смешение изотопов, приводившее к выравниванию изотопного состава серы сульфида и флюида уже через 72 ч. Изотопный состав серы сульфида и флюида после опыта, определен-

Таблица 6

Фракционирование изотопов серы при разложении сульфидов растворами $P_{общ} = P_{H_2O} = 1000$ атм*

T, °С	^{34}S для H_2S относительно сульфида, ‰			lg f_{S_2}	lg f_{O_2}	lg f_{SO_2}	lg f_{SO_3}	lg f_{H_2S}	lg f_{H_2}
	$Fe_{1-x}S$	FeS_2	$CuFeS_2$						
300	+ 2,0	+ 3,0	+ 0,7	– 11,40	– 33,90	– 12,25	– 25,01	–0,70	– 0,64
	+ 2,4	–	+ 0,9	– 12,6	– 34,8	– 13,74	– 26,96	– 0,85	– 0,19
	+ 2,7	–	+ 1,0	– 16,30	– 37,60	– 18,35	– 32,86	– 1,35	– 1,11
	+ 2,8	–	+ 1,2	– 17,70	– 38,70	– 20,20	– 35,60	– 1,45	+ 1,76
400	+ 2,1	+ 2,3	+ 0,9	– 7,32	– 26,30	– 6,80	– 17,15	+ 0,03	– 0,73
	+ 2,7	–	+ 1,2	– 8,45	– 27,20	– 8,27	– 19,07	– 0,09	– 0,28
	+ 3,0	–	+ 1,4	– 12,15	– 30,10	– 13,02	– 25,27	– 0,49	+ 1,17
	+ 2,8	–	+ 1,0	– 5,10	– 21,50	– 3,05	– 11,95	+ 0,57	– 0,42
	+ 3,3	–	+ 1,3	– 6,80	– 22,80	– 6,20	– 15,75	+ 0,37	+ 0,23

*В присутствии магнетита.

Рис. 12. Изотопный обмен серы в системе пирротин–флюид при 780° С; 0,3 ГПа; $\lg f_{O_2} = -13$; $\lg f_{S_2} = -1{,}1$

1 – сера сульфида в системе пирротин–H_2O; *2* – сера сульфида в системе пирротин–KHS; *3* – сера флюида в системе пирротин–KHS

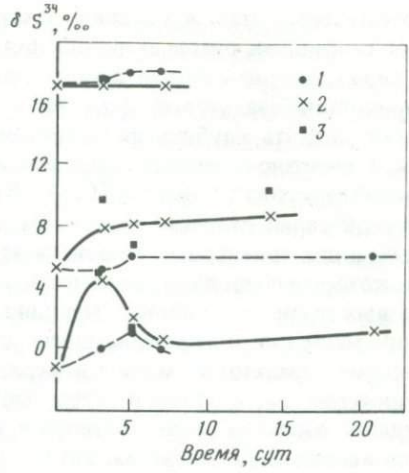


Рис. 12

Рис. 13. Распределения никеля в породах ивакинской (*1*), надеждинской (*2*), норильской (*3*) серий северо-запада Сибирской платформы

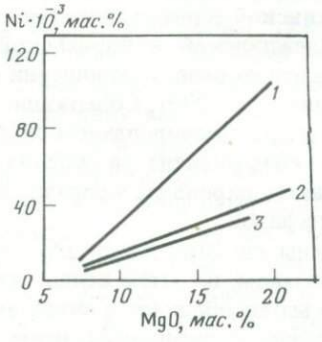


Рис. 13

Рис. 14. Содержание никеля и меди в сульфидном расплаве при различном соотношении магма/сульфид

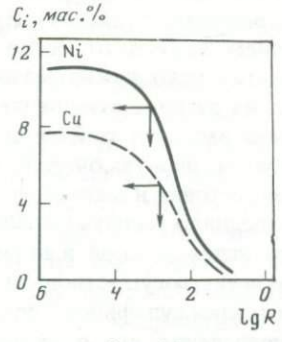


Рис. 14

ный масс-спектрометрически, хорошо согласуется с рассчитанным по изотопному балансу при допущении отсутствия изотопного фракционирования. Эти результаты указывают на то, что смешение изотопов серы сульфида и серосодержащего флюида является эффективным механизмом ассимиляции коровой серы и ее совершенной гомогенизации.

УСЛОВИЯ ЗАРОЖДЕНИЯ, ЭВОЛЮЦИИ И РУДОНОСНОСТИ БАЗАЛЬТОВЫХ МАГМ СЕВЕРО-ЗАПАДА СИБИРСКОЙ ПЛАТФОРМЫ

Сульфидные месторождения северо-западной Сибирской платформы входят в состав интрузивно-вулканического комплекса, характерного для района и слабо проявленного за его пределами [2, 13–16]. В его состав наряду с типичными толеитовыми базальтами трапповой формации входят и более основные породы – оливиновые и пикритовые базальты в эффузивных сериях и гипербазиты в расслоенных массивах интрузивной серии. Особую группу составляют трахидолериты – породы повышенной щелочности, не имеющие переходных разностей к обычным породам трапповой формации. Выделяют три серии пород: ивакинскую, надеждинскую, представленные преимущественно эффузивами, и норильскую, интрузивную, к которой приурочены рудоносные массивы района. Распространение пород контролируется едиными вулкано-тектоническими структурами, а образование связано с единым тектоно-магматическим циклом. Тектоническая обстановка характеризовалась сменой режима растяжения земной коры периодами сжатия, магматизм – антидромной направленностью. В условиях растяжения, благоприятных для излияния базальтовых магм, формировались породы первых двух серий,

в заключительный этап, в условиях сжатия, благоприятных для длительной эволюции магмы в глубинных очагах и насыщения ее летучими, образовалась рудоносная интрузивная серия. Средний состав первых двух серий толеит-базальтовый, третьей серии – щелочно-оливин-базальтовый (см. табл. 1). Экспериментальные и расчетные данные позволяют оценить глубину формирования толеитовых базальтов первых двух серий в 40 км, а щелочно-оливин-базальтовой магмы интрузивной серии – в 40–60 км. Температурный интервал 1250–1330°С. *T–P* параметры зарождения исходных расплавов интрузивной серии отвечают значениям концентрации насыщения серой не выше 0,5–0,9 мас.%, а для толеитовых базальтов эффузивных серий – до 0,4 мас.%. Нет никаких данных, которые позволили бы допустить столь аномальное обогащение серой исходных базальтовых расплавов района. Очевидно, в процессе зарождения и на глубинном этапе эволюции магм они были ненасыщены сульфидами. Уменьшение давления (глубины) при подъеме базальтовой магмы в верхние горизонты земной коры и обусловленное этим снижение растворимости серы могли приводить к ликвационному отделению сульфидного расплава от силикатного в зависимости от содержания серы в последнем. Имеются веские доказательства, что исходные расплавы нижней, наиболее древней ивакинской серии в отличие от расплавов второй и третьей серий никогда не были сульфидонасыщенными. Об этом свидетельствует распределение никеля в породах магматических серий района (рис. 13). При этом породы ивакинской серии отличаются высоким содержанием никеля от более молодых пород надеждинской и норильской серий. По-видимому, исходная магма ивакинской серии была ненасыщена в отношении сульфидов (или их весовое отношение к магме было меньше 1 : 10 000). Содержание никеля в исходном расплаве этой серии определялось только фракционированием силикатных минералов, в первую очередь оливина. Поскольку коэффициент разделения никеля между силикатами и магмой невысок (2–7), это фракционирование в гораздо меньшей степени обедняло расплав никелем, чем отделение сульфидов.

Магмы надеждинской и норильской серий обеднены никелем. Очевидно, они в какой-то момент сосуществовали с сульфидным расплавом, но затем вследствие сегрегации и отсадки сульфидов "потеряли их". При этом магма обеднялась никелем за счет перераспределения его в сульфиды. Степень обеднения сульфидонасыщенных магм по сравнению с ненасыщенными равна 0,43. Как видно из рис. 13, такое обеднение магмы никелем отвечает отношению силикатного и сульфидного расплавов около 200, что составляет примерно 0,5 мас.% сульфидов или около 0,2 мас.% серы в исходной базальтовой магме. На рис. 14 приведены диаграммы, характеризующие содержание никеля и меди в сульфидном расплаве, равновесном с базальтовым при различном соотношении магма/сульфид. Диаграмма для меди построена на основании литературных данных [18]. При соотношении магма/сульфид = 200 сульфидный расплав содержит 3,1 мас.% никеля и 4,4 мас.% меди. Таким образом, из исходной магмы надеждинской и норильской серий, содержащих 0,15–0,20 мас.% серы, при ее подъеме в верхние горизонты земной коры могло отделиться около 0,5 мас.% сульфидов, содержащих 3,1 мас.% никеля и 4,4 мас.% меди. Сегрегация и отсадка сульфидов приводили к формированию в верхней части магматического резервуара (камеры или колонны) обедненных никелем и сульфидами горизонтов, а в нижней части – горизонтов с высоким содержанием сульфидов в магме вплоть до существенно сульфидных расплавов. Для формирования сульфидно-силикатных магм рудоносных интрузий достаточно 5–10-кратного обогащения сульфидами таких участков. Объемы магматического расплава надеждинской серии, мощность которой достигает 600 м, и отделившегося от него сульфидного расплава несоизмеримо больше объема рудоносных интрузий района. Это свидетельствует о высокой потенциальной рудоносности базальтового магматизма района.

Процесс сегрегации и отсадки сульфидов происходил в условиях сжатия литосферы и затухания магматической деятельности после ивакинской фазы магматизма. При последующей инверсии тектонического режима – смене периода сжатия литосферы

растяжением – происходила новая активизация магматической деятельности. Вначале изливались или внедрялись обедненные никелем и сульфидами расплавы из верхних частей магматического резервуара, формируя безрудные породы надеждинской и норильской серий. Затем следовали сульфидно-силикатные и сульфидные расплавы, из которых формировались рудоносные расслоенные интрузивы района и связанные с ними сульфидные руды. В низах магматического резервуара, где сконцентрировалась сульфидная жидкость, происходило обогащение серы сульфидов тяжелым изотопом.

Экспериментальные данные показали высокую скорость смешения и гомогенизации изотопов серы сульфида и флюида. Эффективность этого процесса при взаимодействии флюида с силикатным расплавам мала из-за преимущественного распределения серы во флюидную фазу. Эти соображения свидетельствуют о том, что контаминация коровой серой осуществлялась в основном через сульфидный расплав путем смещения серы сульфида и флюида при их взаимодействии. Отсюда становится понятной отмеченная ранее на месторождениях положительная корреляция между количеством первичных мантийных сульфидов и количеством ассимилированной коровой серы. В пользу предложенной модели "утяжеления" серы рудных сульфидов свидетельствует отличие изотопного состава серы раннесегрегированных сульфидов, например из сплошных руд, от позднеликвационных, выделившихся из силикатного расплава на заключительных этапах его эволюции. Первые обогащены "тяжелым" изотопом серы ($^{34}S = 8–12^0/_{00}$), вторые имеют более "легкий" изотопный состав (до 2–6%).

Воздействие флюида, по-видимому, не ограничивалось сульфидным расплавом, во взаимодействие вовлекался и силикатный расплав. Как было показано экспериментально, флюидно-расплавное взаимодействие приводит к дебазификации расплава, степень которой возрастает с повышением основности расплава, кислотности флюида и понижением температуры. Не исключено, что в результате метамагматической дебазификации возникали локальные неоднородности в расплаве с обогащением отдельны его участков кремнием, алюминием, кальцием, серой. При внедрении и кристаллизации этих расплавов в камере формировались такситовые породы. Высокое содержание в таких участках сульфидов обусловило повышенное их количество в такситовых породах. Нельзя исключить возможность базит-гипербазитового расслоения щелочно-оливин-базальтовой магмы при взаимодействии с флюидом сложного состава. Как показано экспериментально, базит-гипербазитовое расслоение предпочтительней развивается в расплавах повышенной основности ($\geqslant$ 14 мас.% MgO). Эффектным ликвантом, способствующим расслоению, является фосфор, содержание которого в породах интрузивной серии достигает 0,35 мас.%. Еще более высоким содержанием фосфора (0,9–1,1 мас.%) характеризуются трахибазальты. Контрастность их состава, отсутствие постепенных переходов к породам нормальных траппов давно уже наводили на мысль об особых условиях их формирования. Нами экспериментально показана возможность расслоения базальтовых расплавов при взаимодействии с щелочным фосфорсодержащим водно-углекислым флюидом на кремнекислый и железистый расплавы. На диаграмме рис. 5 поле составов трахибазальтов северо-запада Сибирской платформы целиком ложится в область высокожелезистых дифференциатов, образующихся в опытах при расслоении фосфорсодержащих базальтовых расплавов. Все это свидетельствует о ликвационном происхождении трахибазальтов при взаимодействии толеитбазальтового расплава с щелочным фосфорсодержащим флюидом. Ограниченное распространение таких пород, возможно, связано с их образованием в участках локальной неоднородности мантийного субстрата.

В заключение перечислим основные моменты предлагаемой модели.

1. Рудоносные базальтовые магмы формировались в ходе длительной эволюции в условиях циклического развития тектонического режима со сменой периодов растяжения литосферы сжатием. В начале, в условиях растяжения, при плавлении мантийного перидотита (1230–1250 °С, глубина до 40 км) происходили зарождение, подъем и излияние магмы толеитового состава с низким содержанием серы (0,05–0,08 мас.%)

ненасыщенной в отношении сульфидов, которая формировала породы ивакинской серии. Удаление толеитового расплава приводило к обогащению глубинного магматического очага рудными компонентами и сульфидами.

2. В условиях инверсии тектонического режима, при смене растяжения литосферы сжатием, происходила дальнейшая эволюция магматизма в очаге: повышение температуры и увеличение глубины выплавления (1330°С, 40–60 км), изменение состава расплава от толеитового до щелочно-оливинового базальта, обогащение его летучими компонентами и серой (до 0,2 мас.%). Длительная эволюция исходных недосыщенных сульфидами магм при подъеме в верхние горизонты земной коры в условиях сжатия приводила к сульфидному насыщению базальтового расплава из-за снижения растворимости серы при уменьшении давления, а также к сегрегации и отсадке сульфидов. В результате этого верхние горизонты магматической колонны обеднялись, а нижние – обогащались сульфидами. При взаимодействии флюида с сульфидным и силикатным расплавами происходило обогащение сульфидов "тяжелой" коровой серой, метамагматическая дебазификация магмы, обусловившая ее неоднородность, возможно, расслоение на основные и ультраосновные дифференциаты.

3. Новая инверсия тектонического режима приводила к активизации магматической деятельности, она начиналась излиянием или внедрением безрудных, лишенных сульфидов базальтовых расплавов из верхних частей магматических колонн (камер). Эти магмы формировали безрудные породы надеждинской и норильской серий. На заключительном этапе внедрялись сульфидно-силикатные и сульфидные расплавы, формирующие рудоносные интрузии района.

4. Поисковыми признаками залегающего на глубине сульфидного оруденения являются: наличие в разрезе горизонтов магматических пород (эффузивных или интрузивных), обедненных никелем, медью и другими халькофильными элементами; низкое содержание никеля и других халькофильных элементов в минералах (породообразующих и акцессорных), возникающих на ранней стадии кристаллизации, в оливине, магнетите, титаномагнетите, хромшпинелиде, ильмените. Высокая устойчивость этих минералов позволяет использовать шлиховые методы поисков и рентгеновский, спектральный, ИК-спектроскопический методы анализа.

Таким образом, в рудоносных интрузиях сконцентрированы сульфиды, "собранные" из сульфидонасыщенных базальтовых расплавов, объем которых в 5–10 раз превышал объем рудоносных интрузий. Объем излившихся или внедрившихся сульфидонасыщенных базальтовых расплавов – источников сульфидов – намного больше объема известных рудоносных интрузий.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Альмухамедов А.И., Медведев А.Д.* Геохимия серы в процессах эволюции основных магм. М.: Наука, 1982. 147 с.
2. *Годлевский М.Н.* Траппы и рудоносные интрузии Норильского района. М.: Госгеолтехиздат, 1959. 68 с.
3. *Горбачев Н.С.* О физико-химических условиях образования рудоносных интрузий Норильского района: Автореф. дис. . . . канд. геол.-минерал. наук. М.: МГУ, 1975. 27 с.
4. *Горбачев Н.С., Каширцева Г.А.* Флюидно-расплавное взаимодействие и эволюция океанских базальтов//Очерки физико-химической петрологии. М.: Наука, 1985. Вып. 13. С. 106–110.
5. *Горбачев Н.С., Некрасов И.Я.* О содержании серы в силикатных расплавах системы FeS–FeO–SiO_2–K_2O–H_2O–CO_2 при давлении 1,5 и 10 кбар//III Вост.-Сиб. регион. совещ. "Проблемы петрогенезиса и рудообразования": Тез. докл. Иркутск, 1979. С. 14–15.
6. *Горбачев Н.С., Осадчий Е.Г.* Несмесимость в расплавах как фактор ранней дифференциации метеоритов и планет//Докл. АН СССР. 1980. 255, № 3. С. 693–697.
7. *Горбачев Н.С., Зырянов В.Н., Беттчер А.* Растворимость сульфидов в флюидсодержащих силикатных расплавах при высоких давлениях//Очерки физико-химической петрологии. М.: Наука, 1985. Вып. 13. С. 153–165.
8. *Гриненко В.А., Гриненко Л.Н.* Геохимия изотопов серы. М.: Наука, 1977. 273 с.
9. *Иванов И.П., Лихойдов Г.Г., Гурьев Л.И.* и др. Установка высокого газового давления с навивным сосудом до 10 кбар и рамной поддержкой//Эксперимент и техника высоких газовых и твердофазовых давлений. М.: Наука, 1978. С. 86–89.

10. *Ишбулатов Р.А.* Проблема измерения давления при высокой температуре в твердофазовых ячейках аппаратов высокого давления//Эксперимент и техника высоких газовых и твердофазовых давлений. М.: Наука, 1978. С. 177–184.
11. *Майсен Б., Бёттчер А.* Плавление водосодержащей мантии. М.: Мир, 1979. 122 с.
12. *Некрасов И.Я., Горбачев Н.С., Соболев А.П.* и др. Контроль f_{S_2} и f_{O_2} при изучении равновесий в рудных системах//Проблемы эксперимента в твердофазовой и гидротермальной аппаратуре высокого давления. М.: Наука, 1982. С. 180–186.
13. *Олейников Б.В.* Геохимия и рудогенез платформенных базитов. Новосибирск: Наука, 1979. 263 с.
14. Поисковые критерии сульфидных руд Норильского типа. Новосибирск: Наука, 1978. 165 с.
15. *Урванцев Н.Н.* Геолого-тектонические особенности формирования медно-никелевых руд Норильска//Уч. зап. ЛГИ. Региональная геология. Л.: 1970. Вып. 17. С. 39–55.
16. *Федоренко В.А., Макеева Л.В., Елисеева Р.А.* Некоторые геохимические особенности образования норильско-хараелахского интрузивно-вулканического комплекса//Геология и геофизика. 1983. № 12. С. 67–77.
17. *Allen J.C., Boettcher A.L.* Amphiboles in andesites and basalt: II. Stability as a function of $P-T-f_{H_2O}-f_{O_2}$//Amer. Miner. 1978. 63. P. 1074–1081.
18. *Cambell I.H., Naldrett A.J.* The influence of silicate: sulfide ratios on the geochemistry of magmatic sulfides//Econ. Geol. 1979. 79. P. 1503–1506.
19. *Duke J.M.* Computer simulation of the fractionation of olivine and sulfide from mafic and ultramafic magmas//Canad. Miner. 1979. 17. P. 507–514.
20. *Haughton D.R., Roeder P.L., Skinner B.I.* Solubility of sulfur in mafic magmas//Econ. Geol. 1974. 69. N 4. P. 451–467.
21. *Irving A.I.* A review of experimental studies of crystal/liquid trace element partitioning//Geochim. et cosmochim. acta. 1978. 42. P. 743–770.
22. *Jaques A.L., Green D.H.* Anhydrous melting of peridotite at 0–15 kb pressure and genesis of tholeiitic basalts//Contribs. Mineral. and Petrol. 1980. 73. P. 287–310.
23. *Takahashi E., Kushiro I.* Melting of a dry peridotite at high pressure and basalt magma genesis//Amer. Miner. 1983. 68, N 8/9. P. 859–879.
24. *Wendlandt R.F.* Sulfide saturation of basalt and andesite melts at high pressures and temperatures//Ibid. 1982. 67. P. 877–885.

УДК 553.21:552.11:536

А.А. Маракушев, Н.И. Безмен, Л.Д. Куршакова, Т.А. Столярова, Н.М. Гаврилов, Н.И. Сук

ТЕРМОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МИНЕРАЛОВ И ГЕОХИМИЧЕСКИЙ РЕЖИМ ПЕТРОГЕНЕЗИСА

Теплоемкость минералов и ее температурная зависимость являются важными термодинамическими характеристиками каждого минерала и определяются его внутренней кристаллохимической структурой. Она не может быть определена через другие термодинамические константы вещества и является первичной экспериментальной величиной. На рис. 1 показана температурная зависимость теплоемкости различных минералов в низкотемпературной области, близкой к абсолютному нулю (0–100 K). Нижний предел теплоемкости изученных минералов отвечает теплоемкости алмаза – ковалентного соединения с прочными связями между атомами. Верхний предел характеризуют щелочные галогениды – минералы с предельно ионным типом химических связей. Сопоставление минералов показывает, что теплоемкость их возрастает с понижением "жесткости" и прочности химических связей: с повышением ионной составляющей (например, в ряду соединений металлов Mg → Ca → Na, K) и уменьшением энергии связей (Mg → → Fe и др). Последняя тенденция позволяет использовать теплоемкость при сопоставлении минералов по прочности связей, например при определении стабильной комбинации минералов, связанных реакциями обмена катионами: образование минеральных комбинаций с более прочными химическими связями обычно сопровождается снижением суммарной теплоемкости минералов. Это положение иллюстрируется обменными реак-

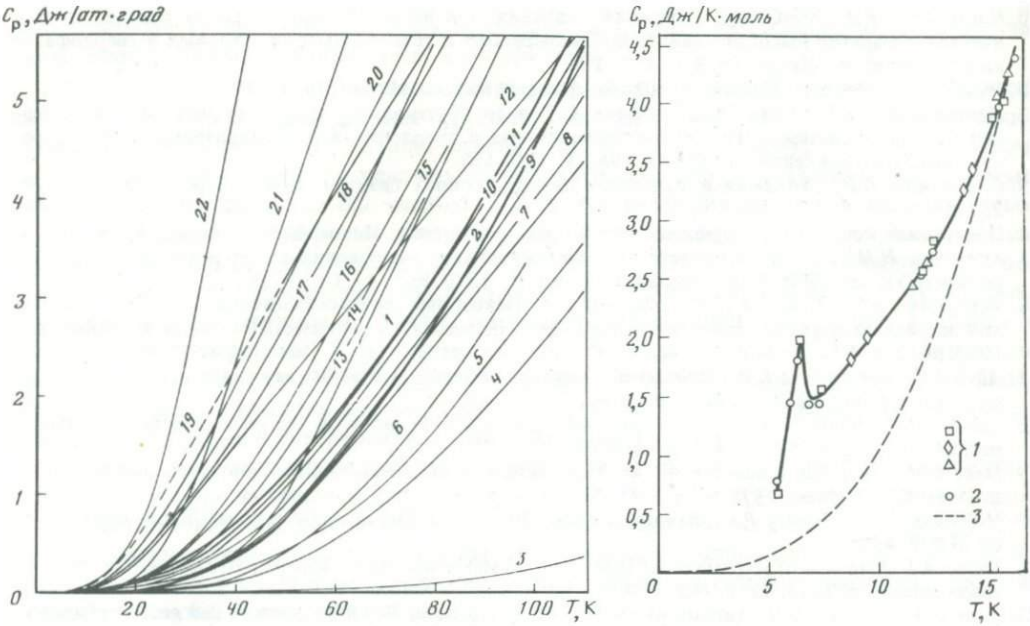


Рис. 1. Грамм-атомная низкотемпературная теплоемкость исследованных минералов (*1, 2*) в сопоставлении с другими минералами, различающимися по типу химических связей и структуре (*3–22*); в скобках – грамм-атомная энтропия S^0_{298} (в Дж)

1 – глаукофан (13,60); *2* – гроссуляр (13,12); *3* – алмаз (2,38); *4* – корунд (10,21); *5* – кианит (10,46); *6* – периклаз (13,72); *7* – андалузит (11,63); *8* – силлиманит (12,01); *9* – тальк (12,43); *10* – жадеит (13,35); *11* – тремолит (13,39); *12* – кварц (13,91); *13* – пирит (17,70); *14* – гематит (17,99); *15* – анатаз (16,65); *16* – доломит (15,52); *17* – арагонит (17,74); *18* – нефелин (17,78); *19* – анальцим (18,03); *20* – кальцит (18,45); *21* – металлический алюминий (28,33); *22* – галит (36,19)

Рис. 2. Теплоемкость глаукофана вблизи фазового превращения

1 – экспериментальные точки, полученные в разных опытах с одним и тем же образцом; *2* – точки, полученные в опыте после перемонтажа образца с полной разборкой и сборкой ампулы; *3* – кривая решеточной теплоемкости глаукофана, рассчитанная исходя из предположения, что при температурах ниже 16 К выполняется закон кубов Дебая

циями, правые части которых представляют заведомо стабильные ассоциации при умеренной и низкой температурах:

	$-\Delta C_p$, Дж/град
$Pb_2SiO_4 + 2\,CaS = Ca_2SiO_4 + 2\,PbS$	4,393
$Fe_2SiO_4 + 2\,MgS = Mg_2SiO_4 + 2\,FeS$	5,272
$MgSiO_3 + CaAl_2O_4 = MgAl_2O_4 + CaSiO_3$	6,527
$KAlSi_2O_6 + NaAlSi_3O_8 = NaAlSi_2O_6 + KAlSi_3O_8$	5,648
$PbCO_3 + CaS = CaCO_3 + PbS$	3,473
$2\,AgAlSi_3O_8 + Na_2S = 2\,NaAlSi_3O_8 + Ag_2S$	18,242
$Ca_2SiO_4 + 2\,MgSiO_3 = Mg_2SiO_4 + 2\,CaSiO_3$	4,310

Для многих минералов измерения теплоемкости проводились ранее в криостатах с жидким азотом (60 К) в температурной области 60–298 К с приблизительной экстраполяцией данных до 0 К. Это вносило существенную неточность в определение стандартной энтропии минералов ($S^0_{298} = \int_0^T C_p\, d \ln T$). В низкотемпературной области (0–60 К) плавный ход кривых теплоемкости может усложняться наличием в минералах фазовых превращений второго рода, которые происходят без поглощения или выделения тепло-

вой или механической энергии, ограничиваясь перегруппировкой энергии по химическим связям и сопровождаясь аномальным возрастанием теплоемкости. Подобного рода переходы выявляются с использованием более совершенных криостатов с жидким гелием (4 К), позволяющих предельно понизить температуру измерения теплоемкости минералов. Пример подобного перехода, выявленный нами в глаукофане, приведен на рис. 2. Наличие подобных переходов в низкотемпературной области ограничивает возможности низкотемпературной экстраполяции величин теплоемкости минералов, определяя необходимость детальных исследований минералов в области "гелиевых" температур для надежных расчетов их стандартной энтропии.

Следующее замечание общего порядка касается методики измерения низкотемпературной теплоемкости. Обычно используемые адиабатические методы очень трудоемки и имеют низкую производительность [33]. Они требуют много вещества (около 10 г). Получение синтетических или чистых природных минералов в таких количествах сопряжено с большими трудностями и часто практически невозможно. Кроме того в адиабатических калориметрах трудно обеспечить необходимую степень адиабатичности и контролировать остаточный теплообмен между контейнером с исследуемым веществом и адиабатическим экраном. Все это привело нас к необходимости использования иных, кондуктивных методов измерения низкотемпературной теплоемкости минералов.

Особенностью кондуктивных методов является интенсивный, контролируемый теплообмен исследуемого образца с массивным блоком при непрерывном монотонном изменении температуры блока. Высокая чувствительность существующих датчиков разности температур позволяет исследовать в кондуктивных калориметрах массы вещества, измеряемые десятками миллиграммов при больших скоростях нагрева (100–1000 К/ч). Однако большинство кондуктивных калориметров работают от температур выше 100 К и имеют высокую погрешность (более 2%) [36], что обусловлено в основном низкой воспроизводимостью экспериментального нуля и погрешностью измерения скорости нагревания калориметра.

Одним из возможных путей увеличения производительности измерений теплоемкости с обеспечением высокой точности являются уменьшение погрешности и расширение температурного интервала кондуктивных сканирующих калориметров в область низких температур. Наиболее перспективным в этом отношении является метод сравнения тепловых потоков, предложенный в работах [3, 39]. Этот метод основан на том, что отношение сигналов кондуктивных калориметрических датчиков рабочей и эталонной ячеек, включенных дифференциально пустой ячейке и находящихся в одинаковых условиях, пропорционально отношению теплоемкостей исследуемого объекта и эталона. При этом, как показано в работе [3], нет необходимости стремиться к высокой степени идентичности ячеек. Достаточно ввести поправки, учитывающие их обобщенную неидентичность. Эти поправки, так же как и отношения сигналов в широком интервале скоростей нагревания, не зависят от величины скорости.

Таким образом, в отличие от других кондуктивных методов, воспроизводимость измерений методом сравнения тепловых потоков зависит в основном от воспроизводимости теплофизической характеристики калориметрических ячеек. Полученные результаты [3, 4] позволяют применять кондуктивный калориметр для точных измерений теплоемкости.

На рис. 3 изображен криостат, выполненный по анероидно-погружной схеме. Это уменьшило влияние колебаний уровня жидкого гелия на измерения, снизило уровень тепловых помех.

Гелиевый криостат (см. рис. 3) состоит из гелиевой ванны *1*, вакуумной оболочки *2* с вакуумным затвором *3* и азотного сосуда Дьюара *4*. Все узлы и детали криостата выполнены из нержавеющей стали с последующей электрополировкой. Внутри гелиевой ванны в вакуумной трубке *5* расположен дополнительный угольный адсорбционный насос *6*. Азотный сосуд Дьюара в верхней части теплоизолируется пенопластом. Тонко-

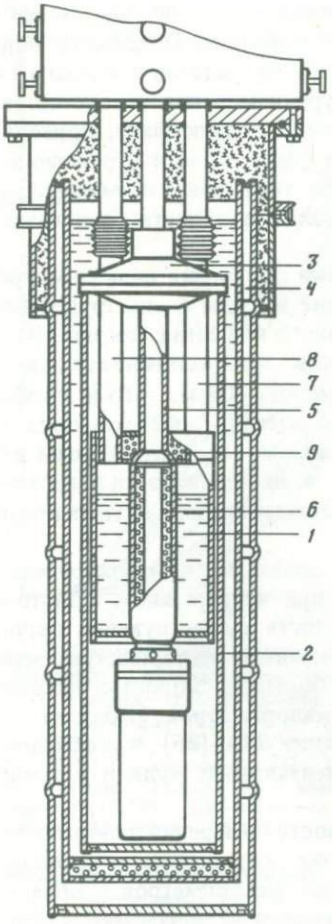


Рис. 3. Схема гелиевого криостата

1 – гелиевая ванна; *2* – вакуумная рубашка; *3* – вакуумный затвор; *4* – азотный сосуд Дьюара; *5* – трубка для вакуумирования калориметра; *6* – угольный адсорбционный насос; *7* – трубка для заливки жидкого гелия; *8* – трубка для откачки паров жидкого гелия; *9* – угольный адсорбционный насос

стенные нержавеющие трубы *5*, *7* и *8* служат соответственно для вакуумирования калориметрического блока, заливки жидкого гелия в гелиевую ванну и откачки паров жидкого гелия для понижения температуры калориметра.

Преимущества динамического метода реализовать полностью можно только при высоком уровне автоматизации измерений. Для этой цели разработаны автоматизированные системы программного регулирования скорости нагревания, управления измерениями, а также система регистрации цифровой информации. Регулирование скорости нагревания проводится следующим образом. Сигнал с датчика управления скоростью нагрева (ДУ) посредством высокоточного регулятора температуры ВРТ-2 сравнивается с сигналом задатчика аналоговых функций. Усиленный и преобразованный разностный сигнал поступает на усилитель мощности и затем на нагреватель в фазе, уменьшающий разбаланс на входе ВРТ-2. Задатчик аналоговых функций контактного типа изготовлен на базе самопишущего потенциометра КСПП-4. Система управления измерениями состоит из тактового генератора, электронного программного устройства и пятиканального коммутатора слаботочных сигналов. Программное устройство вырабатывает циклически меняющуюся последовательность сигналов, которые управляют работой коммутатора, переключающего сигнал калориметрических датчиков (два рабочих и один эталонный) и термометров сопротивлений. Запуск цифровых вольтметров, измеряющих сигналы, поступающие от коммутатора и фотокомпенсационного гальванометра, проводится программным устройством с задержкой на 0,5 с относительно момента срабатывания коммутатора. Измерительный цикл состоит из восьми тактов. Длительность одного такта составляет 10–20 с и может при необходимости изменяться в этих пределах. В начале цикла одновременно измеряются нуль электрической схемы при отключениях калориметрических датчиках и токовый сигнал термометра. Затем следуют семь тактов, во время которых проводятся синхронные отсчеты сигналов калориметрических ячеек и потенциальных сигналов термометра, соответствующих температуре отсчета. Порядок опроса калориметрических датчиков в цикле может меняться в соответствии с шестью режимами измерений. Информация, получаемая в течение одного измерительного цикла, позволяет определить коэффициент отношения сигналов рабочей и эталонной ячеек калориметрических датчиков, сопротивление термометра и поправку на дрейф нуля измерительной системы. Все измеряемые величины регистрируются в цифровом виде с помощью системы регистрации цифровой информации, которая состоит из коммутатора цифровой информации и цифропечатающего устройства. Последние синхронизированы с работой системы управления измерениями. В течение каждого такта измерительного цикла коммутатор и цифропечатающее устройство запускаются дважды. При этом коммутатор подключает к цифропечатающему устройству информацию с двух цифровых вольтметров поочередно.

Методика работы, определение поправок на неидентичность измерительных ячеек

и обработка результатов измерений описаны в работе [3]. В качестве эталона использовали пластинку меди [32], вырезанную электроискровым способом из верхней части слитка, из которого был изготовлен первичный государственный эталон теплоемкости. Эталонный материал получен во ВНИИФТРИ (г. Менделеево). Погрешность сравнения определяли путем измерения теплоемкости образцов из того же материала, что и эталон, с массами 0,5 и 1,5 г. Измерения проводили при скорости нагревания, плавно изменяющейся от 200 К/ч при 5 К до 40 К/ч при 300 К. Погрешность сравнения составила 1,5–0,5% в интервале 5–20 К и 0,5–2,0% в интервале 20–300 К. Ступенчатые уменьшения и увеличения скорости нагревания на 100%, которые специально задавались при 20, 80 и 270 К, не приводили к изменениям величины отношения сигналов (0°С) датчиков рабочей и эталонной ячеек, что свидетельствует о том, что при выбранном режиме нагрева не возникает заметной динамической погрешности.

Методом сравнения тепловых потоков проведено измерение низкотемпературной теплоемкости природных гроссуляра и глаукофана. Гроссуляр из родингитов Баженовского массива на Урале имеет химический состав: (в мас.%) SiO_2 – 40,26 (39,5); Al_2O_3 – 21,74 (21,8); Cr_2O_3 – сл. (0,02); $FeO + Fe_2O_3$ – 0 (0,7); MnO – 0,1 (0,1); MgO – сл. (0,01); CaO – 37,52 (37,0); H_2O – 0,1; п.п.п. – 0,2; сумма – 99,92 (99,13). Химический анализ выполнен Э.С. Гулецкой в ИГиГ СО АН СССР, рентгеноспектральный (в скобках) – на микроанализаторе "Cameka" В.Н. Королюком в ИГиГ СО АН СССР. Кристаллохимическая формула гроссуляра – $Ca_{3,02}Fe^{2+}_{0,02}Mn_{0,01}Al_{1,96}[Si_{3,01}O_{12}]$ – рассчитана по данным рентгеноспектрального анализа с переводом железа в закисную форму (молекулярная масса 452, 15).

Исходный порошок гроссуляра (размер зерен 0,1–1,5 мм) измельчали в железной ступке до размера зерен 0,1 мм, после чего обрабатывали разбавленной соляной кислотой. После промывки в дистиллированной воде его высушивали на воздухе при температуре 105°С. Затем порошок гроссуляра в количестве 400 мг запрессовывали в плоскую медную ампулу. Перед герметизацией гроссуляр высушивали в вакууме при температуре 105°С в течение 3 ч. После герметизации ампулу выдерживали при температуре 180°С в течение 5 ч для завершения полимеризации клея [3].

Результаты экспериментов обрабатывали на ЭВМ БЭСМ-6. Интерполяцию поправок, теплоемкости эталона и теплоемкости пустой ампулы на температуры теплоемкости заполненной ампулы, а также интерполяцию при численном интегрировании проводили кубическими сплайнами. Экстраполяция в интервале 0–9 К выполнена по формуле Дебая. Полученные данные, рассчитанные на молекулярную массу, соответствующую реальному составу кристаллохимической формулы, и грамм-атомные величины теплоемкости приведены в табл. 1. Теплоемкость, энтропия и приращение энтальпии при стандартной температуре составили:

$C_{p\ 298,15} = 337,5 \pm 1,4$ Дж/моль · К,

$S_{298,15} = 262,5 \pm 1,0$ Дж/моль · К,

$H_{298,15} - H_0 = 48210 \pm 190$ Дж/моль.

Сравнение полученных данных ($C_p \cdot 10^3$, Дж/моль · К) с литературными [9] (в скобках) показывает различие результатов для гроссуляра того же состава, равное 15% при температуре 13,8 К – 0,639 (0,574) и 0,9% при температуре 298,15 К – 746,007 (739,313).

Теплоемкость глаукофана измерена на минерале из метаморфических пород максютовского комплекса (Южный Урал, образец из коллекции В.И. Ленных). Минерал выделен из эклогита, взятого из коренного обнажения левого берега р. Сакмары. Химический состав (в мас. %) мономинеральной пробы исследованного глаукофана определен в лаборатории Ильменского заповедника (УНЦ АН СССР): SiO_2 – 57,22; TiO_2 – 0,49; Al_2O_3 – 11,84; Fe_2O_3 – 1,30; FeO – 5,62; MnO – 0,07; MgO – 12,59; CaO – 1,40; Na_2O – 6,38; K_2O – 0,19; P_2O_5 – 0,03; H_2O^+ – 2,67; F – 0,08; сумма – 99,88. Кристаллохимическая формула: $(Na_{1,86}Ca_{0,21}K_{0,03})_{2,1}[(Mg_{2,54}Fe^{2+}_{0,64}Mn_{0,01})_{3,19}$ X

Таблица 1

Интерполированные значения теплоемкости, энтропии и энтальпии гроссуляра

T, К	C_p		S_T, Дж/моль · К	H_T, Дж/моль	T, К	C_p		S_T, Дж/моль · К	H_T, Дж/моль
	Дж/г · атом	Дж/моль · К				Дж/г · атом	Дж/моль · К		
10,0	0,009	0,1818	0,2256	1,0729	110,0	5,168	103,41	45,45	3598,6
15,0	0,017	0,3399	0,3245	2,320	120,0	6,021	120,48	55,16	4715,2
20,0	0,049	0,9818	0,4966	5,390	130,0	6,859	137,25	65,47	6005,3
25,0	0,098	1,9668	0,8170	12,66	140,0	7,800	156,08	76,29	7466,1
30,0	0,166	3,3213	1,290	25,73	150,0	9,059	181,28	87,94	9157,1
35,0	0,256	5,1287	1,928	46,58	160,0	9,462	189,33	99,97	11021
40,0	0,400	8,0118	2,790	78,99	170,0	10,044	200,98	111,76	12966
45,0	0,585	11,70	3,943	128,14	180,0	10,658	213,26	123,60	15039
50,0	0,791	15,82	5,382	196,60	190,0	11,315	226,41	135,48	17236
55,0	1,068	21,38	7,141	289,17	200,0	11,994	240,01	147,43	19569
60,0	1,350	27,02	9,247	410,39	210,0	12,607	252,26	159,45	22031
65,7	1,635	32,72	11,63	559,28	220,0	13,172	263,57	171,45	24611
70,0	1,995	39,92	14,32	741,13	230,0	13,662	273,39	183,39	27297
75,0	2,254	45,11	17,25	953,67	240,0	14,142	282,98	195,22	30078
80,0	2,722	54,46	20,44	1201,5	250,0	14,712	294,39	207,00	32965
85,0	3,104	62,11	23,99	1494,3	260,0	15,179	303,73	218,74	35958
90,0	3,506	70,15	27,76	1823,8	270,0	15,672	313,60	230,38	39043
95,0	4,053	81,10	31,84	2201,6	280,0	16,144	323,05	241,96	42228
100,0	4,498	90,01	36,24	2630,8	298,15	16,866	337,48	262,47	48214

Таблица 2

Интерполированные значения теплоемкости, энтропии и энтальпии глаукофана

T, К	C_p		S_T, Дж/моль · К	H_T, Дж/моль	T, К	C_p		S_T, Дж/моль · К	H_T, Дж/моль
	Дж/г · атом	Дж/моль · К				Дж/г · атом	Дж/моль · К		
10,0	0,052	2,140	2,023	10,291	110,0	5,651	232,1	123,4	9063,9
15,0	0,091	3,738	3,139	24,311	120,0	6,409	263,2	145,0	11539
20,0	0,180	7,408	4,704	51,985	130,0	7,146	293,5	167,2	14324
25,0	0,250	10,29	6,667	96,250	140,0	7,857	322,7	190,1	17406
30,0	0,363	14,92	8,919	158,37	150,0	8,544	350,9	213,3	20776
35,0	0,527	21,66	11,70	248,87	160,0	9,209	378,2	236,8	24422
40,0	0,749	30,76	15,17	379,47	170,0	9,847	404,4	260,5	28336
45,0	0,979	40,20	19,33	556,73	180,0	10,463	429,7	284,4	32508
50,0	1,244	51,09	24,12	784,24	190,0	11,054	454,0	308,3	36927
55,0	1,550	63,64	29,57	1070,9	200,0	11,624	477,4	332,2	41586
60,0	1,856	76,24	35,65	1420,7	210,0	12,170	499,8	356,0	46473
65,0	2,178	89,45	42,26	1834,4	220,0	12,688	521,1	379,7	51579
70,0	2,549	104,7	49,44	2319,2	230,0	13,180	541,7	403,4	56892
75,0	2,936	120,6	57,21	2882,8	240,0	13,647	560,5	426,8	62402
80,0	3,304	135,7	65,47	3523,5	250,0	14,091	578,7	450,1	68098
85,0	3,706	152,2	74,19	4243,2	260,0	14,509	595,9	473,1	73973
90,0	4,091	168,0	83,34	5044,2	270,0	14,906	612,2	495,8	80014
95,0	4,487	184,3	92,86	5924,5	280,0	15,284	627,7	518,4	86214
100,0	4,916	201,9	102,8	6890,4	298,15	15,970	655,9	558,6	97834

$\times (Al^{VI}_{1,70}Fe^{3+}_{0,13}Ti_{0,05})_{1,88}]_{5,07}(Si_{7,80}Al^{IV}_{0,20})_{8,00}O_{22,00}[(OH)_{1,95}F_{0,05}]_{2,00}$. Молекулярная масса – 816,481 г – существенно отличается от величины, приведенной в работе [17], которая, по-видимому, является ошибочной.

Порошок глаукофана массой 400 мг (размер зерен 0,1 мм) без какой-либо предварительной механической обработки запрессовывали в медную ампулу. Порошок просушивали при 105°С в вакууме в течение 6 ч. Теплообменный газ (гелий) напускали в ампулу (перед герметизацией) при давлении 0,01 атм. Все последующие операции с образцом, а также режимы измерения были такими же, как при исследовании гроссуляра. Результаты определения воспроизводимости и оценки погрешностей измерений совпали с соответствующими результатами, полученными для гроссуляра. Интерполированные значения теплоемкости, энтропии и энтальпии, полученные на основании результатов измерений глаукофана, приведены в табл. 2. Теплоемкость, энтропия и приращение энтальпии при стандартной температуре составили:

$C_{p\,298,15} = 655{,}9 \pm 2{,}6$ Дж/моль · К,

$S_{298,15} = 558{,}6 \pm 2{,}3$ Дж/моль · К,

$H_{298,15} - H_0 = 97834 \pm 390$ Дж/моль.

Сравнение полученных значений C_p с литературными данными (в скобках) для того же состава [17], пересчитанного на молекулярную массу 816,481 (Дж/моль · К), показало отклонение результатов на 10% при температуре 15,0 К – 3,81 (3,44) и 0,3% при температуре 298,15 – 655,9 (654,0). Причины этих расхождений могут крыться в неоднородности химического состава исследуемого вещества (особенно крупных зерен гроссуляра), в неполном удалении воды при сушке образца. При сравнении низкотемпературной теплоемкости гроссуляра и глаукофана с C_p других минералов (см. рис. 1) видно, что степень нарастания C_p с температурой в силикатах увеличивается в последовательности: кианит–силлиманит–гроссуляр–тальк–жадеит–тремолит–глаукофан–нефелин–анальцим. Этот ряд отражает последовательное изменение характера химических связей в минералах, утрачивающих жесткую ковалентную составляющую и приобретающих все более ионный характер. Положение в этом ряду глаукофана и закономерное отличие его по рассматриваемой зависимости от тремолита, к которому он наиболее близок, отражает субщелочной характер этого минерала.

Для термохимического определения энтальпии образования минералов из простейших веществ (элементов, окислов) используются следующие методы: растворение в расплавах при высоких температурах (калориметры типа Кальве), растворение в растворах минеральных кислот, определения в высокотемпературном калориметре типа Мангуса и калориметрия сжигания. Последний метод менее всего пригоден для минералов из-за сложности анализа получаемых продуктов сжигания. Определения в высокотемпературном вакуумно-блочном калориметре типа Мангуса эффективно могут быть использованы при изучении арсенидов и сульфидов металлов, которые образуются из элементов или других веществ за короткое время (порядка нескольких минут) при высоких температурах. Использованный нами высокотемпературный вакуумно-блочный калориметр [38] позволил определить энтальпии образования арсенидов кобальта и никеля (Co_2As и $NiAs_2$), а также энтальпии сложных сульфидов (добреелита и хейдеита), содержащихся в метеоритах (энстатитовых хондритах). Для изучения силикатов применяли метод растворения в растворах минеральных кислот. Силикаты обычно растворяются только в растворах фтористоводородной кислоты при повышенных температурах, и нами был использован дифференциальный автоматический калориметр ДАК1-1А. Он предназначен для регистрации энергии тепловых эффектов в различных физических, химических и других процессах, протекающих в реакционных сосудах и сопровождающихся мощностями тепловыделения от 10^{-6} до 0,5 Вт. Калориметр может быть использован для изучения теплот растворения веществ, но конструкция и материал реакционного сосуда и сбрасывающего устройства допускают работу только в нейтральных средах. В связи с этим для изучения силикатов калориметр был переобору-

дован для работы в агрессивных средах: отфутерованы платиной реакционные сосуды, изготовлен фторопластовый контейнер для исследуемого вещества, разработано специальное устройство для ввода вещества в калориметр [34].

Работа системы во фтористоводородной кислоте была проверена нами на определении теплоты растворения кварца, синтезированного во ВНИИСИМС (чистота 99,995%), в 20%-ной фтористоводородной кислоте. Растворение проводили при температуре 75°С. Объем реакционной жидкости 3,5 мл, навески брали на микровесах фирмы "Sartorius". Методом наименьших квадратов получена усредняющая зависимость

$$\Delta H^{\circ}_{348,15}\,(\text{кДж/г-форм}) = -138{,}95 - 89{,}47\,(W - \bar{W}).$$

Параметры компактной формы представления экспериментальных данных:

$$n = 12;\ S_0^2 = 4{,}49 \cdot 10^3;\ \sum_{i=1}^{n} (W - \bar{W})^2 = 4{,}316 \cdot 10^{-6};\ \bar{W} = 1{,}605 \cdot 10^{-3},$$

где n – число измерений; $S_{\theta}^2 = \sum_{i=1}^{n} \delta^2/f$ – дисперсия одного измерения; δ – разность экспериментальных и вычисленных по усредняющему уравнению значений энтальпий растворения; f – число степеней свободы для линейного уравнения $f = n - 2$. Полученная величина хорошо согласуется с литературными данными [63].

Следует отметить, что до сих пор в калориметрии растворения в минеральных кислотах требовались значительные количества вещества, что накладывало определенные ограничения на использование этого метода. С использованием описанного выше калориметра можно ограничиться несколькими десятками миллиграммов вещества.

Перейдем к рассмотрению результатов калориметрических измерений энтальпии образования жадеита, нефелина и альбита (низкотемпературного). Жадеит – светло-серый порошок природного образца – имеет следующий химический состав (в мас.%): SiO_2 – 58,70; Al_2O_3 – 24,35; Na_2O – 14,74; Fe_2O_3 – 0,20; TiO_2 – 0,04; MgO – 0,49; FeO – 0,17; CaO – 0,10; MnO – 0,05; K_2O – 0,17. Кристаллохимическая формула: $Na_{0,97}K_{0,007}Mg_{0,02} \cdot Al_{0,98}Si_{2,00}O_6$. Навеску образца от 1,5 до 5 мг закладывали в контейнер, который собирали вместе с реакционным сосудом и системой ввода вещества. Собранное устройство помещали в калориметр и термостатировали в течение 2 ч. Калибровку калориметра осуществляли электрическим током, точность определения теплового значения 0,1%. Ячейки калибровали до и после опыта.

Условия растворения жадеита: температура 75°С, растворитель – смесь 20%-ной фтористоводородной и соляной кислот в соотношении 1 : 1, время растворения – около 10 мин.

Полученные результаты обрабатывали методом наименьших квадратов:

$$\Delta H^{0}_{348,15\text{раств}}\,(\text{кДж/г-форм}) = -480{,}3 - 174{,}25 \cdot (W - \bar{W}).$$

Параметры компактной формы представления экспериментальных данных:

$$n = 11;\ S_0^2 = 3{,}35 \cdot 10^3;\ \sum_{i=1}^{n} (W - \bar{W})^2 = 18{,}1782 \cdot 10^{-6};\ \bar{W} = 2{,}743 \cdot 10^{-3}.$$

Теплота растворения: $\Delta H^{0}_{348,16\text{раств}} = -480{,}3 \pm 2{,}8$ кДж/г-форм. Энтальпия растворения жадеита, исправленная на примеси: $\Delta H^{0}_{348,15\text{раств}} = -482{,}83 \pm 2{,}8$ кДж/г-форм.

В тех же условиях, что и жадеит, были изучены низкотемпературный альбит и нефелин. Химический состав (в мас.%) альбита из редкометальных пегматитов Калбы, предоставленный В.Н. Зыряновым [6]: SiO_2 – 67,12; Al_2O_3 – 20,11; CaO – 0,38; K_2O – 0,57; Na_2O – 10,80, отвечает кристаллохимической формуле $Na_{0,92}K_{0,03}Ca_{0,02} \times Al_{1,04}Si_{2,97}O_8$.

Химический состав (в мас.%) нефелина из мариуполитов Октябрьского массива (Украина), также предоставленного В.Н. Зыряновым: SiO_2 – 44,33; Al_2O_3 – 33,20; K_2O – 6,46; Na_2O – 15,89, отвечает кристаллохимической формуле $Na_{0,74} \times K_{0,20}Al_{0,94}Si_{1,06}O_4$.

Результаты растворения в калориметре обрабатывали методом наименьших квадратов. Для нефелина получена $\Delta H^0_{348,15\,\text{раств}}$ (кДж/г-форм) = –349,01 – 216,29 ($W - \bar{W}$).). Параметры компактной формы представления экспериментальных данных: n = = 13; $S_0^2 = 3{,}947 \cdot 10^3$; $\sum_{i=1}^{n} (W - \bar{W})^2 = 1{,}3189 \cdot 10^{-6}$; $\bar{W} = 1{,}626 \cdot 10^{-3}$. Теплота растворения: $\Delta H^0_{348,15\,\text{раств}}$ = –349,0 ± 3,0 кДж/г-форм. Для альбита определена $\Delta H^0_{348,15\,\text{раств}}$ (кДж/г-форм) = –629,5 – 286,84 ($W - \bar{W}$). Параметры компактной формы представления экспериментальных данных: n = 12; $S_0^2 = 6{,}723 \cdot 10^3$; $\sum_{i=1}^{n} (W - \bar{W})^2$ = = $7{,}506 \cdot 10^{-7}$; $\bar{W} = 2{,}066 \cdot 10^{-3}$. Теплота растворения: $\Delta H^0_{348,15\,\text{раств}}$ = –629,5 ± ± 6,0 кДж/г-форм.

Другими объектами термохимических исследований на калориметре ДАК1-1А были более сложные силикаты – гроссуляр и глаукофан. Гроссуляр – образец, переданный нам Ю.Н. Колесником. Химический состав и кристаллохимическая формула приведены выше. Полное растворение гроссуляра в калориметре проходило за 30–40 мин без перемешивания реакционной смеси при температуре 75° С, состав растворителя – 15% HF + + 20% HCl, объем смеси 3,5 мг. Взвешивание вели на весах фирмы "Mettler" с точностью 10^{-5} г и "Sartorius" с точностью 10^{-6}. Методом наименьших квадратов получена усредняющая зависимость:

$$\Delta H^0_{348,15\,\text{раств}}\ (\text{кДж/г-форм}) = -1055{,}9 - 799{,}0\ (W - \bar{W}).$$

Параметры компактной формы представления экспериментальных данных: n = 15; $S_0^2 = 1{,}374 \cdot 10^3$; $\sum_{i=1}^{n} (W - \bar{W})^2 = 1{,}6425 \cdot 10^{-6}$; $\bar{W} = 1{,}3023 \cdot 10^{-3}$. Стандартная энтальпия образования гроссуляра $Ca_3Al_2(SiO_4)_3$ из окислов рассчитана из следующих реакций (с привлечением литературных данных):

$$Ca_2Al_2(SiO_4)_{3\,кр} + (10368\ HF + 7585\ HCl + 49894\ H_2O)_{p\text{-}p} = (CaF_2\downarrow + 2\ AlF_3 + \quad (1)$$
$$+ 3\ H_2SiF_6 + 10338\ HF + 7585\ HCl + 49906\ H_2O)_{p\text{-}p} + \Delta H_1;$$
$$\Delta H_1 = -1055{,}9 \pm 6{,}6\ \text{кДж};$$

$$Ca_3Al_2(SiO_4)_{3\,кр} = 3\ CaO_{кр} + \alpha\text{-}Al_2O_{3\,кр} + 3\ SiO_{2\,кр} + \Delta H_2;$$
$$\Delta H_2 = -\Delta H^0_{f298,15}\ \text{гроссуляра из окислов}; \quad (2)$$

$$\alpha\text{-}Al_2O_3 = \gamma\text{-}Al_2O_3 + \Delta H_3;\ \Delta H_3; = +22{,}18\ \text{кДж}; \quad (3)$$

$$\alpha\text{-}Al_2O_{3\,кр} + (1286\ HF + 2815\ HCl + 21431\ H_2O)_{p\text{-}p} = \quad (4)$$
$$= (2\ AlF_3 + 1280\ HF + 2815\ HCl + 21434\ H_2O)_{p\text{-}p} + \Delta H_4;$$
$$\Delta H_4 = -353{,}97 \pm 0{,}33\ \text{кДж};$$

$$3CaO_{кр} + (2\ AlF_3 + 1280\ HF + 2815\ HCl + 21434\ H_2O)_{p\text{-}p} = (3\ CaF_2\downarrow + 2\ AlF_3 + \quad (5)$$
$$+ 1274\ HF + 2815\ HCl + 21437\ H_2O)_{p\text{-}p} + \Delta H_5;$$
$$\Delta H_5 = -622{,}20 \pm 0{,}38\ \text{кДж};$$

$$(3\ CaF_2\downarrow + 2\ AlF_3 + 1274\ HF + 2815\ HCl + 21437\ H_2O)_{p\text{-}p} + (9082\ HF + 4770\ HCl +$$
$$28463\ H_2O_{p\text{-}p} = (3\ CaF_2\downarrow + 2\ AlF_3 + 10356\ HF + 7585\ HCl + 49900\ H_2O)_{p\text{-}p} + \Delta H_6;$$

$$\Delta H_6 = -4{,}045 \pm 0{,}01\ \text{кДж}; \quad (6)$$

$$3\ SiO_{2\,кр} + (3\ CaF_2\downarrow + 2\ AlF_3 + 10356\ HF + 7585\ HCl + 49900\ H_2O)_{p\text{-}p} =$$
$$= (3\ CaF_2\downarrow + 2\ AlF_3 + 3\ H_2SiF_6 + 10338\ HF + 7585\ HCl + 49900\ H_2O)_{p\text{-}p} + \Delta H_7; \quad (7)$$
$$\Delta H_7 = -416{,}86 \pm 3{,}6\ \text{кДж}.$$

Реакция (1) представляет растворение $1{,}302 \cdot 10^{-3}$ г гроссуляра в 3,5 мл раствора 15% HF + 20% HCl при 75° С в пересчете на 1 моль вещества $Ca_3Al_2(SiO_4)_3$. Энтальпия перехода α-Al_2O_3 в γ - Al_2O_3 [реакция (3)] вычислена из данных [60]. Реакции (4)

и (5) исследованы К.Дж. Ньювонемом [57] при 75°С в растворе 5%HF + 19,95%HCl. Реакция (6) является переходной от раствора, используемого К.Дж. Ньювонемом, к нашему раствору. Величина энтальпии этой реакции при 25°С рассчитана на основании справочных данных [62]. Реакция (7) исследована нами и представляет собой растворение $1{,}605 \cdot 10^{-3}$ г кварца, синтезированного во ВНИИСИМС (чистота 99,995%), в 3,5мл раствора 15% HF + 20% HCl при 75°С в пересчете на 1 моль вещества. С помощью полученных выше величин определена энтальпия образования гроссуляра из окислов: $\Delta H^0_{f\,348,15} = -\Delta H_1 + \Delta H_3 + \Delta H_4 + \Delta H_5 + \Delta H_6 + \Delta H_7 = -318{,}9 \pm 7{,}6$ кДж/г-форм, $\Delta H^0_{f\,298,15} = -318{,}4 \pm 7{,}6$ кДж/г-форм. Полученная нами величина в пределах ошибки измерений хорошо согласуется с данными Р.К. Ньютона и Т.В. Чарли [44, 58], полученными для энтальпии образования из окислов синтетического гроссуляра (гидротермального и высокотемпературного) методом высокотемпературного растворения в расплаве $B_2O_3 \cdot 2\,PbO$ при 970 К; $\Delta H^0_{298,15}$ (гроссуляра) = 317,1 ± 2,9 кДж/г-форм.

Химический состав и кристаллохимическая формула глаукофана приведены выше. Предварительными исследованиями подобраны условия полного растворения образца: температура 80°С, раствор 30%-ной фтористоводородной кислоты, объем растворителя 3,5 мл, навеска 1,5–2 мг. Время растворения навески глаукофана 40–50 мин. Усредняющая зависимость, полученная методом наименьших квадратов:

$$\Delta H^0_{353,15} = -1758{,}3 - 908{,}53\,(W - \bar{W})\ \text{кДж/г-форм}.$$

Параметры компактной формы представления экспериментальных данных: $n = 11$; $S_0^2 = 3{,}71 \cdot 10^2$; $\sum_{i=1}^{n} (W - \bar{W})^2 = 3{,}78 \cdot 10^{-7}$; $\bar{W} = 1{,}747 \cdot 10^{-3}$. Энтальпия растворения глаукофана $\Delta H^0_{353,15\,\text{раств}} = -1758{,}3 + 8{,}9$ кДж/г-форм.

Энтальпию образования глаукофана из окислов рассчитывали по схеме, аналогичной рассмотренной выше для гроссуляра, с использованием литературных данных по теплотам растворения составляющих их окислов во фтористоводородной кислоте и теплот разбавления для перехода к составу использованного раствора: для K_2O, Na_2O, TiO_2 – по [35, 41, 61, 62]; для MgO, MnO, Fe_2O_3 – по [42]; для FeO – по [53]; для CaO – по [63]. Теплота растворения SiO_2 определялась нами.

В результате расчетов энтальпии образования глаукофана из окислов получена величина $\Delta H^0_{f\,353,15} = -506{,}05 \pm 12{,}55$ кДж/г-форм.

В пересчете на чистое вещество:

$\Delta H^0_{f\,353,15} = -499{,}44 \pm 12{,}55$ кДж/г-форм;

$\Delta H^0_{f\,298,15} = -495{,}05 \pm 12{,}55$ кДж/г-форм.

В высокотемпературном вакуумно-блочном калориметре [34] изучали арсениды кобальта и никеля (Co_2As и NiAs) и сложные сульфиды. По предварительным данным, арсениды заданного состава получаются при непосредственном синтезе из элементов при температуре 800–1000°С в откачанных до вакуума 10^{-4} мм рт.ст. ампулах из плавленого кварца за 5–6 мин. Рентгенографический анализ продуктов синтеза арсенидов в описанных выше условиях показал, что в случае диарсенида никеля в качестве основного продукта синтезируется высокотемпературная модификация β-$NiAs_2$ с ромбической решеткой (раммельсбергит), примесь никелина в некоторых опытах не превышает 5–7%. В опытах по синтезу арсенида кобальта Co_2As с гексагональной решеткой типа Fe_2P примесь арсенида кобальта составляет 10–15%. Для определения количества примесей в обоих случаях были построены калибровочные кривые смесей, предварительно полученных и проанализированных, – Co_2As + CoAs и NiAs + $NiAs_2$ по интенсивностям основных интерференций исследуемых веществ. Получены результаты:

$\Delta H^0_{f\,298,15\,Co_2As} = -82{,}5 + 4{,}4$ кДж/г-форм;

$\Delta H^0_{f\,298,15\,NiAs_2} = -90{,}0 \pm 2{,}3$ кДж/г-форм.

Для определения стандартных энтальпий образования $FeCr_2S_4$ и $FeTi_2S_4$ в высокотемпературном вакуумно-блочном колориметре были изучены энтальпии следующих реакций:

$$FeCr_2S_{4\,кр} + 4\,Zn_{кр} = 4\,ZnS_{кр} + Fe_{кр} + 2\,Cr_{кр}; \quad (8)$$

$$FeTi_2S_{4\,кр} + 4\,Zn_{кр} = 4\,ZnS_{кр} + Fe_{кр} + 2\,Ti_{кр}. \quad (9)$$

Они проходят до конца в течение 5–6 мин при температуре около 1000°С в откачанных до 10^{-4} мм рт.ст. ампулах из плавленого кварца. Рентгенографический анализ продуктов опытов подтвердил наличие только вюрцита, металлического Fe и Cr для реакции (8), Fe и Ti – для реакции (9). Ни хром, ни титан в этих условиях не реагируют с железом, что было подтверждено отдельными опытами. Опыты проводили в калориметрической бомбе, термостатированной при 25,00 ± 0,01°С, точность измерений электрической энергии 0,02%. Получены результаты:

$\Delta H^0_{298,15\,реакции\,(8)} = -212{,}6 \pm 6{,}9$ кДж/г-форм;

$\Delta H^0_{298,15\,реакции\,(9)} = -117 \pm 11$ кДж/г-форм.

С учетом литературных данных для энтальпии образования вюрцита [62] получены:

$\Delta H^\circ_{f\,298,15\,FeCr_2S_{4\,кр}} = -566{,}8 \pm 7{,}6$ кДж/г-форм;

$\Delta H^0_{f\,298,15\,FeTi_2S_{4\,кр}} = -622 \pm 11$ кДж/г-форм.

Аналогичным методом получена величина для энтальпии образования ливингстонита (образец В.И. Сорокина). Определена величина энтальпии следующей реакции:

$$HgSb_4S_8 + 12\,Zn = 8\,ZnS + 4\,SbZn + Hg. \quad (10)$$

Для расчета энтальпии образования ливингстонита из реакции (10) для величины энтальпии образования SbZn мы использовали значение, ранее полученное нами в тех же условиях [62], значение $\Delta H^0_{f\,298,15}$ вюрцита взято из [35]:

$\Delta H^0_{f\,298,15\,реакции\,(10)} = -1188{,}7 \pm 5{,}9$ кДж/г-форм;

$\Delta H^0_{f\,298,15\,HgSb_4S_8} = -402{,}9 \pm 8{,}4$ кДж/г-форм.

Сводка полученных величин энтальпий растворения и образования минералов приведена в табл. 3.

Устойчивость жадеита в кварцсодержащих породах определяется реакцией альбит = = жадеит + кварц, а в породах, недосыщенных кремнеземом, – реакцией альбит + + нефелин = жадеит[1]. Энтальпия (тепловой эффект) первой реакции, определенная методом растворения при нагревании до температуры 248 К, приведена в табл. 4 к стандартной величине ΔH^0_{298}. На основании ее рассчитана свободная энергия реакции и дается приблизительная экстраполяция в область повышенной температуры (при допущении постоянства энтальпийного эффекта реакции). В табл. 4 помещены также результаты пересчета термодинамических характеристик реакции при замере низкотемпературного альбита на его высокотемпературную модификацию с использованием справочных данных по этому переходу [60]. В табл. 5 и на рис. 4 приведены результаты расчета свободной энергии и равновесных давлений этой реакции (и реакции альбит + + нефелин = жадеит) и данные других авторов (в том числе рассчитанные по константам из справочника [60]).

На рис. 5 показано положение равновесий жадеита в системе минеральных фаций базитов, которые могут преобразовываться в жадеитовые породы в зонах глаукофанового метаморфизма (обычно в офиолитовых поясах). Исследованными равновесиями на схеме намечаются области устойчивости жадеитсодержащих пород, которые

[1] Приняты следующие условные сокращения: *Ab* – альбит (*Low-Ab* – низкий альбит, *High-Ab* – высокий альбит); *Fa* – фаялит; *Hem* – гематит; *Jd* – жадеит; *Mt* – магнетит; *Ne* – нефелин; NiO – бунзенит; *Or* – ортоклаз; *Q* – кварц; *Vs* – вюстит.

Таблица 3

Результаты калориметрических определений

Энтальпия растворения во фтористоводородной кислоте			Энтальпия образования веществ	
Минерал и его формула	$-\Delta H^0_{348,15}$, кДж/г-форм	$-\Delta H^0_{298,15}$, кДж/г-форм	Минерал и его формула	$-\Delta H^0_{298,15}$, кДж/г-форм
Кварц SiO_2	138,95±1,3	138,7±1,3	Co_2As	82,5±4,4
Жадеит $NaAlSi_2O_6$	482,8±2,8	481,3±2,8	Раммельсбергит $NiAs_2$	90,0±2,3
Альбит $NaAlSi_3O_8$	629,5±6,0	629,4±6,0	Добреелит $FeCr_2S_4$	566,8±7,6
Нефелин $NaAlSiO_4$	349,0±3,0	348,9±3,0	Хейдеит $FeTi_2S_4$	622±11
Гроссуляр $Ca_3Al_2Si_3O_{12}$	1055,9±6,6	1055,4±6,6	Ливингстонит $HgSb_4S_8$	402,9±8,4
Глаукофан* $Na_2Mg_3Al_2Si_8O_{22}(OH)_2$	1758,3±8,9	1756,0 ± 8,9		

*Для глаукофана энтальпия растворения относится к температуре 353,15 K.

Таблица 4

Термодинамические характеристики реакции $Ab = Jd + Q$

Реакция	$T \cdot \Delta S$, кДж	ΔV_S, Дж/бар	ΔH^0_T, кДж/г-форм		ΔG^0_T, кДж/г-форм			
			348	298	298	600	800	1200 K
Low-Ab = *Jd* + + *Q*	−9,655	1,698	−7,699	−7,657	2,008	11,799	18,292	31,263
High-Ab = *Jd* + + *Q*	−15,355	−1,734	–	−18,535	−3,180	12,385	22,690	43,300

Таблица 5

Термодинамические характеристики жадеитовых равновесий по нашим (1) и литературным (2–5) данным

№ на рис. 4	ΔH^0_{298}, кДж	ΔH^0_{298}, кДж				P_S, кбар			
		298K	600	800	1200K	298K	600	800	1200K
				Low-Ab = *Jd* + *Q*					
1	−7,657	2,008	11,799	18,292	31,263	1,18	6,950	10,774	18,413
2	−4,561	5,104	14,920	21,422	34,430	3,00	8,782	12,610	20,268
3	−1,715	7,950	17,740	24,234	37,204	4,68	10,445	14,265	21,901
4	−2,761	7,740	18,384	25,430	39,526	4,56	10,822	14,971	23,269
5	1,632	11,297	21,092	27,577	40,547	6,65	12,417	16,235	23,871
				Low-Ab + *Ne* = 2*Jd*					
1	−29,162	−9,079	11,272	24,752	51,706	−2,720	3,372	7,404	15,468
2	−30,752	−11,422	8,167	21,142	47,087	−3,417	2,443	6,324	14,085
				High-Ab = *Jd* + *Q*					
1	−18,535	−3,180	12,385	22,690	43,300	−1,836	7,150	13,099	24,998

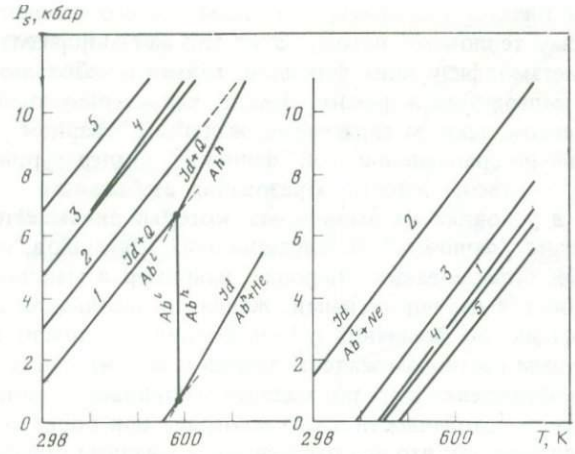


Рис. 4. Равновесия жадеита по нашим данным (*1*) и данным других авторов (*2–5* – [51, 58, 60], см. табл. 5) на диаграмме температура–литостатическое давление

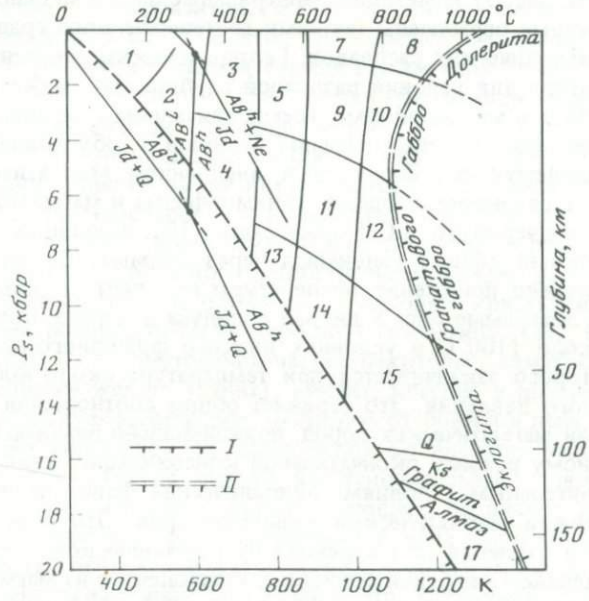


Рис. 5. Равновесия жадеита на диаграмме минеральных фаций базитов и метабазитов

1 – метаморфизованные порфириты и цеолитсодержащие породы; *2* – кальцит-хлоритовые и пренит-пумпеллиитовые сланцы; *3* – зеленые эпидот-актинолит-хлоритовые сланцы; *4* – зеленые и голубые альмандиновые и спессартиновые сланцы; *5* – эпидотовые амфиболиты; *6* – гранат-эпидотовые амфиболиты; *7*, *8* – роговики: *7* – роговообманковые, *8* – пироксен-плагиоклазовые, ларнитовые и спурритовые; *9* – амфиболиты; *10* – двупироксен-плагиоклазовые сланцы; *11* – гранатовые и клинопироксен-гранатовые амфиболиты; *12* – гранат-двупироксен-плагиоклазовые сланцы; *13* – амфибол-цоизитовые эклогиты; *14* – амфиболовые эклогиты; *15* – кварцсодержащие эклогиты; *16*, *17* – коэситсодержащие эклогиты: *16* – графитоносные, *17* – алмазоносные; *I* – геотермический градиент; *II* – солидус

отвечают условиям низкой температуры и повышенного давления и соответствуют относительно слабому тепловому потоку. Этот тип метаморфизма обусловлен подъемом ювенильных метаморфизующих флюидов, только в небольшой степени нарушающих "фоновый" температурный режим Земли, характеризуемый нормальным геотермическим градиентом, причем парагенезис жадеита с кварцем устойчив при температуре, более низкой по сравнению с этой "фоновой" температурой. Из этих соотношений следует вывод о невозможности образования стабильного парагенезиса чистого жадеита с кварцем в условиях метаморфизма, который связывается с подъемом температуры относительно "фоновой". Ассоциации этих минералов, изредка отмечаемые в диафторированных окварцованных породах, например в максютовском комплексе Южного Урала, являются неравновесными. Жадеит в ассоциации с кварцем (в метаграувакках Францисканской формации в Калифорнии и в других породах) относится к жадеитовым твердым растворам жадеит–эгирин и жадеит–диопсид с мольной долей жадеита около 50%. Вхождение в состав жадеита эгириновой и диопсидовой составляющих расширяет область устойчивости этого минерала при более высокой температуре и более низком давлении, так что его парагенезис с кварцем становится стабильным в условиях низкотемпературного метаморфизма повышенного давления. Однако для количественного расчета этих зависимостей недостает термодинамических данных по жадеит-эгириновым и жадеит-диопсидовым твердым растворам.

На диаграмме (см. рис. 5) наметились минеральные фации метаморфических пород основного ряда, которые ограничены линиями геотермического градиента и солидуса соответствующих магматических расплавов. Геотермическим градиентом определяется "фоновая " температура для условий различной глубинности, ниже которой температура не может упасть при метаморфизме, всегда связанном с термическими аномалиями (с подъемом температуры относительно "фоновой"), обусловленными подъемом ювенильных метаморфизующих флюидов и внедрением магматических расплавов. Флюидная активность связывает процессы метаморфизма и магматизма. Это особенно выразительно было подчеркнуто Д.С. Коржинским [10], назвавшим глубинные флюиды трансмагматическими (фильтрующимися через магмы). Воздействием флюидов на расплавы обусловлено понижение температуры их кристаллизации, окончание которой выражено на диаграмме рис. 5 линией солидуса долерита, кристаллизующегося при температуре около 1100°С в условиях низкого флюидного давления, и габбро, кристаллизация которого заканчивается при температуре около 800°С в режиме повышенного флюидного давления. Это отражает общие соотношения вулканической и плутонической фаций магматических пород, принципиально различающихся по флюидному и температурному режиму окончательной консолидации пород, а также по окислительно-восстановительным условиям: вулканическая фация отличается более окислительными условиями магматической кристаллизации. Это обусловлено тем, что снижение флюидного давления при переходе от плутонической к вулканической фации реализуется усилением миграции флюидных компонентов из магматических систем, причем восстановленные компоненты флюидов (H_2, CO, CH_4) мигрируют в большей мере, чем окисленные, в результате чего окислительное состояние расплавов повышается. Минералогически это выражается более высоким окислительным состоянием элементов (Fe^{3+}/Fe^{2+} и др.) в минералах (биотите, роговой обманке, пироксенах) вулканических и субвулканических пород по сравнению с плутоническими. Анализ парагенезисов вулканических пород приводит к представлению о преимущественном их формировании в условиях никель-бунзенитового окислительно-восстановительного буфера, при котором водород практически полностью покидает магматические системы, тогда как плутонические породы отвечают окислительно-восстановительному кварц-магнетит-фаялитовому буферу, при котором флюиды характеризуются существенным содержанием водорода и других восстановленных компонентов. Эти соотношения показаны на рис. 6. На эту диаграмму нанесены также данные по лунным базальтам, которые систематически содеражат самородное железо и формировались при взаимодействии

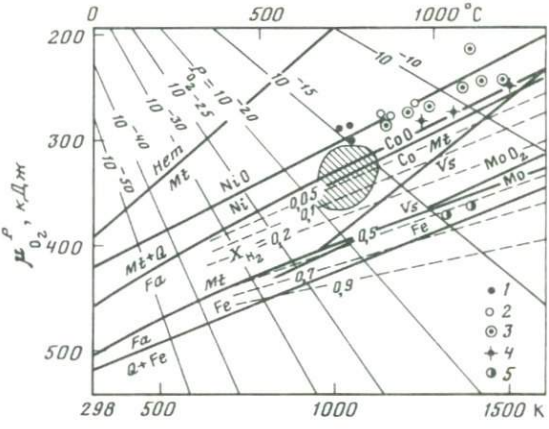


Рис. 6. Диаграмма температура–химический потенциал кислорода ($\mu^P_{O_2} = RT\ln P_{O_2}$), характеризующая условия формирования плутонических пород (заштрихованное поле) и вулканических образований

1 – игнимбриты, куммингтонитовые риолиты и пемзы; *2* – гиперстеновые и авгитовые риолиты и пемзы; *3* – трахиты, трахиандезиты и трахибазальты; *4* – базальты; *5* – лунные базальты

расплавов с флюидами, в которых восстановленные компоненты (H_2 и др.) преобладают над окисленными. Такой сильно восстановительный режим минералообразования типичен также для метеоритов, обычно содержащих металлическое железо, тогда как на Земле он устанавливается редко, приводя к образованию магматических пород с самородным железом – гипербазитов, габбро (Кусинское месторождение титаномагнетита на Урале), долеритов или базальтов (р. Курейка в Красноярском крае, Диско в Гренландии и др.). Сильно восстановительный режим характерен для глубинного (мантийного) петрогенезиса, с которым связывается образование пироповых перидотитов, гранатовых габбро и эклогитов. Как видно на рис. 5, с переходом к глубинным мантийным условиям температура солидуса габбро и эклогитов последовательно возрастает, что отражает прямое влияние на нее литостатического давления, повышающего температуру кристаллизации минералов, что нивелирует эффект флюидного понижения температуры солидуса, который прослеживается на переходе от долеритов к габбро. Восстановительный характер глубинного петрогенезиса наглядно отражен в алмазоносных типах пироповых перидотитов и эклогитов, в которых кристаллизация алмаза связывается с реакциями водородно-углеводородных газов типа $(CH_4, H_2) + 2(CO, CO_2) = 5C$ (алмаз) $+ 6H_2O$. Во внутренних частях некоторых алмазных кристаллов обнаруживаются никелистое железо (тэнит), вюстит, когенит и другие минералы [2], составляющие минеральную ассоциацию, отличную от обычной перидотитовой или эклогитовой ассоциации минералов, представленной во внешних частях кристаллов. Эта ассоциация минералов отражет сильно восстановительные условия кристаллизации алмаза внутренних зон, возможно представляющего первичное вещество алмазоносной мантии (сохранившееся при ее плавлении в ходе формирования магматических очагов). Это вещество недоступно для непосредственного наблюдения, и представления о нем исходят из аналогии с алмазоносными ультраосновными ахондритами типа уреилитов [22].

Рассматриваемая дискретность петрохимических рядов магматических пород особенно наглядно проявляется в строении расслоенных интрузивов, которые исследовались нами на Урале и в Средней Азии (офиолитовые хромитоносные комплексы, гипербазитовые и титаномагнетитовые базитовые комплексы), в Норильском и Печенегском районах (медно-никеленосные базит-гипербазитовые интрузивы), в Хибинском районе и в средней Азии (щелочные расслоенные интрузивы), на Кавказе, Урале, Дальнем Востоке и в Средней Азии.

Расслоенность расплавов, в том числе ритмичная, хорошо воспроизводится экспериментально в силикатных системах с добавками солей [24], что, как нам кажется, проливает свет на ее собственно магматическую природу (жидкостную, ликвационную) [18]. Низкая вязкость флюидных магм, формирующих эти интрузивы, обусловливает их легкую расслаиваемость, так что каплевидные (собственно ликвацион-

ные) текстуры пород обычно не сохраняются и установлены только в редких случаях в краевых зонах интрузивов, в которых консолидация расплавов происходила относительно быстро. Однако наличие их определенно свидетельствует о собственно магматическом происхождении расслоенности, поскольку шаровые обособления и матрица по составу и структуре хорошо соответствуют слоям пород, составляющих интрузивы. К подобного типа ликвационным образованиям относятся шаровые интрузивные породы (габбро, диориты, граниты), формирующиеся в условиях достаточно быстрого охлаждения, препятствующего расслаиванию расщепляющихся расплавов. Особенно широко капельные ликвационные структуры распространены в вулканических породах (вариолитах и сферолитах), сохраняясь в них в результате закалки при извержении расщепленных на глубине магм или при внедрении их с образованием даек или силлов. Вариолиты, представленные дайками, лавами и туфами, и аналогичные им интрузивные породы подразделяются на ряд типов (рис. 7, табл. 6). Составы вариолей и матрицы аналогичны многим широко распространенным магматическим породам, имеющим, судя по этой аналогии, ликвационную природу [20]. Соотношениями составов вариолей и матрицы определяются дискретность, установленная в магматических сериях горных пород [19]. Главными особенностями наиболее распространенных вариолитов являются более основной (до ультраосновного) состав и сильная обогащенность железом матрицы по сравнению с вариолями. По этим свойствам вариолитам соответствуют хондриты, в которых каплевидные обособления (хондры – аналоги вариолей) оливин-пироксенового и пироксен-плагиоклазового состава (стекловатые или раскристаллизованные) заключены в богатую железом существенно оливиновую матрицу. Как и вариолиты, хондриты представлены лавовыми и обломочными (пирокластическими) разновидностями. Однако хондриты принципиально отличаются от вариолитов более высоким содержанием железа, никеля и и др., широкими вариациями состава и структуры хондр и сильно восстановительными условиями образования, благодаря чему железо в матрице хондритов выделяется в основном в самородном состоянии. Восстановительные условия способствуют расщеплению содержащих железо расплавов и образованию хондритовых, вариолитовых и других расщепленных магм и соответственно явной (дискретной) расслоенности интрузивных тел. В качестве первого приближения к подобным условиям можно рассматривать экспериментальное изучение расплавов под давлением флюидов водно-водородного состава. Для этого был сконструирован реактор, описанный ранее [1, 22, 25], рассчитанный на высокие газовые давления (до 5 кбар) и температуру до 1500°С. Установка основана на применении методики Г. Шоу, когда соотношения компонентов во флюидной фазе контролируется аргон-водородной смесью с диффузией водорода через стенку платиновой ампулы.

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

Во избежание диффузии железа в платину порошок полученного стекла помещали в молибденовый тигель, который загружали в платиновую ампулу диаметром 7–8 мм, высотой 60 мм. Ампулу заполняли водой и заваривали. Для проверки правильности расчетов в эту же ампулу помещали платиновую ампулу меньшего диаметра (3 мм) с контрольной буферной смесью.

Заряженную ампулу вставляли в вольфрамовый реактор, который заполняли под давлением аргон-водородной смесью, парциальное давление водорода соответствовало выбранной фугитивности кислорода при заданных температуре и общем давлении. Реактор устанавливали в сосуд высокого давления внутри нагревателя таким образом, чтобы ампула со стеклом находилась в безградиентной зоне нагревателя. Внутренний объем реактора отделялся от передающего давления газа (аргона) специальным уравни-

Таблица 6

Главные типы вариолитов (нечетные номера – матрица, четные – вариоли; в числах атомов на 50 атомов кислорода)

№ п/п	K	Na	Ca	Fe^{2+}	Mn	Mg	Al	Fe^{3+}	Cr	Ti	Si	P
Ортопироксенит-плагиоклазовый (Бушвельдский массив; см. рис. 7, *1* [52, 54])												
1	0,313	1,634	3,262	2,356	0,048	2,464	5,338	0,424	0,007	0,203	15,85	0,048
2	0,491	0,831	1,867	2,861	0,073	6,117	3,330	0,515	0,239	0,088	16,03	0,015
3	0,313	1,630	3,022	1,700	0,037	2,406	6,074	0,304	0,011	0,127	15,97	0,029
4	0,782	0,634	1,728	3,087	0,084	6,655	2,819	0,555	0,182	0,098	16,07	0,018
5	0,338	1,589	2,968	2,392	0,043	2,840	5,086	0,424	0,007	0,174	16,03	0,038
6	0,212	0,293	2,973	2,755	0,062	7,056	2,830	0,499	0,095	0,065	15,80	0,005
7	0,341	1,423	2,719	1,172	0,029	2,864	6,575	0,212	0,023	0,103	15,93	0,019
8	0,202	0,473	1,774	2,724	0,054	7,730	2,620	0,491	0,139	0,094	16,06	0,077
9	0,307	1,466	2,935	1,209	0,032	3,018	6,639	0,216	0,023	0,078	15,70	0,012
10	0,244	0,666	1,915	1,865	0,040	7,199	3,847	0,337	0,042	0,069	16,01	0,005
11	0,044	1,427	4,638	0,253	0,004	0,860	10,230	0,060	–	0,010	13,96	0,041
12	0,011	0,264	1,691	1,688	0,048	10,020	2,543	0,861	–	0,038	15,58	0,017
13	0,100	1,320	4,548	0,381	0,027	1,019	10,190	0,010	–	0,013	13,94	0,039
14	0,058	0,330	2,652	1,413	0,036	8,811	4,154	0,588	–	0,034	14,78	0,028
Базальт-коматиитовый (пироксенитовый) (см. рис. 7, *2* [43, 47])												
15	0,101	0,518	2,364	3,149	0,049	6,709	3,071	–	–	0,259	16,06	0,067
16	0,040	1,143	2,288	2,470	0,036	5,425	2,867	–	–	0,217	16,57	0,203
17	0,087	0,538	2,656	3,333	0,047	7,523	3,448	–	–	0,253	15,17	0,037
18	0,152	0,673	2,161	2,834	0,040	6,202	3,308	–	–	0,254	16,40	0,027
19	0,066	0,918	2,109	3,091	0,044	6,796	3,130	–	–	0,234	16,10	0,036
20	0,041	0,750	2,207	2,494	0,037	5,702	2,995	–	–	0,197	17,11	0,020
21	0,074	0,527	2,653	3,055	0,038	6,811	2,688	–	–	0,206	16,31	0,028
22	0,052	1,380	2,376	2,316	0,037	5,330	2,869	–	–	0,198	17,22	0,029
23	0,094	0,707	2,589	3,226	0,039	7,197	3,368	–	–	0,299	15,39	0,041
24	0,045	0,937	2,474	2,395	0,032	5,864	2,930	–	–	0,211	16,92	0,030
25	0,050	0,429	2,130	3,370	0,049	6,923	3,476	–	–	0,288	15,76	0,033
26	0,046	0,812	2,127	2,772	0,038	5,926	3,316	–	–	0,222	16,60	0,030
27	0,086	0,622	2,347	3,252	0,047	7,030	3,418	–	–	0,276	15,59	0,036
28	0,046	1,038	2,371	2,646	0,038	6,057	3,416	–	–	0,251	16,31	0,035
29	0,135	0,699	2,431	3,069	0,035	6,640	3,288	–	–	0,214	15,99	0,023
30	0,075	1,653	2,131	2,205	0,023	4,896	3,393	–	–	0,208	17,15	0,023
31	0,089	0,601	4,040	3,266	0,062	6,269	2,364	0,536	–	0,189	15,64	–
32	0,100	2,953	3,425	1,195	0,038	3,156	3,629	0,163	–	0,158	17,32	–

Таблица 6 (окончание)

№ п/п	K	Na	Ca	Fe^{2+}	Mn	Mg	Al	Fe^{3+}	Cr	Ti	Si	P
Фонолит-базанитовый и трахит-лампрофировый (см. рис. 7, *3* [46, 48, 55, 59])												
33	0,506	1,347	3,758	2,906	0,056	5,130	5,225	0,149	–	0,871	13,53	0,140
34	0,648	1,909	3,267	1,222	0,026	3,220	5,727	0,023	–	0,573	15,43	0,134
35	0,898	2,048	4,047	1,499	0,054	3,913	5,168	2,023	–	0,915	13,02	0,135
36	1,613	3,709	2,181	0,825	0,052	1,609	7,307	0,626	–	0,324	14,99	0,052
37	0,762	1,770	3,473	2,685	–	3,285	5,193	0,663	–	0,923	14,19	0,106
38	0,278	3,626	3,406	0,756	–	0,743	5,986	0,328	–	0,187	16,54	0,079
39	0,829	2,269	4,144	1,468	0,055	3,053	5,554	1,883	–	0,978	13,03	0,220
40	1,484	2,851	2,264	0,819	0,051	1,004	7,363	0,437	–	0,460	15,43	0,077
41	0,643	2,810	3,038	2,003	–	2,443	5,755	1,446	–	0,853	13,73	0,320
42	0,369	4,384	1,180	0,703	–	0,777	6,148	0,239	–	0,261	17,30	0,098
43	0,950	3,130	3,525	1,402	0,078	1,897	6,145	1,331	–	0,840	13,75	0,262
44	1,386	4,273	1,605	0,712	0,049	0,481	7,513	0,287	–	0,442	15,83	0,024
45	0,829	2,964	4,286	1,469	0,082	2,133	6,017	1,957	–	0,856	12,81	0,330
46	1,305	4,207	2,725	0,804	0,078	0,971	7,127	0,980	–	0,746	14,39	0,078
47	0,280	2,919	2,486	2,518	0,053	1,122	5,248	0,778	–	0,637	15,58	0,292
48	1,251	2,344	0,903	0,446	0,023	0,125	3,809	0,042	–	0,042	20,38	0,023
49	0,613	2,828	5,367	3,137	–	4,324	5,483	–	–	0,536	12,33	0,589
50	0,850	4,303	3,395	1,622	–	2,048	7,505	–	–	0,293	13,93	0,257
51	1,323	1,701	4,249	3,830	–	2,840	5,916	–	–	1,092	13,25	–
52	3,994	1,250	0,427	1,052	–	1,006	7,814	–	–	0,161	16,42	–
53	0,425	2,303	3,339	1,817	0,047	4,692	5,155	0,838	–	0,459	14,01	0,318
54	2,928	3,549	0,747	0,145	0,024	0,519	6,745	0,103	–	0,087	17,43	–
Базальт-андезитовый и базальт-липаритовый (см. рис. 7, *4* [16, 29, 30, 50])												
55	1,226	2,691	2,284	7,760	0,063	1,629	7,793	–	–	–	12,30	–
56	0,644	3,002	1,424	2,003	–	0,680	4,582	–	–	–	18,59	–
57	1,079	0,967	2,866	2,322	0,050	3,301	4,811	–	–	0,375	16,23	–
58	0,469	2,102	2,360	1,740	0,029	2,134	4,508	–	–	0,340	17,50	–
59	0,998	1,331	3,141	3,746	–	3,366	6,409	–	–	–	17,48	–
60	0,855	1,497	2,860	2,096	–	1,802	4,988	–	–	–	17,36	–
61	0,949	1,352	3,143	4,340	–	3,385	5,899	–	–	–	14,56	–
62	0,491	1,209	2,872	2,175	–	1,724	5,003	–	–	–	17,43	–
63	0,003	0,203	4,077	3,170	–	1,788	5,774	–	–	0,254	15,84	–

64	0,132	2,602	0,530	0,265	–	0,003	3,894	–	–	0,210	20,78	–
65	0,275	2,866	2,443	2,990	0,052	1,104	5,158	–	–	0,626	15,31	0,285
66	1,285	2,336	0,900	0,442	0,023	0,126	3,797	–	–	0,043	20,31	0,023
67	0,019	0,797	3,283	3,555	–	0,666	4,313	–	–	0,459	17,34	–
68	0,068	2,299	1,235	0,563	–	0,060	3,486	–	–	0,196	20,66	–
69	0,003	0,191	1,586	3,566	–	4,434	5,352	0,551	–	0,303	15,39	0,027
70	0,003	3,014	0,776	0,374	–	0,265	4,028	0,070	–	0,158	20,28	0,015
				Ферробазальт (ферропироксенит)-исландитовый (см. рис. 7, *5* [45, 56])								
71	0,251	1,320	3,416	5,763	0,124	1,371	2,752	–	–	0,967	15,14	0,875
72	0,531	1,604	0,922	2,226	0,021	0,281	3,557	–	–	0,213	19,77	0,064
73	0,048	1,009	3,720	5,584	0,243	0,928	2,781	–	–	1,840	14,58	0,786
74	0,283	1,179	1,223	1,691	0,035	0,339	3,466	–	–	0,574	19,66	0,122
75	0,315	1,138	3,229	6,472	0,097	1,067	2,761	–	–	0,985	13,92	1,774
76	0,371	1,525	1,261	1,353	0,034	0,377	3,802	–	–	0,415	18,91	0,395
77	0,083	0,966	4,003	7,196	0,141	1,224	2,363	–	–	0,859	13,13	2,147
78	0,554	1,124	1,171	1,847	0,044	0,274	3,588	–	–	0,247	19,70	0,214
79	0,106	1,362	3,483	7,912	0,166	1,077	2,645	–	–	1,095	14,46	0,611
80	0,351	1,750	1,226	2,375	0,055	0,414	3,690	–	–	0,318	18,99	0,286
81	0,210	1,518	3,647	8,682	–	0,150	3,165	–	–	0,817	15,13	–
82	1,362	2,286	0,148	0,459	–	0,076	4,196	–	–	0,059	20,53	–
83	0,044	0,276	3,269	10,940	0,179	0,420	1,377	–	–	1,039	15,32	0,088
84	0,436	2,154	0,733	1,144	–	–	4,131	–	–	0,127	20,18	–
85	0,147	–	4,246	11,060	0,098	0,293	1,018	–	–	1,120	13,98	0,996
86	0,326	1,658	0,428	0,619	–	–	3,999	–	–	0,042	20,90	0,024
87	0,184	0,110	4,030	9,670	0,095	0,410	2,240	–	–	1,110	14,82	0,170
88	2,335	0,070	0,470	0,690	0,012	0,030	3,700	–	–	0,140	20,84	0,035

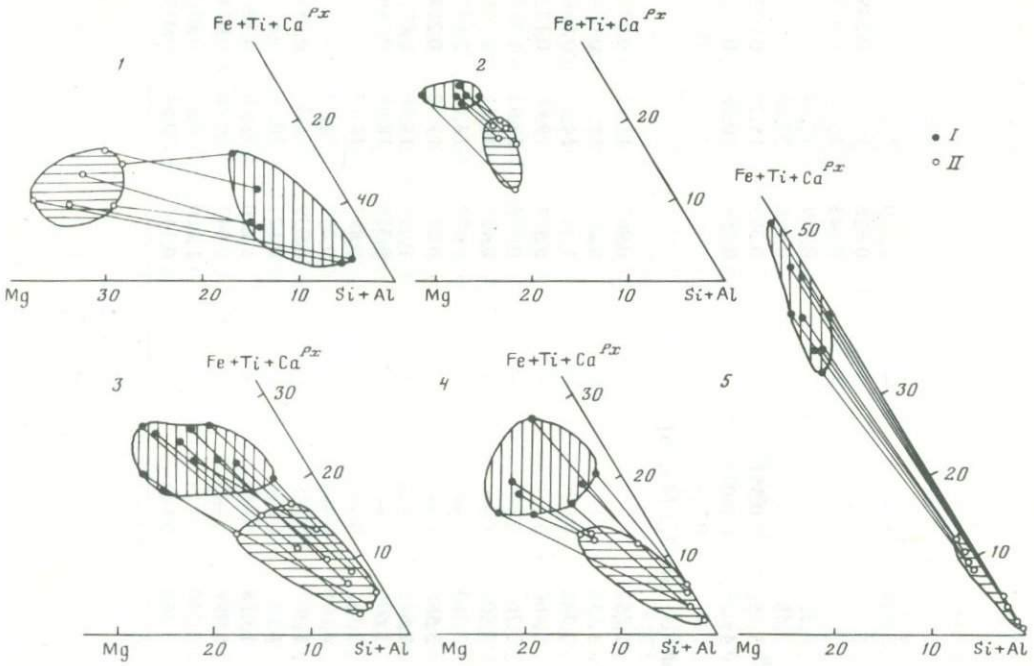


Рис. 7. Главные типы магматического расщепления, зафиксированные в вариолитах и аналогичных образованиях (см. табл. 6)

1 – расщепление магмы пироксен-анортитового типа (Бушвельдский массив); *2* – петрохимическая диаграмма вариолитов с базальт-пироксенитовым типом расщепления (в коматитах); *3* – субщелочной тип магматического расщепления в лампрофировых дайках; *4* – базальт-андезитовый и базальт-липаритовый типы расщепления в вариолитах; *5* – липарит (риолит)-ферробазальтовый тип расщепления в вариолитах и остаточных стеклах; *I* – матрица; *II* – вариоли в эффузивах и шаровые обособления в интрузивных породах

телем-разделителем конструкции Э.С. Персикова. Поскольку через стенки реактора, изготовленного из вольфрама, при высокой температуре утечка водорода практически отсутствует, разработанная методика позволяет проводить эксперименты в течение необходимого времени. Наши опыты продолжались 1 сут, а затем нагреватель отключали от сети и осуществляли закалку при скорости падения температуры ~200 град/мин.

Исследования расслоенных расплавов под водно-водородным давлением были проведены нами на материале метеоритов и интрузивных базит-гипербазитовых медно-никеленосных, хромитоносных и щелочных апатитоносных комплексов.

Базит-гипербазитовое расслоение прослеживается в сериях ахондритов (уреилиты–говардиты–эвкриты) и по образцам пород на Луне, где оно отражает обособление ультраосновной мантии от первичной коры (мощностью порядка 60 км) и состав, аналогичный диогенитам, говардитам, эвкритам и лейкократовым базальтам. Этот тип расслоения прослеживается также в базит-гипербазитовых интрузивах, подразделяющихся по его характеру и роли в их составе железа и титана на три этапа (рис. 8): медно-никеленосные повышенной (Пильгуярви на Кольском полуострове) и нормальной щелочности (Талнах в Норильском районе) и хромитоносные (Папуа–Новая Гвинея). Массив Пильгуярви [25] характеризуется сложным ритмичным строением. Задачей экспериментального исследования явилось воспроизведение нижней базит-гипербазитовой части расслоенного интрузива, сложная модель строения которой получилась в эксперименте только при длительной выдержке расплава под водно-водородным давлением (2 кбар) при высокой температуре (1250°С). При этом простое разделение расплава на два слоя (рис. 9, *б*), возникшее через 16 ч, трансформировалось при вы-

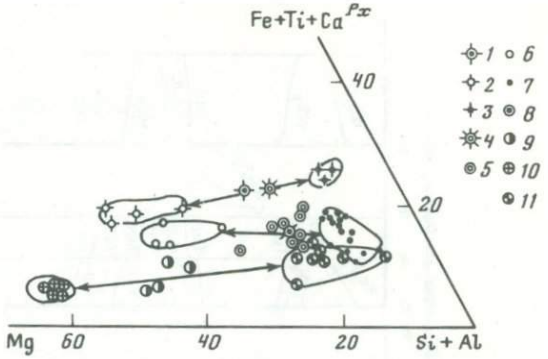


Рис. 8. Петрохимическая диаграмма главных типов базит-гипербазитовых интрузивов – никеленосных (Пильгуярви, Талнах) и хромитоносных (Папуа–Новая Гвинея)

1–4 – Пильгуярви: *1* – пироксениты, *2* – перидотиты, *3* – эссекситовое габбро, *4* – средневзвешенный состав; *5–8* – Талнах: *5* – оливиновые габбро-долериты, *6* – пикриты, *7* – габбро и диориты, в том числе такситовые разновидности, *8* – средневзвешенный состав; *9–11* – Папуа–Новая Гвинея [22]: *9* – пироксениты, *10* – дуниты и гарцбургиты, *11* – габбро и троктолиты; стрелками намечены направления магматического расщепления

держке 48 ч (см. рис. 9, *в*) в сложное ритмичное расслаивание, в какой-то мере моделирующее строение массива Пильгуярви. Вообще, можно наметить три стадии расслоения первичного гомогенного расплава (см. рис. 9): а) скрытого расслоения, б) двухслойного дискретного расслоения, в) ритмичного дискретного расслоения.

Базит-гипербазитовые флюидные расплавы очень жидкие, так что капельное их разделение, лежащее в основе жидкостной несмесимости расплавов, быстро переходит в расслаивание, редко фиксируясь в экспериментальных исследованиях. На материале хромитоносных габбро-долеритов Талнахского интрузива (Норильский район) были получены наглядные примеры расслоения, характер которого изменяется в зависимости от выдержки (рис. 10). Хром не играет важной роли в этом интрузиве, имеющем медно-никеленосную сульфидную специализацию, однако его отчетливая концентрация в каплях и слоях ультраосновных расплавов подчеркивает важное значение рассматриваемого расщепления в создании металлогенической специализации расслоенных интрузивов (хромитовой, сульфидной, титаномагнетитовой и др.). Хромитоносные интрузивы офиолитовых формаций отличаются от никеленосных по более магнезиальному валовому составу и по контрастности базит-гипербазитового расщепления. В их составе выделяются слои крайне магнезиальных, бедных кальцием и железом пород (дунитов, гарцбургитов), концентрирующих хром в ходе расслоения соответствующих расплавов, тогда как сера и связанные с ней металлы тяготеют к более железистым оливиновым и оливин-пироксеновым породам. В интрузивах Печенги (Пильгуярви) и Норильского района (Талнах) базит-гипербазитовое расслоение менее контрастно по сравнению с хромитоносными массивами и ведет к образованию оливин-пироксеновых пород (Печенга) или долерит-пикритов (Норильск) с повышенным содержанием железа и кальция. Тесная связь апатитового оруденения с уртитами прослеживается и в уртит-сиенитовых расслоенных интрузивах, например в Хибинском массиве (рис. 11). В его разрезе обнаруживаются ритмы различного порядка, отражающие разделение его на слои нефелиновых сиенитов большой мощности (до 3 км) и ийолит-уртитов с подчиненным количеством переходных пород (ювитов и малиньитов) значительно меньшей мощности. В пределах обнаженной части намечаются два ийолит-уртитовых слоя, которым подчинено апатитовое оруденение. Между слоями залегают пачки пород, которые в свою очередь, ритмически расслоенны, так что наблюдаются постепенные переходы в виде переслаивания сиенитов с породами промежуточного состава типа ювитов и малиньитов. Для нефелиновых сиенитов характерно чередование лейкократовых и меланократовых слоев. В ийолит-уртитовых породах сильно меняется количество нефелина и пироксена. Существуют многочисленные разновидности от уртитов до меланократовых йиолитов, мельтейгитов и даже якупирангитов, которые находятся в ритмическом переслаивании. Они обогащены кальцием, железом, титаном, фосфором. Апатитовые руды приурочены к уртитам. Выделяется еще апатит-сфеновое оруденение, которое в одних случаях приурочено к уртитам, в других – к ийолитам и мельтейгитам, а также сфеновое и титаномагнетитовое, связанное только с мельтейгитами и малиньитами.

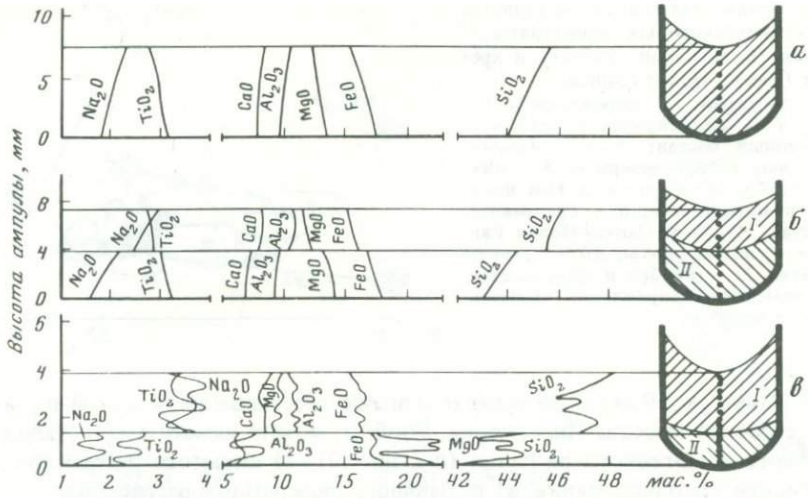


Рис. 9. Скрытое расслоение и образование дискретных слоев в расплаве оливинового габбро под воздействием водно-водородного флюида (X_{H_2} = 0,4, T = 1250° С, P = 2 кбар)

Время эксперимента: *а* – 10 ч, *б* – 16 ч, *в* – 48 ч

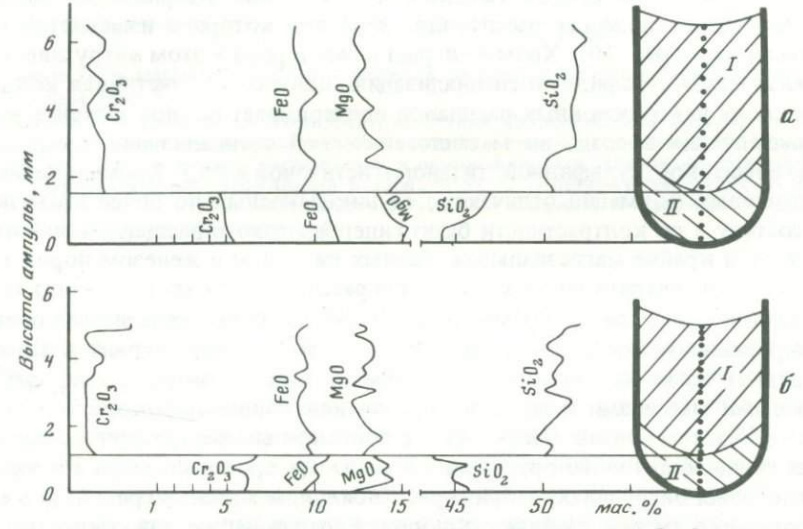


Рис. 10. Скрытое и контрастное расслоение хромсодержащего (1 мас.% Cr_2O_3) пикритового долерита из Талнахской интрузии, Норильский район (X_{H_2} = 0,4, T = 1300° С, P = 2 кбар)

Время эксперимента: *а* – 24 ч, *б* – 43 ч

Особый тип представляют породы, обогащенные сфеном и титаномагнетитом типа рудных малиньитов и мейтельгитов. Для Хибинского массива характерно линзовидно-слоистое строение. Вероятно, это связано с проявлением магматической дифференциации, одновременно с тектоническими движениями.

Апатит-нефелиновые породы и руды ритмично расслоены, что проявляется в чередовании слоев уртитового и апатит-нефелинового состава. В одних случаях это тонкое переслаивание, в других – разделение на мощные пласты, из которых нижний сложен уртитом, а верхний – апатит-нефелиновой рудой. Текстура руд свидетельствует о ликвационном расщеплении расплавов с обогащением одного из них фосфором. Апатитовые руды сформировались в восстановительных условиях. По результатам анализов газо-

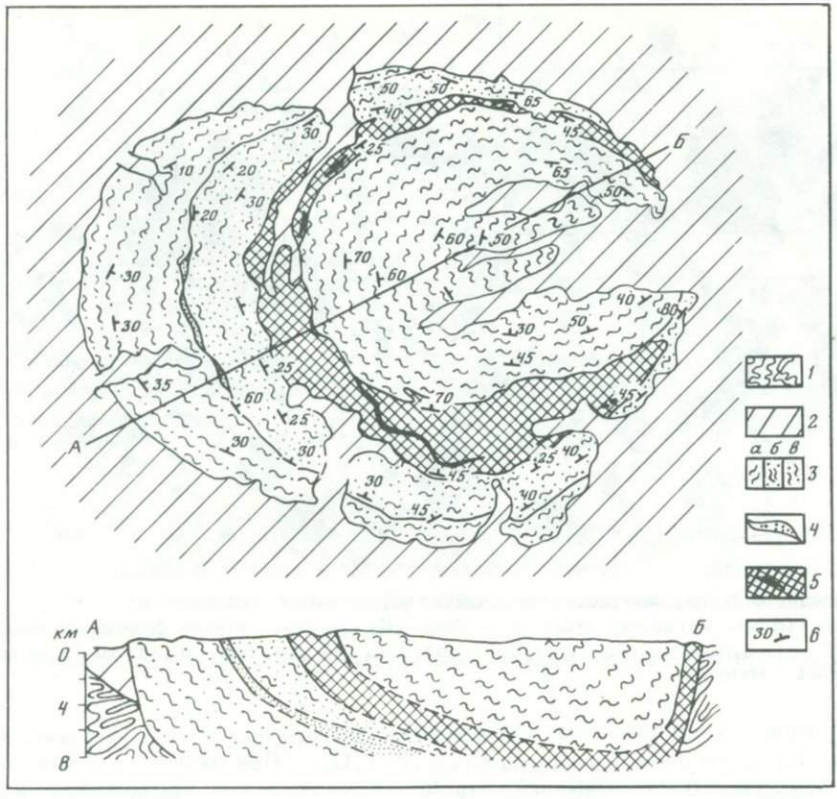


Рис. 11. Схема строения Хибинского щелочного массива, Кольский полуостров (по [5])

1, 2 – вмещающие породы: *1* – гранито-гнейсы, *2* – вулканогенно-осадочные породы; *3* – нефелиновые сиениты (*а* – верхний слой – фойяиты и лявочорриты, *б* – промежуточный слой – трахитоидные хибиниты, *в* – нижний слой – массивные хибиниты); *4* – уртиты, ийолиты, мельтейгиты и апатит-сфеновые руды нижнего слоя; *5* – уртиты и ийолиты верхнего слоя с апатитовыми рудами; *6* – элементы залегания магматической расслоенности

вой фазы включений в апатите, летучесть кислорода при его кристаллизации составляла $\lg P_{O_2} = -10{,}71$, что отвечает мольной доле водорода во флюиде $X_{H_2} = 0{,}106$. Экспериментальные исследования по ликвационному расщеплению апатит-нефелиновых расплавов (10 мол.% апатита) были проведены в условиях, максимально приближенных к природным, под давлением флюидов, в состав которых входили водород, вода, углеродсодержащие газы и HF. Опыты проводили при $T = 1250^\circ$C, $P = 2$ кбар, $X_{H_2} = 0{,}1$. Летучесть кислорода контролировали в эксперименте, она была равна $\lg P_{O_2} = -9{,}75$. Углеродсодержащая флюидная фаза при этих параметрах имела следующий состав (в мол. дол.): $X_{H_2} = 0{,}1$, $X_{H_2O} = 0{,}588$, $X_{CO_2} = 0{,}205$, $X_{CO} = 0{,}103$, $X_{CH_4} = 0{,}004$. Мольная доля HF изменялась от $0{,}805 \cdot 10^{-5}$ до $0{,}153 \cdot 10^{-3}$. При низкой активности HF в апатите вода преобладала над HF, при высокой активности – состав апатита в отношении HF и H_2O приближался к природному (в эксперименте: $H_2O = 0{,}22$, F = 3,01 мас.%). Природный апатит из апатитовых руд содержит H_2O – 0,42, F – 3,18 мас.%. Длительность опытов составляла 17 ч.

В результате взаимодействия флюида с гомогенным расплавом ($K_{2,838}Na_{8,521}Ca_{1,824}Al_{1,135}Si_{11,35}P_{1,096}O_{50}$) было получено эмульсионно-капельное ликвационное расщепление (рис. 12), при этом контрастность по составу капель и матрицы определялась содержанием HF. При мольной доле HF $= 0{,}805 \cdot 10^{-5}$ составы капель

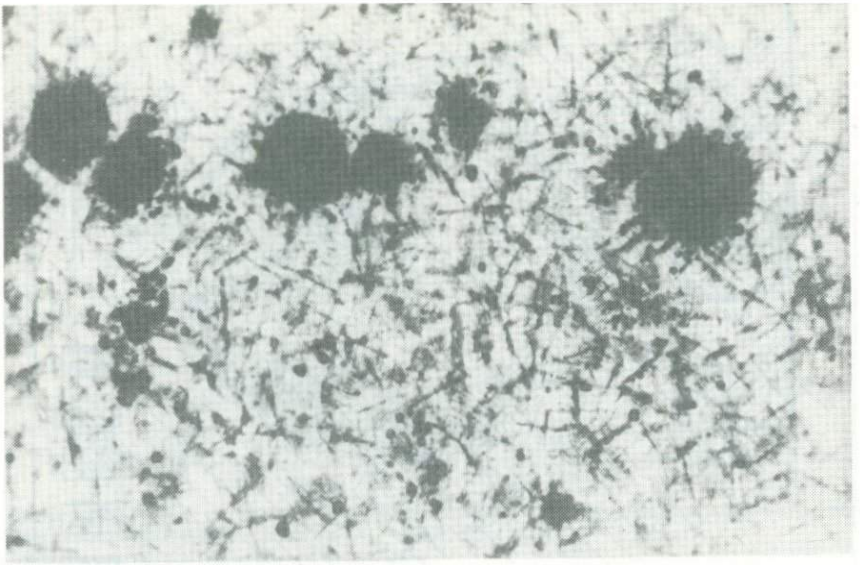


Рис. 12. Флюидно-ликвационное расщепление апатит-нефелиновых расплавов

Апатита – 10 мас. %; состав нефелина – $Na_{0,75}K_{0,25}AlSiO_4$; состав флюида (в мол. дол.): $X_{H_2} = 0{,}1$; $X_{H_2O} = 0{,}588$; $X_{CO_2} = 0{,}205$; $X_{CO} = 0{,}103$; $X_{CH_4} = 0{,}004$; $X_{HF} = 0{,}153 \cdot 10^{-3}$; темное – капли; светлое – матрица

и матрицы были почти одинаковы: капли – $K_{2,75}Na_{8,52}Ca_{1,67}Al_{11,36}Si_{11,49}P_{1,07}O_{50}$; матрица – $K_{3,18}Na_{7,97}Ca_{2,12}Al_{11,04}Si_{11,36}P_{1,21}O_{50}$. При более высокой мольной доле HF ($0{,}153 \cdot 10^{-3}$) контрастность по составу резко увеличилась: капли – $K_{0,37}Na_{2,84}Ca_{14,87}Al_{3,20}Si_{3,20}P_{8,93}O_{50}$; матрица $K_{3,36}Na_{9,33}Ca_{0,89}Al_{11,84}P_{0,53}O_{50}$.

Таким образом, под давлением водно-водород-углеродсодержащих флюидов апатит-нефелиновые расплавы расщепляются на фосфатно-силикатные жидкости с различным содержанием фосфора. Эти данные объясняют природу образования апатитовых руд в Хибинском щелочном массиве.

Щелочные магматические породы отличаются от пород нормальной щелочности высокой степенью окисления химических элементов. Причем это свойство сочетается с восстановленным характером флюидов, сопровождающих щелочной магматизм [27]. Очевидно, существуют сложные соотношения величин окислительно-восстановительного потенциала (химического потенциала водорода – $\mu^P_{H_2}$) и щелочности (pH) магм. В общем случае эти параметры независимы, и при наличии в магмах H_2O или в водных растворах отношения H_2/H_2O (или значения $\mu^P_{H_2}$ при постоянстве $\mu^P_{H_2O}$), отвечающие окислительно-восстановительным равновесиям, например, минералов железа (рис. 13 [21]), одинаковы в кислых и щелочных растворах. Они вычисляются из свободной энергии реакции (ΔG^0_T) по формуле

$$\Delta G^0_T = \mu^P_{H_2O} - \mu^P_{H_2},$$

где относительный химический потенциал воды ($\mu^P_{H_2O} = RT\ln P_{H_2O}$) при стандартном ее давлении равен нулю, а при $P_{H_2O} = 1$ кбар ($T = 1000$ K) определяется по табличным данным: $\mu^P_{H_2O} = 55{,}60$ кДж. На диаграмме также показано, что в отличие от окислительно-восстановительных равновесий отношения химических активностей ионов металлов различной валентности (Fe^{3+}/Fe^{2+} и др.) зависят не только от общего окислительного состояния (H_2/H_2O), но и от щелочности растворов и расплавов.

Зависимость отношения Fe^{3+}/Fe^{2+} от щелочности расплавов и растворов определяется реакцией $Fe^{2+} + H^+ = Fe^{3+} + 0{,}5H_2$. Согласно этой реакции возрастание щелочности

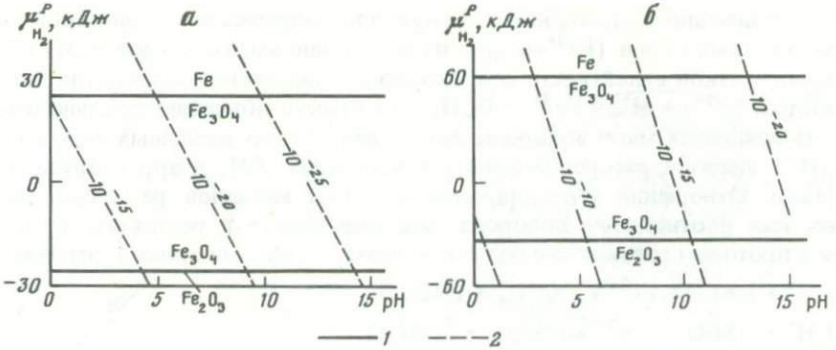


Рис. 13. Равновесия минералов железа (*1*) и соотношение активностей ионов Fe^{3+} и Fe^{2+} в растворах (*2*) на диаграммах относительный химический потенциал водорода $\mu^P_{H_2}$ – щелочность (pH)

а – для стандартных условий (P_{H_2O} = 1 атм; T = 298 К); *б* – при высокой температуре (P_{H_2O} = = 1 кбар; T = 1000 К)

($pH = -\ln a_{H^+}$), как и давления водорода, относится к факторам, понижающим Fe^{3+}/Fe^{2+} отношение в магмах и гидротермальных растворах. Следовательно, кислотная среда, богатая ионами водорода, должна усиливать роль ионов высших степеней окисления металлов. Количественно эта зависимость окислительного состояния ионов железа определяется термодинамическим выражением константы приведенной выше реакции:

$$\Delta G^0_T = -0{,}5\mu^P_{H_2} - 2{,}303\,RT(pH + \lg Fe^{3+}/Fe^{2+}),$$

где ΔG^0_T – свободная энергия реакции; $\mu^P_{H_2}$ – относительный химический потенциал водорода, определяемый его термодинамическим давлением. Отображенное на рис. 13 влияние щелочности на соотношение окисленной и восстановленной форм ионов железа в растворах отражает сложность процессов образования щелочных минералов, таких, как эгирин, в которых металлы входят в высоких степенях окисления. Так, реакцию кристаллизации эгирина из щелочных расплавов можно упрощенно представить как процесс замещения водорода метакремниевой кислоты натрием и железом:

$$2H_2SiO_3 + Na^+ + Fe^{3+} = NaFeSi_2O_6 + 4H^+ .$$

Ионы водорода удаляются из системы, что и определяет щелочную направленность процесса (возрастание pH смещает реакцию вправо). Однако повышение щелочности расплава (удаление из него протонов) вызывает переход ионов трехвалентного железа в ионы двухвалентного железа ($Fe^{3+} + 0{,}5H_2 = Fe^{2+} + H^+$), что снижает активность Fe^{3+} и препятствует образованию эгирина.

Комбинация рассмотренных реакций дает следующее суммарное выражение процесса образования эгирина:

$$2H_2SiO_3 + Na^+ + Fe^{2+} = NaFeSi_2O_6 + 3H^+ + 0{,}5H_2 .$$

Оно отвечает реальным соотношениям, поскольку ионы двухвалентного железа в растворах и расплавах доминируют над ионами трехвалетного железа. В этом суммарном выражении реакции образования эгирина сохраняется щелочная направленность процесса и наглядно отображен окислительный характер (чему способствует понижение химической активности протона и молекулярного водорода). Эта реакция наглядно выражает важную геохимическую особенность кристаллизации щелочных минералов с высокой степенью окисления элементов в магмах, богатых одновременно щелочными металлами (щелочнометальных, по Д.С. Коржинскому [11]) и галогенами (HCl,

HF и др.), создающими среду, необходимую для поддержания химической активности высокозаряженных ионов (Fe^{3+} и др.) на достаточно высоком уровне. Их образование за счет ионов низкой валентности сопровождается выделением молекулярного водорода по реакции $Fe^{2+} + H^+ = Fe^{3+} + 0{,}5H_2$, что отчасти объясняет исключительную обогащенность щелочных магм водородными газами. В газах щелочных пород, помимо водорода (H_2), широко распространены углеводороды (CH_4 и др.) и другие восстановленные газы. Отношение углеводородов к ионам металлов различной валентности такое же, как и отношение водорода: они образуются в результате реакций ионов металлов с протоном совместно с более высокозаряженными ионами, например:

$$Fe^{2+} + H^+ + 1/6\,CO = Fe^{3+} + 1/6\,CH_4 + 1/6\,H_2O\,,$$

$$Fe^{2+} + H^+ + 1/8\,CO_2 = Fe^{3+} + 1/8\,CH_4 + 1/4\,H_2O.$$

С учетом этих соотношений реакции образования эгирина в углекислых магмах представляются в следующем виде:

$$2H_2SiO_3 + Na^+ + Fe^{2+} + 1/6\,CO = NaFeSi_2O_6 + 3H^+ + 1/6\,CH_4 + 1/6\,H_2O\,,$$

$$2H_2SiO_3 + Na^+ + Fe^{2+} + 1/8\,CO_2 = NaFeSi_2O_6 + 3H^+ + 1/8\,CH_4 + 1/4\,H_2O\,.$$

Комбинация этих реакций с рассмотренной выше реакцией кристаллизации эгирина $2H_2SiO_3 + Na^+ + Fe^{2+} = NaFeSi_2O_6 + 3H^+ + 1/2H_2$, сопровождающейся выделением молекулярного водорода, дает представление об общем сдвиге состава магматических газов в результате этого процесса. Кристаллизационная дифференциация в данном случае должна приводить к интенсивному обогащению остаточных расплавов водородом и углеводородными газами, которые могут захватываться растущими минералами в виде включений. Все это создает неповторимую специфику щелочного магматизма, характеризующегося сочетанием высокоокисленных элементов в кристаллизующихся минералах с сильно восстановленными газами водородного и углеводородного состава.

Следовательно, восстановительный характер ювенильных флюидов может быть усилен в очагах формирования щелочных магм посредством ионных реакций рассмотренного типа. Это объясняет специфику щелочного магматизма, отличающегося от других магматических проявления высокой степенью восстановленности сопровождающих его флюидов.

Исследование гранитных расплавов проводилось в связи с изучением боросиликатных месторождений и гидротермальных равновесий боросиликатов – аксинита, данбурита, датолита. Результаты этих работ были изложены в отдельных статьях и здесь не рассматриваются [12–15 и др.]. Эксперименты по установлению влияния добавок бора на температуру кристаллизации гранитной магмы и на эвтектические составы проводились на расплавах, не содержащих воды, в высокотемпературных условиях. В водных (борнокислых) расплавах, находящихся под водным давлением, добавление бора сопровождается расширением области кристаллизации кварца, так что гранитная эвтектика обогащается полевым шпатом, преимущественно альбитом. Количественно эта зависимость установлена М. Пишаваном [26] и представлена на рис. 14 в сопоставлении с фторидным трендом (котектикой) изменения эвтектического состава гранитов. Из этих данных видна сравнительно слабая эффективность бора в этом отношении (4,5% B_2O_3 примерно эквивалентно 1%F). Однако важно отметить, что оба эти компонента (бор и фтор) влияют на состав эвтектики водных магм однонаправленно и рост их содержания повышает растворимость в магмах воды, что усиливает эффект снижения температуры их кристаллизации. При этом магмы могут терять свойства идеальных растворов и подвергаться расщеплению, которое фиксируется сферолитовыми и ингимбритовыми текстурами в гранитах и может переходить в расслаивание гранитных тел (даек, силлов, лакколитов), нередко ритмичное. Эти явления усиливаются с переходом к остаточным гранитным расплавам, богатым фтором, хлором, от которых отщепляется пегматитовые флюидные расплавы [23, 24].

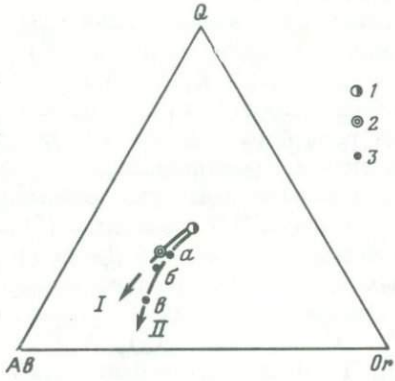


Рис. 14

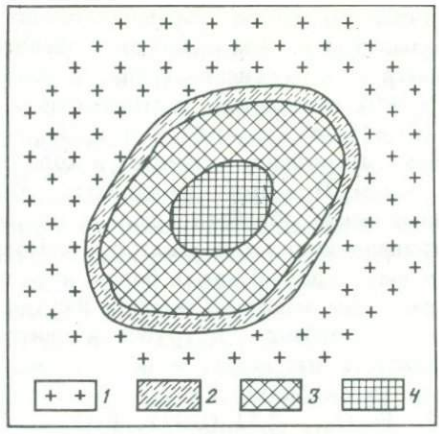


Рис. 15

Рис. 14. Тренды смещения гранитной (кварц-альбит-ортоклазовой) эвтектики с добавлением в расплав бора (*I*) и фтора (*II*) (по данным Д. Мэннинга и М. Пишавана [26])

1–3 – эвтектические составы при P_{H_2O} = = 1 кбар: *1* – без фтора и бора (T = 710°С), *2* – с бором (4% B_2O_3, T = 655°С), *3* – с фтором (*а* – 1%, *б* – 2%, *в* – 3%)

Рис. 15. Строение тела шлирового пегматита Волыни размером 16 × 10 × 30 м; горизонтальный срез на глубине 16 м [8]

1 – вмещающий гранит; *2–4* – зоны пегматитового тела: *2* – графическая, *3* – полевошпатовая, *4* – кварцевая

Рис. 16. Схема изменения диаграммы состояния кварц-полевошпатовой системы с переходом от условий вулканической фации низкого флюидного давления (*1*) к плутоническим условиям P_{H_2O} = 4 кбар (*2*) и пегматитовым силикатно-солевым флюидным расплавам на стадиях кристаллизации письменных гранитов (*3* – пегматитовая эвтектика) и отщепления кварцевого ядра (*4*)

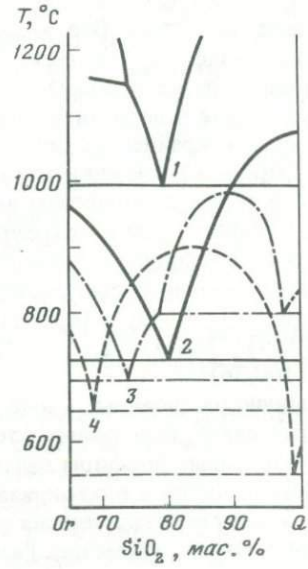


Рис. 16

Наглядные геологические представления о ликвационной природе пегматитовых расплавов дают наблюдения над шировыми пегматитами, бескорневые изометрические тела которых имеют каплеобразную форму. Пример такого пегматита относительно прострого строения представлен на рис. 15. Это тело кристаллизовалось с периферии, где образовалась мелкозернистая кварц-ортоклазовая зона графической структуры. С удалением от контакта эта структура становится более грубозернистой. Внутренняя часть тела дополнительно расслоилась на существенно полевошпатовую и кварцевую (ядерную) породы. Это типичное завершение магматического этапа пегматитового процесса, обусловленное прогрессивным накоплением в магматической камере летучих компонентов по мере развития кристаллизации. Такое кварц-полевошпатовое расщепление возможно только в сообых сильно флюидных (пегматитовых) системах на конечных стадиях их магматического развития, вариант перехода к которым представлен на рис. 16 в гипотетическом плане, требующем экспериментальной проверки. Обогащение эвтектики полевым шпатом, отраженное на этой схеме, соответствует экспериментально установленным трендам ее изменения в зависимости от содержания бора и фтора.

Однако само по себе это изменение состава выражается в повышении содержания альбита в большей мере, чем калиевого полевого шпата (см. рис. 14), тогда как пегматиты отличаются от материнских гранитов более высоким содержанием калия [23] в пересчете на 100% сиалических компонентов (в скобках – состав пегматита, мас.%): SiO_2 – 72,10 (71,41), Al_2O_3 – 14,30 (16,23), Na_2O – 3,68 (3,71), K_2O – 4,05 (7,92). Эта специфика пегматитов возникает в ходе отщепления пегматитовых расплавов от гранитных магм. При этом проявляется различная роль бора и фтора, как показывает петрохимическая обработка данных по расщепленным гранитным породам шаровых или ритмично-полосчатых текстур. Рассмотрим для примера дайку стекловатых гранит-порфировых пород, богатых бором и фтором, описанную О.П. Ивановым [7] в Хайском гранитном массиве Северной Якутии. Ритмичное строение этой дайки (тонкополосчатое в зальбандах и грубое в центральных частях) представлено чередованием турмалиновых натриевых и не содержащих турмалина, богатых фтором калиевых гранитов (в скобках): SiO_2 – 70,47 (69,65); TiO_2 – 0,12 (0,15); Al_2O_3 – 16,00 (16,22); Fe_2O_3 – 2,51 (0,91); FeO – 0,25 (0,17); MnO – 0,10 (0,06); MgO – 0,15 (0,27); CaO – 1,39 (1,26); Na_2O – 4,11 (3,07); K_2O – 2,53 (5,72); H_2O – 0,23 (0,13); S – 0,06 (0,02); P_2O_5 – 1,01 (1,17); B_2O_3 – 1,08 (0,02); F – 0,38 (0,65); Li_2O – 0,11 (0,21); Rb_2O – 0,07 (0,20); сумма – 100,57 (99,88). В этом примере расщепленной гранитной дайки бор концентрируется в фазе, более богатой натрием, железом, марганцем, а фтор – в фазе, обогащенной калием, рубидием, литием (элементами, свойственными пегматитам).

Образование в пегматитах кварцевого ядра и полевошпатовой зоны (см. рис. 15, 16) представляет крайнее выражение расщепления кислых магм кварц-полевошпатового типа, которое прослеживается в шаровых гранитах и в сферолитовых липаритах, хотя обычно в менее контрастном выражении. В гранитах они описывались еще Г. Розенбушем в Онтарио: "...гранит содержит многочисленные шары (от 2 до 20 см в поперечнике), богатые кварцем с турмалином и силлиманитом" [30, с. 112]. Состав их (в скобках) относительно состава материанского гранита приводится ниже (в мас.%): SiO_2 – 78,83 (81,43); Al_2O_3 – 10,88 (13,70); Fe_2O_3 – 1,63 (1,58); MgO – 0,35 (0,06); CaO – 0,22 (0,37); Na_2O – 2,13 (1,02); K_2O – 5,31 (1,28); H_2O – 0,32 (0,92); сумма – 99,67 (100,36).

Ритмично-расслоенные каплевидные обособления описаны М.Г. Руб [31] в Приморье в кислых лавах, содержание фтора в которых достигает 7–8% (р. Сандуган). Это плотные липаритовые порфиры палеозойского возраста с вкрапленниками кварца, калиевого полевого шпата и олигоклаза, погруженными в фельзитовую основную массу, содержащие в качестве акцессорных минералов циркон, апатит, флюорит, а также касситерит, ксенотим, гранат, турмалин. Размер шаров в липаритовых порфирах колеблется от 2 до 50 см в поперечнике, они имеют концентрически-зональное ритмичное строение, обусловленное чередованием существенно кварцевых и полевошпатовых сфер. Породы богаты флюоритом, который концентрируется в матрице между сферами и в центре некоторых шаров. Сравнение состава липаритов (фельзитов) и содержащихся в них шаров (в скобках) определяет их закономерное различие по целому ряду компонентов (в мас.%): SiO_2 – 75,98 (81,10); TiO_2 – 0,08 (0,13); Al_2O_3 – 13,72 (10,10); Fe_2O_3 – 0,84 (0,13); FeO – 0,62 (0,13); MgO – 0,12 (0,34); CaO – 0,12 (2,70); Na_2O – 0,25 (2,80); K_2O – 6,44 (1,30); Li_2O – 0,010; Rb_2O – 0,045; Cs_2O – 0,002; H_2O – 1,80 (1,09); F – 0,06; сумма – 100,087 (99,82). По этим данным, шары богаче матрицы кремнеземом, натрием, кальцием и значительно беднее калием, железом и водой. Из элементов-примесей в шарах концентрируются олово и бор. Особенно показательна обогащенность шаров кремнеземом, которая может быть еще значительнее, как, например, в олигоценовых лавах в Приморье, описанных М.А. Фаворской [37], в которых каплевидные обособления богатых кварцем липаритов, содержащих до 85% SiO_2, существенно варьируют по составу. Данные по ним приводятся ниже в скобках в сравнении с составом заключающих их липаритов (в мас.%): SiO_2 – 75,72 (85,04); Al_2O_3 – 13,94 (10,11); Fe_2O_3 – 0,73 (0,01); FeO – 0,05 (0,29); MnO – 0,03 (сл.); MgO – 0,02

(0,05); CaO – 0,14 (0,09); Na_2O – 5,60 (2,47); K_2O – 3,26 (1,40); H_2O – 0,79 (0,97); Cl – 0,03 (0,04); сумма – 100,31 (100,47). По наблюдениям над кислыми лавами, ликвационная природа подобных ультракислых магм с содержанием кремнезема 80–90% не вызывает сомнений. Она доказывается, как подчеркивалось М.А. Фаворской [37], закономерным соотношением состава шаровых обособлений и их материнских липаритов, четкими поверхностями раздела между шарами и цементом, наличием стекловатых изотропных шаров, а в раскристаллизованных типах – явными признаками кристаллизации шаров от краев к центру и постоянно наблюдаемыми слияниями шаровидных обособлений. Ультракислые липаритовые расплавы в присутствии фтора и других минерализаторов при охлаждении распадаются на существенно полевошпатовые и кварцевые, дающие структуры ритмичного концентрического или полосчатого переслаивания, описанные в работах многих авторов. Аналогами этих ультракислых образований в субвулканической и плутонической фациях являются тела ритмично-расслоенных гранит-порфиров и гранитов, систематически встречающихся, как подчеркивалось М.М. Повилайтис [28], на месторождениях вольфрама, молибдена, олова, тантала, ниобия и бериллия. Это породы, крайне богатые кремнеземом (до 90%), фтором, литием, с разнообразной акцессорной минерализацией, представленной цирконом, апатитом, монацитом, рутилом, флюоритом, баритом, ортитом, магнетитом, гематитом. В развитии гранитного магматизма они представляют поздние фазы внедрения, коррелируясь в этом отношении с жильной свитой массивов. Небольшие тела этих пород расслоены, характеризуются наличием слойков, обогащенных кварцем (чисто кварцевых, а также с калиевым полевым шпатом, слюдой, топазом), ритмично чередующихся с гранит-порфирами или гранитами вдоль контактов интрузивных тел (даек и штоков, имеющих множество апофиз), а в центральных их частях приобретающие сложное концентрически-замкнутые конфигурации. Все структурные особенности пород свидетельствуют о направленной кристаллизации от контактов к центральным частям интрузивных тел ультракислых гранитов и об образовании их ритмичной кварц-полевошпатовой расслоенности в ходе консолидации массивов. Это относится и к кварцевым слойкам, образовавшимся при кристаллизации высоко флюидных расплавов. Головки кристаллов кварца в них направлены обычно внутрь интрузивных тел гранитов [28].

Формирование ультракислых гранитов тесно связано с развитием рудогенерирующей специализации гранитных массивов. Об этом можно судить по тесной связи с ними оруденения, состав которого коррелируется с петрографическими особенностями ультракислых гранитов, причем в отдельных случаях рудными телами являются сами тела ультракислых гранитов (месторождение Кароби). Как подчеркивалось М.М. Повилайтис [28], с телами ритмично-расщепленных гранит-порфиров тесно связаны месторождения молибден-вольфрамовой формации. Гранит-порфиры, разделяющие в ритмичной полосчатости кварцевые прослойки, относительно бедны кремнеземом (71–77%) и тем не менее содержат фенокристаллы кварца. Отделение от ультракислых магм почти чисто кварцевых расплавов показано на диаграмме (см. рис. 16) по петрографическим материалам. Оно связано, по-видимому, с обогащением расплавов солями щелочных металлов, отличающихся высокой растворимостью в кварцевых расплавах и способных значительно понижать температуру их кристаллизации. Повышение в кварцевых расплавах содержания щелочных металлов должно увеличивать их сродство к рудным металлам в связи с образованием соединений типа Na_2WO_4, Na_2MoO_4 и др., практически несмесимых с алюмосиликатными расплавами, и их ликвадионное отделение может вплетаться в отщепление флюидных кварцевых расплавов и определять его рудогенерирующую специфику.

Ультракислые граниты являются с этой точки зрения материнскими породами кварцевых жил, образующимися при кристаллизации соответствующих им флюидных расплавов. В них концентрируются соли щелочных металлов, тогда как в равновесных с ними гидротермальных растворах больше концентрируются кислотные компоненты, обусловливающие при внедрении жил интенсивное выщелачивание окружающих пород.

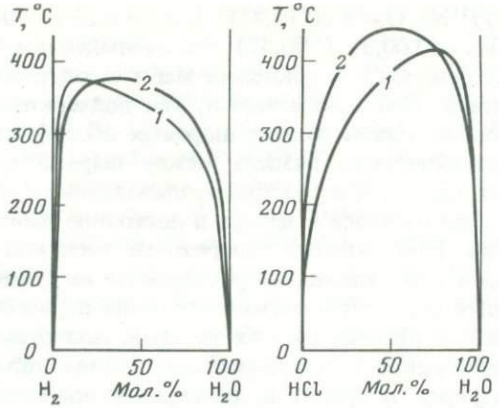


Рис. 17. Схема расслоения флюидов с понижением температуры на водную, водородную и солянокислую фазы при давлении 0,5 (*1*) и 1 кбар (*2*) (по [40, 49])

В высокотемпературном интервале выше критической температуры порядка 350°С сохраняется контрастная кислотно-щелочная дифференциация компонентов с концентрацией щелочей и рудных металлов во флюидном расплаве, а кислот – в равновесном с ним гидротермальном растворе. В ходе их внедрения в трещинные системы кислотный флюид как более подвижная фаза устремляется вверх и в стороны от трещинных зон, что приводит к изменению вмещающих пород типа кислотного выщелачивания. Тяжелый и вязкий флюидный расплав остается в трещинной зоне (вместе с ним происходит накопление рудных минералов). Из флюидного расплава впоследствии, по мере понижения температуры, кристаллизуются кварц и рудные минералы, происходит образование рудных жил.

Ультракислые граниты с содержанием кварца выше 50% выделяются под названием тарантулитов. Они являются материнскими породами по отношению к силекситовым жилам. Название "силексит" не является единственным для кварцевых пород, образующихся путем кристаллизации флюидных расплавов. Оно имеет ряд синонимов (перасидит, кварцфельз, изверженный кварц), которые представляются менее удачными.

В общей схеме развития эндогенных процессов петрогенезиса и рудообразования, обрисованной Д.С. Коржинским [11], магматизм сменяется постмагматическим минералообразованием, которое подразделяется на стадии – раннюю щелочную, кислотную и позднюю щелочную. В кислотную, обычно главную, стадию происходит интенсивное выщелачивание пород с выносом оснований, так что карбонаты становятся полностью неустойчивыми. В общей геохимической обстановке этой стадии доминируют процессы восстановления химических элементов. В позднюю щелочную стадию, наоборот, наблюдается осаждение оснований, нередко с образованием карбонатов (поздняя карбонатизация), и развитие интенсивного окисления химических элементов. Причина столь радикального перелома в режиме эндогенного минералообразования, отвечающего температуре 250–350°С, долгое время оставалась неясной и представляла одну из важных проблем теории геохимических процессов. Пути ее разрешения наметились только в последнее время на основе результатов экспериментальных исследований гидротермальных растворов (флюидов), выполненных рядом исследователей [40, 49 и др.]. Согласно этим экспериментам, падение температуры в условиях глубинного минералообразования приводит к флюидному расслоению, обусловленному наличием газовых компонентов с различными физическими свойствами. Особенно важно в связи с этим различие по свойствам полярных (водных) и неполярных флюидов (CO_2, HCl, H_2, CH_4, N_2, Ar, Xe и др.). При температурах выше критических (около 250°С для H_2O–CO_2 и около 350°С для других смесей – H_2O–H_2, H_2O–CH_4, H_2O–HCl,

H_2O–N_2, H_2O–Ar и др.) они образуют однофазные флюидные смеси с широкими вариациями состава, которые являются растворителями солей и окислов различных элементов. По экспериментальных данным [40, 49], с падением температуры ниже критической происходит распад однородных флюидных смесей на полярные (водные) и неполярные (углекислые, солянокислые, водородные, углеводородные, азотные и др.) флюиды. При этом резко изменяются соотношения растворимости элементов, усиливаются процессы метасоматоза и гидротермального оруденения и дифференциальной миграции флюидных компонентов. Поэтому охлаждение газовых смесей H_2O–CO_2, H_2O–H_2, H_2O–HCl и др. ниже критической температуры (250–350°С) сопровождается радикальным изменением условий минералообразования в гидротермальных системах в связи с флюидным расслоением. Выделение почти чистой воды и углекислоты усиливает гидратацию и карбонатизацию, отделение водородной и углеводородной фаз благоприятствует миграции H_2, HCl и CH_4, повышению щелочности и общего окислительного состояния гидротермальных систем.

Таким образом, в высокотемпературную стадию кислотного выщелачивания рудообразование в основном связано с раскристаллизацией вязких расплавов (рудоконцентрирующая способность растворов в этих условиях невелика). С падением температуры ниже критической происходит расслоение растворов (рис. 17) на две фазы – водную (с растворенными в ней щелочами) и водородную, в которой концентрируются кислотные компоненты. Миграция водородной фазы приводит к усилению щелочности гидротермального процесса (поздняя стадия щелочности, по Д.С. Коржинскому) и его рудообразующей способности вследствие концентрации в водной фазе комплексов рудных металлов, устойчивых только в щелочной среде.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Безмен Н.И., Сук Н.И.* Базит-гипербазитовое расслоение (эксперимент)//Геология и разведка. 1983. № 6. С. 43–52.
2. *Варшавский А.В., Буланова Г.П., Лескова Н.В., Никишова Л.В.* Центральные включения – индикаторы условий зарождения природных алмазов //27-й Междунар. геол. конгр.: Тез. докл. Секции 10, 11. М.: Наука, 1984. Т. 5. С. 193–194.
3. *Гаврилов Н.М., Половов В.М., Пономарева Р.Р.* Калориметр для измерения теплоемкости малых образцов при низких температурах//Приборы и техника эксперимента. 1979. № 5. С. 213–216.
4. *Гаврилов Н.М., Половов В.М., Тулина Н.А.* Влияние пластической деформации на низкотемпературную теплоемкость и сверхпроводимость рения // Физика низких температур. 1977. 3, № 10. С. 1256–1265.
5. *Галахов А.В.* Петрология Хибинского щелочного массива. Л.: Наука, 1975. 256 с.
6. *Зырянов В.Н., Перчук Л.Л.* Экспериментальное исследование фазового соответствия в системе нефелин–щелочной полевой шпат//Очерки физико-химической петрологии. М.: Наука, 1975. Вып. 5. С. 51–78.
7. *Иванов О.П.* Случай кристаллизации природного силикатного расплава, богатого бором//Учен. зап. Централ. НИИ оловянной промышленности. 1970. № 1. С. 40–49.
8. *Ковалишин З.И.* Результаты исследования газовых компонентов включений в минералах пегматитов Вольни//Минералогическая термометрия и барометрия. М.: Наука, 1965. С. 237–240.
9. *Колесник Ю.Н., Ногтева В.В., Архипенко Д.О.* и др. Теплоемкость гроссуляра в интервале температур 13–300° С и термодинамика твердого раствора пироп–гроссуляр//Геохимия. 1979. № 5. С. 713–721.
10. *Коржинский Д.С.* Теория процессов минералообразования. М.: Изд-во АН СССР, 1962. 34 с.
11. *Коржинский Д.С.* Общие закономерности постмагматических процессов//Проблемы постмагматического рудообразования. Прага, 1965. Т. 2. С. 305–315.
12. *Куршакова Л.Д.* Аксинит//Минералы. М.: Наука, 1981. Т. 3, вып. 2. С. 211–221.
13. *Куршакова Л.Д.* Термодинамический режим и геохимические условия образования данбурита// Бюл. МОИП. Отд. геол. 1981. 56, вып. 3. С. 106–111.
14. *Куршакова Л.Д.* Свойства борных гидротермальных растворов//Очерки физико-химической петрологии. М.: Наука, 1983. Вып. 11. С. 51–56.
15. *Куршакова Л.Д., Тихомирова В.И.* Экспериментальное исследование проблемы связи боросиликатной минерализации с магматизмом//Очерки физико-химической петрологии. М.: Наука, 1983. Вып. 11. С. 57–76.
16. *Левинсон-Лессинг Ф.Ю.* Вариолиты Ялгубы Олонецкой губернии//Избранные труды. М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1949. Т. 1. С. 17–29.

17. *Лихойдов Г.Г., Сидоров Ю.И., Гуревич В.М.* и др. Термодинамические свойства глаукофана $Na_2Mg_3Al_2Si_3O_{22}(OH)_2$ и некоторые петрологические следствия // Геохимия. 1982. № 7. С. 1002–1013.
18. *Маракушев А.А.* Проблема генезиса расслоенных интрузивов // Контактовые процессы и оруденение в габбро-перидотитовых интрузиях. М.: Наука, 1979. С. 5–29.
19. *Маракушев А.А.* К проблеме генезиса вулканических серий горных пород // Вестн. МГУ. Сер. 4. Геология. 1983. № 5. С. 3–21.
20. *Маракушев А.А.* Ликвационная природа андезитовых вулканических серий // Изв. АН СССР. Сер. геол. 1984. № 8. С. 25–37.
21. *Маракушев А.А.* К теории геохимических процессов // Геохимические методы при поисках скрытого оруденения. М.: Наука, 1984. С. 77–101.
22. *Маракушев А.А., Безмен Н.И.* Эволюция метеоритного вещества, планет и магматических серий. М.: Наука, 1983. 185 с.
23. *Маракушев А.А., Граменицкий Е.Н., Коротаев М.Ю.* Петрологическая модель эндогенного рудообразования // Геология руд. месторождений. 1983. С. 3–18.
24. *Маракушев А.А., Иванов И.П., Римкевич В.С.* Экспериментальное воспроизведение ритмичной магматической расслоенности // Докл. АН СССР. 1981. 258. № 1. С. 183–186.
25. *Маракушев А.А., Безмен Н.И., Скуфьин П.К., Смольник В.Ф.* Расслоенные никеленосные интрузивы и вулканические серии Печенги // Очерки физико-химической петрологии. М.: Наука. 1984. Вып. 12. С. 39–63.
26. *Мэннинг Д., Пишаван М.* Экспериментальные исследования роли фтора и бора в образовании поздних гранитных пород и связанного с ними оруденения // 27-й Междунар. геол. конгр. Петрология. М.: Наука, 1984. Т. 9. С. 166–174.
27. *Петерсилье И.А., Припачкин В.А.* Водород, углерод, азот и гелий в газах изверженных горных пород // Геохимия. 1979. № 7. С. 1028–1034.
28. *Повилайтис М.М.* Вопросы генезиса и поисковое значение ритмично-зональных гранитных тел // Петролого-минералогические особенности пород и технических камней. М.: Наука, 1979. С. 224–236.
29. *Пугин В.А., Хитаров Н.И.* Вариолиты как пример ликвации магм // Геохимия. 1980. № 4. С. 496–512.
30. *Розенбуш Г.* Описательная петрография. М.: Госгеолтехиздат, 1934. 720 с.
31. *Руб М.Г.* Флюоритсодержащие шаровые лавы как показатель богатства магмы летучими // Изв. АН СССР. Сер. геол. 1969. № 1. С. 45–72.
32. *Рыбкин Н.П., Орлова М.П., Баранюк А.К.* и др. Государственный специальный эталон единицы удельной теплоемкости твердых тел в диапазоне 4,2 – 90 К // Измер. техника. 1976. № 3. С. 37–42.
33. *Сергеев О.А.* Применение динамических методов измерений в метрологии тепловых величин // Измер. техника. 1980. № 5. С. 33–39.
34. *Столярова Т.А., Славин Е.П.* Использование микрокалориметра ДАКІ-1А для изучения теплот растворения в агрессивных средах // Журн. физ. химии. 1985. 59, № 9. С. 2367–2368.
35. Термические константы вещества/Ред. В.П. Глушко. М.: ВИНИТИ. Вып. VI . 1972.370 с.; Вып. X, ч. 1. 1981. 300 с; Вып. X, ч. 2. 1981. 442 с.
36. *Топор Н.Д., Макухин Н.В., Мельчакова Л.В.* Определение теплоемкости методом дифференциальной сканирующей калориметрии // Тез. докл. на VIII Всесоюз. конф. по калориметрии и химической термодинамике. Иваново, 1979. С. 468.
37. *Фаворская М.А.* Шаровые лавы бассейна р. Кенцухе (Приморский край) // Тр. ИГЕМ АН СССР, 1963. Вып. 90. С. 52–67.
38. *Флейшер Л.Л., Столярова Т.А.* Автоматизация процесса измерения электрической энергии высокотемпературной калориметрической установки // Измер. техника. 1978. № 3. С. 60–62.
39. *Ягфаров М.Ш.* Новый способ измерения теплоемкости при низких температурах // Докл. АН СССР. 1968. 179, № 3. С. 581–584.
40. *Bach R.W., Friedrichs H.A., Rau H.* $p-V-T$ relations for $HCL-H_2O$ mixtures up to 500°C and 1500 bars // High Temp. – High Pressur. 1977. 9. P. 305–312.
41. *Barany R.* Glass-crystal transformation of nepheline and wollastonite and heat of formation of nepheline // US Bur. Mines Rep. Investigat. 1966. N 6784. P. 1–8.
42. *Bennington K.O., Ferrante M.J., Stuve J.M.* Thermodynamic data on the amphibole asbestos minerals amosite and crocidolite // Ibid. 1978. N 8265. P. 1–30.
43. *Cawthorn R.G., McCarthy T.S.* Partitioning of nickel between immiscible picritic liquids // Earth and Planet. Sci. Lett. 1977. 37. P. 339–346.
44. *Charlu T.V., Newton R.C., Kleppa O.J.* Enthalpy of formation of some lime silicate by high-temperature solution calorimetry, with discussion of high pressure phase equilibria // Geochim. et cosmochim. acta. 1978. 42. P. 367–375.
45. *Dixon S., Rutherford M.J.* Plagiogranites as late-stage immiscible liquids in ophiolite and mid-ocean suites: and experimental study // Earth and Planet. Sci Lett. 1979. 45. P. 45–47.
46. *Eby G.N.* Minor and trace element partitioning between immiscible ocelli-matrix from lamprophyre.

Dikes and sills, Monteregian Hills petrographic province, Quebec//Contribs. Mineral. Petrol. 1980. 75, P. 269–278.
47. *Ferguson J., Currie K.L.* Silicate immiscibility in the ancient "Basalts" of the Barberton Mountain Land, Transvaald // Nat. Phys. Sci. 1972. 235. P. 86–89.
48. *Foley S.F.* Liquid immiscibility and melt segregation in alkaline lamprophyres from Labrador // Lithos. 1984. 17. P. 127–137.
49. *Franck E.U.* Sub- and sipercritical water at high pressure – selected results // Water and Steam. Proc. 9th Intern. Conf. Properties Steam. Pergamon press, 1980. P. 465–476.
50. *Gelinas L., Brooks C., Trzcienski W.E., jun.* Archean variolites – quenched immiscible liquids // Canad. J. Earth Sci. 1976. 13. P. 210–230.
51. *Hlabse T., Kleppa O.J.* The thermochemistry of jadeite // Amer. Miner. 1968. 53. P. 1281–1292.
52. *Jones J.P.* Pegmatoidal nodules in the layered rocks of the Bafokend Leasehold area // Trans. Geol. Soc. South Afr. 1976. 79. P. 312–320.
53. *King E.G.* Heats of formation of manganous metasilicate (rhodonite) and ferrous orthosilicate (fayalite)// J. Amer. Ceram. Soc. 1952. 74. P. 4446–4451.
54. *Lee C.A., Sharpe M.R.* Spheroidal pyroxenite aggregates in the Bushveld complex – A shecial case of silicate liquid immiscibility // Earth and Planet. Sci. Lett. 1979. 44. P. 295–310.
55. *Mackenzie D.E., White A.J.K.* Phonolite globules in basanite from Kiandra, Australia // Lithos. 1970. 3. P. 309–317.
56. *McBirney A.R., Nakamura Y.* Immiscibility in late-stage magmas of the Skaergaard intrusion // Annual Report of the Director Geophys. Laboratory. Wash.: Geophys. Lab. Carnegie Inst., 1974. 73. P. 348–352.
57. *Neuvonen K.J.* Thermochemical investigation of the akermanite-gehlenite series // Commun. Geol. Bull. 1952. 1, N 158. P. 10–43.
58. *Newton R.C., Charlu T.V., Kleppa O.J.* Thermochemistry of high pressure garnets and clinopyroxenes in the system $CaO–MgO–Al_2O_3–SiO_2$ // Ceochim. et cosmochim. acta. 1977. 41. P. 369–371.
59. *Philpotts A.R.* Silicate liquid immiscibility: its probable extent and petrogenetic significance // Amer. J. Sci. 1976. 276. P. 1147–1177.
60. *Robie R.A., Hemingway B.C., Fisher J.R.* Thermodynamic Properties of Minerals and Related Substances at 298, 15 K and 1 bar (10^5 pascals) Pressure and Higher Temperatures. Wash.: US. Government Print. Office, 1978. 456 p. (Geol. Surv. Bull.; N 1522).
61. *Roedder E., Weiblen P.W.* Silicate melt inclusions and glasses in Lunar soil fragment from Luna 16 core sample // Earth and Planet. Sci. Lett. 1972. 13. P. 272–277.
62. *Wagman D.D., Evans W.H., Halow J.* et al. Selected values of chemical thermodynamic properties // Circ. US. Dep. Commer. Nat. Bur. Stand. 1952. 500. 822 p.
63. *Weeks W.F.* Heats of formation of metamorphic minerals in the system $CaO–MgO–SiO_2–H_2O$ and their petrological significance // J. Geol. 1956. 64. P. 245–270.

УДК 552.11:536

Л.Л. Перчук

ЭВОЛЮЦИЯ МЕТАМОРФИЗМА

ВВЕДЕНИЕ

Проблема эволюции метаморфизма многоплановая и всегда находилась в фокусе внимания петрологов, занимающихся метаморфизмом и его цикличностью. Однако ее термодинамический и, как следствие, геодинамический аспекты в последние годы вызвали особый интерес. Этому способствовали три обстоятельства. Во-первых, структурные исследования показали, что каждый метаморфический комплекс переживает сложную геологическую историю, в процессе которой породы испытали как складчатые и сдвиговые деформации, так и достаточно интенсивные вертикальные перемещения. Во-вторых, геодинамические процессы взаимосвязаны с изменением главных термодинамических параметров метаморфизма, в первую очередь температуры и давления. На основе сформулированного в начале 70-х годов [27, 29, 33] общего принципа фазового соответствия была создана система минералогических термометров и барометров, достаточно эффективная, но в то время экспериментально не откалиброванная. Используя такую систему, можно вплотную подойти к реставрации $P–T$ условий метаморфизма щитов и складчатых областей, а по этим данным судить об их геодина-

мической эволюции. В-третьих, широкое применение в практике петрологических исследований электронного микрозонда показало, что практически в каждом шлифе любой метаморфической породы минералы обладают химической неоднородностью как в пределах одного крупного кристалла, так и от зерна к зерну. Такая неоднородность не только свидетельствовала о непрерывном смещении равновесий при меняющихся P и T, но и позволила решать обратную задачу: по составу сосуществующих на разных этапах эволюции минералов проследить за характером изменения температуры и давления в ходе этой эволюции [28, 30, 31].

В связи с этим возникла необходимость постановки темы "Эволюция метаморфизма и происхождение полиметаморфических комплексов". При разработке этой темы основное внимание было сосредоточено на экспериментальных исследованиях по калибровке геотермометров и геобарометров, с помощью которых можно было бы расшифровать P–T эволюцию метаморфизма, зафиксированную в равновесиях в виде химической неоднородности и зональности минералов.

В этой работе приняли участие сотрудники лаборатории метаморфизма ИЭМ АН СССР канд. геол.минерал. наук Л.Я. Аранович, В.Ю. Герасимов, А.В. Гирнис, Н.А. Косякова, А.Р. Котельников, И.В. Лаврентьева, К.К. Подлесский, Л.П. Плюснина, В.В. Федькин и Л.Ю. Яковлева. Наряду с экспериментальными исследованиями сотрудники лаборатории проводили полевые работы, кооперируясь с учеными из других учреждений АН СССР: В.И. Кицул (ИГЯФ СО АН СССР), М.А. Мишкин (ДВГИ, ДВНЦ АН СССР), Л.П. Карсаков (ИГиГ СО АН СССР), А.М. Борсук, А.Г. Гурбанов, С.П. Кориковский и И.Д. Рябчиков (ИГЕМ АН СССР), В.М. Венидиктов (ИГиФМ АН УССР).

В 1983 г. рассматриваемая тема была включена в план работ Рабочей группы 4.5 Проблемой комиссии "Геосинклинальный процесс" многостороннего сотрудничества академий наук социалистических стран, в ее разработке приняли участие сотрудники Словацкой академии наук.

Принятые условные обозначения

Физические параметры

a_i – активность компонента i в смеси

G^e – избыточная интегральная молярная свободная энергия

G_i^m – парциальная молярная энергия смешения

ΔG_T^0 – изменение свободной энергии Гиббса в ходе реакции

$\bar{K}_i$ – коэффициент разделения одного компонента между двумя равновесными фазами

K_D – коэффициент распределения двух компонентов между двумя равновесными фазами

N_i – мольный % компонента i; $N_i = 100 \cdot X_i$

$P = P_s$ – общее давление на минералы, бар

ΔH^0 – тепловой эффект реакции

P_{fl} – давление флюида, бар

R – универсальная газовая постоянная, равная 1,987 кал/град · моль, или 83,13 $см^3$/бар · моль

ΔS – энтропийный эффект реакции

ΔC_p – теплоемкостный эффект реакции

T – температура, K

V_i^e – избыточный парциальный молярный объем компонента i в смеси, $см^3$/моль

ΔV – объемный эффект реакции, $см^3$

X_i – мольная доля компонента i

Минералы

Alm – альмандин
Am – амфибол
An – анортит
And – андалузит
Bi – биотит
Cor – кордиерит
Cor_{wt} – кордиерит водный
Cor_{dry} – кордиерит сухой
En – энстатит
Fa – фаялит
Fib – фибролит

Fs	– ферросилит	*Mu*	– мусковит	*Pyr*	– пироп
Fsp	– щелочной полевой шпат	*Mt*	– магнетит	*Qz*	– кварц
		Ky	– кианит	*Sil*	– силлиманит
Gros	– гроссуляр	*Opx*	– ортопироксен	*Spes*	– спессартин
Gr	– гранат	*Pl*	– плагиоклаз	*St*	– ставролит

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА ДАННЫХ

Основная цель экспериментальных исследований – калибровка наиболее важных и эффективных минералогических термометров и барометров. Было очевидно, что нет необходимости в экспериментальном изучении каждого равновесия. Достаточно детально исследовать несколько опорных обменных и смещенных равновесий, создать термодинамику участвующих в них твердых растворов и на этой основе осуществить расчет множества взаимосогласованных геотермометров и геобарометров. Такой подход был оправдан чрезвычайно сложной проблемой оценки равновесных составов минералов, полученных в ходе эксперимента. Для экспериментального изучения равновесий минералов переменного состава была разработана специальная методика [2, 10, 37, 61]. Суть ее заключалась в следующем. Исходя из низких скоростей диффузии изоморфных компонентов в твердой фазе и принципа локального равновесия, следовало ожидать, что в каждой данной точке объема экспериментальной навески исходного материала (природные минералы + сложный флюид) при его перекристаллизации равновесие достигается, но создается гетерогенность как в пределах отдельных кристаллов–твердых растворов, так и во флюиде. Эта гипотеза вытекала из анализа природных материальных ассоциаций, переживших весьма длительную эволюцию. Очевидно, что за время лабораторного эксперимента полной гомогенности каждого данного минерала переменного состава достичь не удастся. Следовательно, необходимо было найти такие закономерности, которые однозначно позволили бы оценить составы равновесных фаз в каждом элементарном объеме системы.

На примере обменных равновесий

$$Cor_{Fe} + Gr_{Mg} = Gr_{Fe} + Cor_{Mg}; \quad (1)$$

$$Bi_{Fe} + Gr_{Mg} = Gr_{Fe} + Bi_{Mg}; \quad (2)$$

$$Cor_{Fe} + Opx_{Mg} = Opx_{Fe} + Cor_{Mg} \quad (3)$$

было показано, что реакции такого типа в присутствии сложного флюида протекают ступенчато, путем перекристаллизации участвующих в них фаз. Так, например, реакции (1), (2) изучались в интервале температур 550–1000°С при давлении 6000 кг/см^2 в присутствии флюида, возникшего из смеси NH_4Cl и щавелевой кислоты с буферными смесями Fe + FeO или *Fa* + *Mt* + *Oz* (двухампульная методика). Чтобы компенсировать частичное растворение Fe в стенках платиновых ампул, в исходную смесь добавлялось металлическое железо или $FeCl_2$. В продуктах опытов Fe или его окислы отсутствовали. Благодаря удачно подобранному составу флюидов при перекристаллизации навески возникали достаточно крупные (до 300 мк) зональные кристаллы фаз, по которым можно было восстановить эволюцию системы на всех стадиях смещения равновесий в ходе одного и того же опыта (рис. 1). Зональность этих кристаллов никогда не была непрерывной: неоднородность существовала и в пределах отдельных блоков или участков кристаллов, а средний состав каждой последующей зоны закономерно отличался от предыдущей. Так, в начале развития системы *Bi* + *Cor* + + *Gr* + Fe + флюид с составами фаз, весьма близкими к равновесным, при постоянстве *T* и *P* в первые часы возникали почти чистый альмандин и сопряженные с ним высокомагнезиальные *Bi* и *Gor*. Приблизительно через 2 сут на альмандиновые домены зонально нарастали "блоки" все более магнезиального граната, а на магнезиальные кордиериты и биотиты – домены все более железистых составов. Через 7–10 сут до-

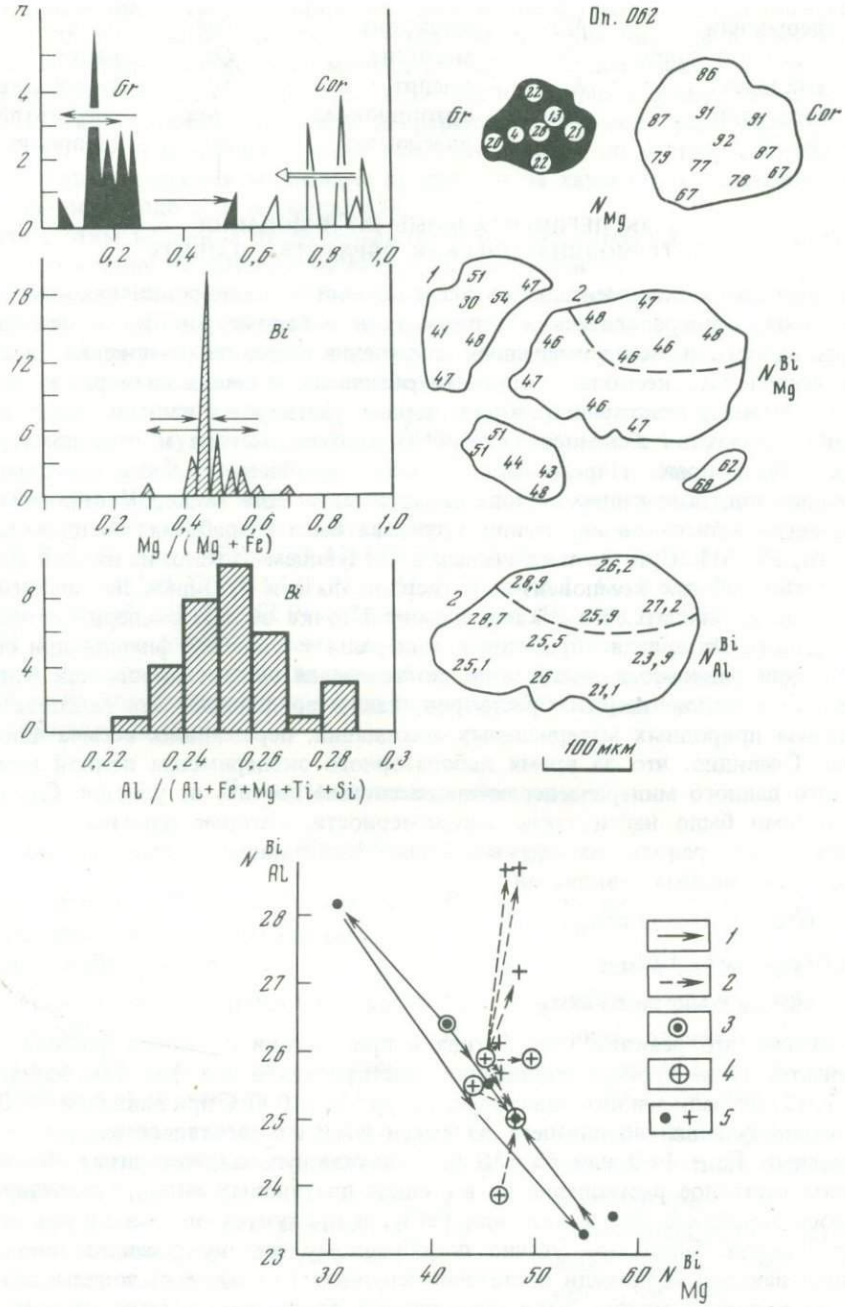


Рис. 1. Изменение магнезиальности фаз в ходе эволюции системы *Cor* + *Gr* + *Bi* + флюид в оп. 062 при 700°С и 6000 кг/см²

Цифры у зарисовок – условные номера зерен; цифры на зарисовках зерен – составы фаз (N_{Mg} = = 100 · Mg: (Mg + Fe + Mn) и N_{Al} = 100 · Al: (Al + Si + Fe + Mn)); *1*, *2* – инверсионные соотношения: *1* – в зерне 1; *2* – в зерне 2; *3* – начало опыта; *4* – конец опыта; *5* – середина опыта [37, 61]

стигались "предельные" составы в краевых частях крупных зерен и система стабилизировалась в состоянии громадной гетерогенности продуктов опыта, которая не исчезала даже через 3 мес. При этом крупные кристаллы *Bi*, *Gr* и *Cor* оказывались окруженными массой очень мелких (от 4 до 20 мк) кристалликов, неоднородность которых от зерна к зерну варьировала в тех же пределах, что и в зональных кристаллах. В зависимости от исходной магнезиальности минералов через 2 сут их составы могли измениться в одном направлении: все фазы становились менее железистыми по сравнению с исходными минералами из-за растворения металлического железа. В этом случае наблюдалась полная комплементарность изменения составов фаз вдоль изотерм распределения Fe и Mg при постоянстве величины K_D.

Установленные закономерности четко подтверждались изменением состава граната. При изучении реакций (1) и (2) исходный гранат содержал до 2 мас. % CaO и MnO. Нередко можно было наблюдать сохранение в продуктах опыта реликтов этого состава граната в центральных частях крупных зерен [23, 24]. Они обрастали доменами альмандина, которые к краям кристаллов сменялись доменами все более магнезиального граната. Могло оказаться, что магнезиальность исходного граната становилась равной магнезиальности вновь образованного граната. Однако уже начиная с зоны альмандина в них почти не остается Mn и Ca: они переходят во флюид. Этот весьма важный индикатор позволял однозначно отличать вновь образованные кристаллы от реликтовых. Равновесие, как правило, достигалось с двух сторон по составу минералов (рис. 2).

Таким образом, было доказано, что равновесны "предельные" составы ассоциирующих фаз, а все остальные фиксируют отдельные стадии смещения равновесий (1) и (2). Среди них также могут присутствовать равновесные составы, которые устанавливаются по методу проективного соответствия [18, 37, 61], поскольку распределение компонентов между фазами близко к идеальному. В результате статистической и термодинамической обработки микрозондовых данных по составам минералов из более чем 500 опытов определили температурные зависимости коэффициента распределения при $P = 6000$ кг/см^2 [61]:

$$10^3/T = 0{,}41155 + 0{,}31985 \ln K_D^{Cor-Gr}; \quad (4)$$

$$10^3/T = 0{,}72657 + 0{,}2533 \ln K_D^{Bi-Gr}, \quad (5)$$

где $K_D = \left(\frac{X_{Mg}}{1-X_{Mg}}\right)^{Bi(Cor)} \left(\frac{1-X_{Mg}}{X_{Mg}}\right)^{Gr}$; $X_{Mg} = Mg/(Mg + Fe + Mn)$. Для равновесий (1) и (2) найдены следующие термодинамические характеристики:

$$\Delta G_T^P(1) = \Delta G_T^\circ(1) + \Delta V(1)P = \Delta H(1) - T\Delta S(1) + \Delta V(1)P = -6000{,}19 + \quad (6)$$
$$+ 2{,}557T - 0{,}03535P = 0;$$

$$\Delta G_T^P(2) = \Delta G_T^\circ(2) + \Delta V(2)P = \Delta H(2) - T\Delta S(2) + \Delta V(2)P = -7696{,}1 + \quad (7)$$
$$+ 5{,}699T - 0{,}0246P.$$

Наряду с обменными равновесиями *Cor* + *Gr* и *Bi* + *Gr* экспериментально изучено равновесие *Opx* + *Cor*. Анализ природных ассоциаций из гранулитовых комплексов показал, что оно практически не зависит от температуры ($d\ln K_D/dT \approx 0$). Это явление как будто не согласуется с принципом фазового соответствия. Поэтому необходимо было выполнить тщательное экспериментальное исследование равновесия (3) с учетом возможности влияния растворимости Al_2O_3 в ортопироксене на распределение Fe и Mg между ним и кордиеритом. Многолетнее изучение этой системы [8, 14, 21] позволило выявить ряд важных закономерностей.

Было ясно, что без создания термодинамической модели твердого раствора *Opx* в системе Al_2O_3–FeO–MgO–SiO_2 невозможно приступить к исследованию целого

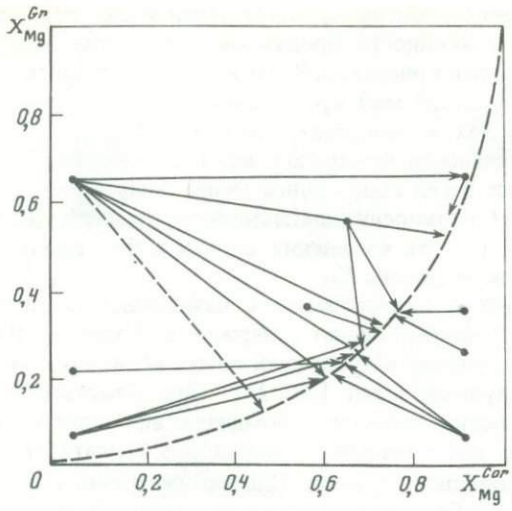


Рис. 2. Достижение равновесия составов *Cor* и *Gr* при 750°С и 6000 кг/см² подходом с двух сторон. Стрелками показано изменение составов фаз в ходе опыта от исходной ассоциации к равновесной [37, 61]

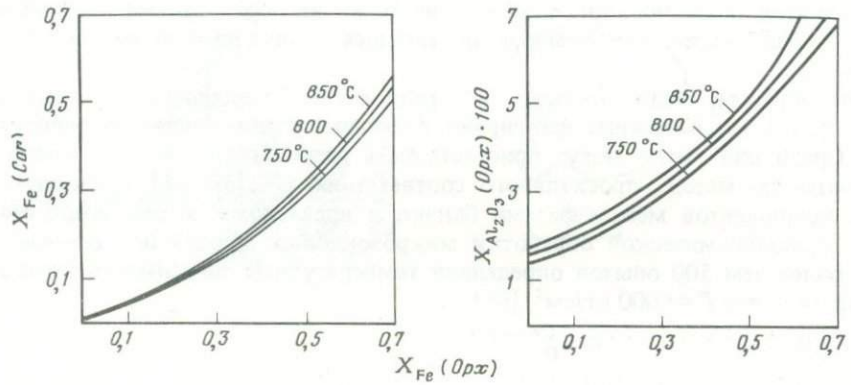


Рис. 3. Диаграмма фазового соответствия *Opx* и *Cor* при $P = 3$ кбар по экспериментальным данным [21, 2, 8, 28]

ряда минеральных равновесий с участием этого минерала. Исследования проводились в двух "сечениях" этой системы: Al_2O_3–$MgSiO_3$ и $(Mg, Fe)SiO_3$–$(Mg, Fe)_2Al_4Si_5O_{18}$. Первое сечение позволяло определить предельную растворимость Al_2O_3 в магнезиальном ортопироксене как функцию температуры и давления с тем, чтобы в дальнейшем рассчитать параметр Mg-Al взаимодействия в твердом растворе *Opx*. Эксперименты однозначно подтвердили прямую зависимость содержания Al_2O_3 в *Opx* от давления [7, 14, 21] и X_{Fe}^{Opx}, но выявили слабое влияние *T*. Так, при $P = 3$ кбар равновесная концентрация Al_2O_3 возрастает с 1,6 до 1,8 мас.%. В результате экспериментального изучения системы *Opx*–*Cor* [реакция (3)] было установлено, что растворимость Al_2O_3 в *Opx* осуществляется преимущественно за счет молекулы энстатита. Это приводит к уменьшению эффекта перераспределения Fe и Mg между *Opx* и *Cor* вследствие замещения типа $MgSiO_3 \rightleftarrows Al_2O_3$ в *Opx*, в результате чего наряду с глиноземистостью при росте температуры в нем увеличивается железистость (рис. 3).

Подобный эффект рассматривался ранее [26] на примере системы диопсид–геденбергит–эгирин и был назван эффектом кислотно-основного взаимодействия компонентов в твердых растворах по аналогии с принципом Коржинского для расплавов и гидротермальных растворов. Экспериментально этот эффект обоснован Л.Я. Арановичем и Н.А. Косяковой и ему дано четкое определение: в многокомпонентных твердых растворах добавление сильных оснований приводит к возрастанию активностей всех оснований и снижению активностей кислотных компонентов. В случае

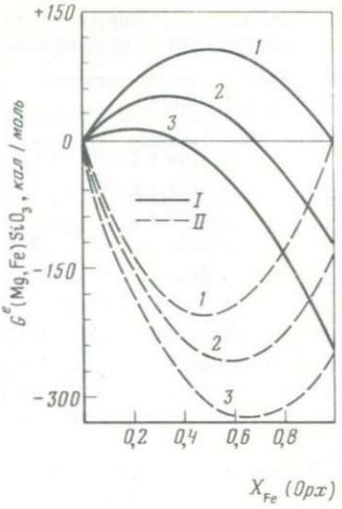


Рис. 4. Концентрационные зависимости избыточных интегральных молярных свободных энергий Гиббса для твердого раствора ортопироксена, рассчитанные на основе экспериментальных данных по его равновесиям в системах с глиноземом [21, 7]
1 – 0% Al_2O_3; *2* – 3% Al_2O_3; *3* – 6% Al_2O_3; *I* – 1200°C; *II* – 700°C

глиноземистого *Opx* этот эффект проявляется в виде смещения вправо гипотетического обменного равновесия

$$2FeAl_2SiO_6 + Mg_2Si_2O_6 = \\ = 2FeSi_2O_6 + 2MgAl_2SiO_6. \quad (8)$$

С точки зрения принципа изменения эффективной электроотрицательности кислорода в тетраэдре силикатов (принцип Рамберга) это означает, что введение в *Opx* алюминия снижает эту электроотрицательность. В результате реакция (3) смещается вправо, нивелируя влияние температуры на коэффициент распределения.

Точность оценок температуры по уравнениям (6) и (7) существенно зависит от корректного учета отличия природных минералов от их простейших химических моделей, изучаемых экспериментально. Так, вхождение F в биотит и кордиерит должно приводить к увеличению температур их равновесий с гранатом. Повышенные содержания Ca и Mn в гранатах также сказываются на оценках температуры по *Bi-Gr* и *Cor-Cr* термометрам. Поэтому были разработаны термодинамические модели твердых растворов *Bi*, *Gr*, *Cor* и *Opx*, согласующиеся с их кристаллохимическими особенностями. Количественная оценка параметров взаимодействия компонентов проведена на основе взаимосогласованных экспериментальных данных (см. таблицу). Результаты однозначно указывают на широкое проявление эффекта кислотно-основного взаимодействия в твердых растворах.

Концентрационные зависимости избыточных интегральных молярных свободных энергий Гиббса в ряду *En–Fs* показаны на рис. 4. При этом парциальные величины энергий смешения выражаются следующим образом [3, 21]:

$$G^m_{En} = X^2_{Fe}W_{Fe-Mg} + X^2_{Al}W_{Mg-Al} + X_{Fe}X_{Al}(W_{Fe-Mg} + W_{Mg-Al} - W_{FeAl}); \quad (9)$$

$$G^m_{Fs} = X^2_{Mg}W_{Fe-Mg} + X^2_{Al}W_{Fe-Al} + X_{Mg}X_{Al}(W_{Fe-Mg} + W_{Fe-Al} - W_{MgAl}); \quad (10)$$

$$G^m_{Al_2O_3} = X^2_{Fe}W_{Fe-Al} + X^2_{Mg}W_{Mg-Al} + X_{Mg}X_{Fe}(W_{Fe-Al} + W_{Mg-Al} - \\ - W_{Fe-Mg}), \quad (11)$$

где W_{i-j} – параметры взаимодействия соответствующих атомов в октаэдре.

Парциальные молярные свободные энергии смешения пиропа и альмандина в твердом растворе граната могут быть представлены через параметры взаимодействия и концентрации Ca, Fe, Mg, Al, Cr в октаэдрической координации следующим образом [16, 21]:

$$G^m_{Pyr} = RT\ln X^3_{Mg}X^2_{Al} + (1 - X_{Mg})X_{Cr}\Delta G^\circ_{(14)} - X_{Fe}X_{Cr}\Delta G^\circ_{(15)} + \\ + X^2_{Fe}W_{Fe-Mg} + 3X^2_{Ca}W_{Ca-Mg} + 3X_{Ca}X_{Fe} - (W_{Mg-Ca} + W_{Mg-Fe} - W_{Fe-Ca} + \\ + 2X^2_{Cr}W_{Al-Cr}); \quad (12)$$

$$G^m_{Alm} = RT\ln X^3_{Fe}X^2_{Al} + (1 - X_{Fe})X_{Cr}\Delta G^\circ_{(15)} - X_{Mg}X_{Cr}\Delta G^\circ_{(14)} + \\ + 3X^2_{Mg}W_{Fe-Mg} + 3X^2_{Ca}W_{Ca-Mg} + 3X_{Ca}X_{Mg}(W_{Fe-Mg} + W_{Fe-Ca} - W_{Mg-Ca}) - \\ - 2X^2_{Cr}W_{Al-Cr}, \quad (13)$$

где $\Delta G^\circ_{(14)}$ и $\Delta G^\circ_{(15)}$ – стандартные свободные энергии Гиббса для "внутренних"

Параметры термодинамических функций смешения твердых растворов граната и ортопироксена и термодинамические величины некоторых краевых реакций в системе $FeO-MgO-Al_2O_3-SiO_2-CaO$*

№ п/п	Реакция	ΔH^0, 970 кал	ΔS^0, 970 е.е.	ΔV^0, кал·бар$^{-1}$
1	$1/3Pyr + 2/3Sil + 5/6Qz = 1/2Cor_{Mg}$	51	4,62	0,63827
2	$1/3Pyr + 1/2Cor_{Fe} = 1/3Alm + 1/2Cor_{Mg}$	−6134	−2,668	−0,03535
3	$1/2Cor_{Mg} = En + 3/2Qz + AlAlO_3$	6096	−4,897	−0,4328
4	$1/2Cor_{Mg} + Fs = 1/2Cor_{Fe} + En$	1368	0,014	0,0193
5**	$Pyr = 3En + AlAlO_3$	2785	−1,869	0,32855
6	$1/3Gros + 2/3Sil + 1/3Qz = An$	2722	10,266	0,435
7	$1/3Pyr + Fs = 1/3Alm + En$	−4766	−2,654	−0,02342
8***	$1/3Pyr + 1/3Qz = En + 1/3Sil$	−1681	−0,796	0,06328
9	$Pyr + 3/2Qz = 2En + 1/2Cor_{Mg}$	−3311	3,028	0,76483

$G^e(Gros) = (2404 + 0{,}258T)X_{Ca}(2 - X_{Ca}) + (5704 - 1{,}242T)X_{Mg}(1 - X_{Ca}) - (234 + 0{,}748T)$ [3];

$G^e(Alm) = -(2404 + 0{,}258)X^2_{Ca} - (5704 - 1{,}242T)X_{Ca}X_{Mg}$ [3];

$G^e(Pyr) = (3300 - 1{,}57T)X^2_{Ca} + (5704 - 1{,}242T)X_{Ca}X_{Fe}$ [3];

$G^e(AlAlO_3) = -1237X^2_{Mg} - 6441X^2_{Fe} - (5145 - 1{,}867T)X_{Fe}X_{Mg}$ [16];

$G^e(En) = -1237X^2_{Al} - (2533 - 1{,}867T)X^2_{Fe} + (2617 + 1{,}867T)X_{Fe}X_{Al}$ [16];

$G^e(Fs) = -6441X^2_{Al} - (2533 - 1{,}867T)X^2_{Mg} - (7737 - 1{,}867T)X_{Mg}X_{Al}$ [16];

$1/2RT\ln N_{Cor} = 1 \cdot T - 1252 - 0{,}18614P$ [16]; $V^e_{Opx} = -0{,}1425\,X_{Al}(1 - X_{Al})$.

* Источники термодинамических параметров реакций: 1, 2 – [10]; 3–5, 7, 8 – [16]; 6 – [3]; 9 – линейная комбинация реакций 1 и 8.

** $\Delta C_p = 5{,}88$ (рассчитана по экспериментальным данным).

*** $\Delta C_p = 1{,}96$ (среднее значение в температурном интервале 1000–1600 К).

обменных реакций (14) и (15) соответственно:

$$Ca_3Cr_2Si_3O_{12} + Mg_3Al_2Si_3O_{12} = Mg_3Cr_2Si_3O_{12} + Ca_3Al_2Si_3O_{12}; \quad (14)$$

$$Ca_3Cr_2Si_3O_{12} + Fe_3Al_2Si_3O_{12} = Fe_3Cr_2Si_3O_{12} + Ca_3Cr_2Si_3O_{12}. \quad (15)$$

В уравнениях (12) и (13) $W_{Fe-Mg} = 0$, а величины остальных параметров представлены в таблице. Можно также принять, что взаимодействие в двойных системах Fe–Mn и Mg–Mn очень мало, т.е. параметры взаимодействия этих компонентов приблизительно равны нулю. Избыточные парциальные молярные свободные энергии и объемы компонентов в системе *Gros–Alm* рассчитаны по экспериментальным данным Г. Кресси с сотр. [48]:

$$G^e_{Gros} = X^{Gr}_{Ca}(2404 + 0{,}258T)(2 - X_{Ca}) - 234 + 0{,}748T; \quad (16)$$

$$G^e_{Alm} = -(0{,}258T + 2404)X^2_{Ca}; \quad (17)$$

$$V^e_{Gros} = 0{,}025 - 1{,}522(0{,}2 - X_{Ca})^2. \quad (18)$$

Экспериментальные данные по Ca-Mn взаимодействию отсутствуют. Исходя из идеальности смешения компонентов в системе *Alm–Pyr–Spes*, Л.Я. Аранович [4] предположил, что оно может быть в первом приближении описано уравнениями (16) и (17). Следует, однако, заметить, что поправка на Mn-Ca взаимодействие в настоящее время уточняется.

Таким образом, парциальные молярные свободные энергии смешения всех изоморфных компонентов в обеих октаэдрических координациях твердого раствора граната определены во всех известных в природе интервалах составов как метаморфических пород, так и глубинных включений.

Твердый раствор биотита близок и идеальному. Однако вхождение фтора вместо группы OH^- в биотите сильно влияет на его равновесие с другими минералами, особенно с гранатом [уравнение (2)]. Так как фтор имеет высокое химическое сродство к Mg, то при высоких его концентрациях в глубинных флюидах равновесие (2) при прочих равных условиях должно смещаться вправо, что равноценно снижению температуры.

Этот эффект может быть учтен на основе экспериментальных данных Дж.Л. Муноца и С.Д. Лудингтона [55] по P–T зависимости ΔG° реакции F–OH анионного обмена между флогопитом и аннитом:

$$\Delta G^\circ = -4905 - 6{,}588T + 0{,}081P \text{ кал/моль}. \qquad (19)$$

С учетом особенностей термодинамики твердых растворов биотита и граната уравнение (5) для определения температур минеральных равновесий по *Bi-Gr* геотермометру может быть записано следующим образом [32]:

$$T = \frac{3720 + 2871X_{Ca}^{Gr} + (0{,}38 - 0{,}02X_F^{Bi}/n)P + 2469X_F^{Bi}/n}{\ln K_D + 2{,}868 + 0{,}625X_{Ca}^{Gr} - 3{,}27X_F^{Bi}/n}, \qquad (20)$$

где $X_F = F/(F + OH + Cl + ...)$; n – сумма Mg и Fe в кристаллохимической формуле каждого данного биотита. Установлено [32], что для глубинных гранулитов сутамского комплекса Алданского щита существует корреляция ($r^2 = 0{,}828$):

$$X_F^{Bi} = 0{,}64X_{Mg}^{Bi} - 0{,}269 \qquad (21)$$

или

$$G_F^{Bi} \text{ (мас.\%)} = 5{,}442X_{Mg}^{Bi} - 2{,}596.$$

В первом приближении эта корреляция может быть использована для оценок T в метапелитах других глубинных пород.

Приложение биотит-гранатового термометра к природным ассоциациям минералов, сформированным в широком интервале температур, дало возможность откалибровать температурную зависимость коэффициента распределения изотопов кислорода ^{16}O и ^{18}O между равновесными *Bi* и *Gr* [40, 41]:

$$\Delta_{(Gr-Bi)} = 10^3 \ln K_D,$$

где $K_D = (^{18}O/^{16}O)^{Gr}/(^{18}O/^{16}O)^{Bi}$;

$$10^3/T = 0{,}781 + 0{,}071\,\Delta_{(Gr-Bi)} \qquad (22)$$

с коэффициентом линейной корреляции 0,971.

С учетом рассмотренных выше особенностей термодинамических свойств твердых растворов *Opx* и *Gr* удалось [7, 21] откалибровать ортопироксен-гранатовый геомермометр:

$$T = \frac{4766 + 2533\,(X_{Fs} - X_{En})^{Opx} + 5204\,X_{Al}^{Opx} + 5704X_{Ca}^{Gr} + 0{,}023P}{R\ln K_D + 2{,}654 + 1{,}86(X_{Fs} - X_{En})^{Opx} + 1{,}242X_{Ca}^{Gr}}, \qquad (23)$$

где $K_D = (X_{Mg}/1 - X_{Mg})^{Opx} \cdot (1 - X_{Mg}/X_{Mg})^{Gr}$ в уравнении (3); $X_{Fs}^{Opx} = Fe/(Fe + Mg + 0{,}5Al)$; $X_{En}^{Opx} = Mg/(Fe + Mg + 0{,}5Al)$; $X_{Al}^{Opx} = 1 - X_{Fe}^{Opx} - X_{Mg}^{Opx}$.

Наряду с широко применяемыми в минералогической термометрии обменными равновесиями экспериментально и теоретически изучены следующие реакции:

$$Cor = Gr + Sil + Qz; \qquad (24)$$

$$Cor = Opx + Qz + Al_2O_3; \qquad (25)$$

$$An = Gros + Sil + Qz; \qquad (26)$$

$$Gr = Opx + Al_2O_3. \qquad (27)$$

Значительные объемные эффекты этих реакций дают возможность использовать соответствующие минеральные ассоциации для оценок давления при метаморфизме и перекристаллизации.

Реакция (24) зависит не только от T и P, но и от степени наполнения "каналов" структуры кордиерита флюидными компонентами. Вместе с тем эксперименты показали [10, 11, 13], что величина константы разделения $K_{(24)} = X_{Mg}^{Cor}/X_{Mg}^{Gr}$ не зависит от химического состава флюида [15]. Следовательно, кордиерит можно свести к бинарному раствору Cor–H_2O. Реально его можно рассматривать в виде твердого раствора безфлюидного кордиерита (Cor_{dry}) и кордиерита, содержащего 1 моль H_2O ($Cor \cdot H_2O$), независимо от их магнезиальности со смесимостью по схеме

$$Cor_{dry} + H_2O = Cor_{wt}; \tag{28}$$

$$RT[\ln(1-N) - \ln N - \ln f_{H_2O}] + \Delta G^{\circ}_{(28)}. \tag{29}$$

Предполагая вслед за В. Шрейером и Х.С. Йодером [67], что мольные объемы Cor_{dry} и Cor_{wt} приблизительно равны, активность Cor_{Mg} в идеальной смеси с Cor_{Fe} можно выразить следующим образом:

$$a_{Mg}^{Cor}(dry) = X_{Mg}^{Cor}(dry) = X_{Mg}^{Cor}\sqrt{X_{dry}^{Cor}} = X_{Mg}^{Cor}\sqrt{N}. \tag{30}$$

В случае сухого кордиерита условие равновесия (24) может быть записано так [13, 37]:

$$\Delta G^{\circ}_{(24)} + \Delta G^{e}_{(24)} + P\Delta V_{(24)} + 6RT\ln\bar{K}_{Mg} = 0. \tag{31}$$

Если в Cor входит флюид любого состава, то уравнение (31) с учетом (30) и в расчете на один обменивающийся атом Fe (или **Mg**) следует переписать таким образом:

$$\Delta G^{\circ}_{(24)} + \Delta G^{e}_{(24)} + P\Delta V_{(24)} + 0{,}5RT\ln N + RT\ln\bar{K}_{Mg} = 0. \tag{32}$$

Видно, что чем меньше N, т.е. чем больше растворимость флюида в Cor, тем выше давление, при котором Cor разлагается на $Gr + Sil + Qz$. Член $\ln N$ в уравнении (32) может быть представлен только как функция P–T параметров ($\bar{K}_{Mg}$ не зависит от состава флюида) [13, 37]:

$$\ln N = 1{,}006(\pm 0{,}804) - 1252(\pm 783)/T - 0{,}18205(\pm 0{,}03319)P/T,$$

где в скобках указаны доверительные интервалы.

Зависимость величины $\bar{K}_{Mg}$ от температуры и давления изучалась экспериментально, а затем сравнивалась с данными независимого исследования температурной зависимости K_D для реакции (1). Анализ литературных данных показал, что в реакции (24) не достигается композиционная однородность Cor и Gr вплоть до температуры 1100°С. Поэтому для оценки составов равновесных фаз, как и в случае изучения реакций (1) и (2), была разработана [13, 37] специальная методика, смысл которой сводится к поиску с помощью микрозонда составов, наиболее далеких от исходных. При этом для определения границ дивариантного поля были использованы два подхода. Первый заключался в определении стабильности ассоциации заданного валового состава: если в продуктах опытов отсутствует Gr и Sil, фигуративный состав системы находится в поле стабильности $Cor + Qz$, и наоборот. Этот подход требует совершенного протекания химической реакции, т.е. в продуктах опытов не должно быть нестабильных минералов.

Второй подход при поиске границ дивариантной ассоциации заключался в достижении обратимости протекания реакции (24) – подход к равновесию с двух сторон по составу. Поэтому за равновесные составы принимали такие, которые максимально смещены от исходных, фиксируя максимальную степень полноты реакции (24). Этот подход оказался наиболее приемлемым, и с его помощью равновесие (24) изучено в интервале давления 8–4 кбар при 700 и 750° С [13, 37].

Эксперименты показали, что в пределах их ошибки температурная зависимость

$\Delta G^0_{(1)}$ хорошо согласуется с независимыми данными [см. уравнение (6)]:

$$\Delta G^0_{(1)} = -6134(\pm 282) + 2{,}67(\pm 0{,}26)T \text{ кал/моль}, \qquad (6')$$

а для реакции (24)

$$\Delta G^0_{(24)} = 2387(\pm 2074) - 7{,}07(\pm 2{,}1)T \text{ кал/моль}. \qquad (33)$$

С учетом изложенных выше данных были найдены уравнения для расчета P–T зависимости коэффициента разделения Mg между *Cor* и *Gr* для случая "сухой" и флюидной ($P_s = P_{fl}$) систем:
сухая система

$$RT\ln K_{(24)} = 4{,}62(\pm 2{,}8)T - 51(\pm 2728) - 0{,}64164P; \qquad (34)$$

"водная" система

$$RT\ln K'_{(24)} = 1201(\pm 1945) + 3{,}62(\pm 2)T - 0{,}45213(\pm 0{,}031)P; \qquad (35)$$

"углекислая" система (по данным К.К. Подлесского)

$$RT\ln K''_{(24)} = 3{,}842(\pm 3{,}19)T + 168(\pm 3097) - 0{,}44064(\pm 0{,}030)P. \qquad (36)$$

В природе чаще всего выполняются второе и третье условия либо смешанного, водно-углекислотного флюида. Поэтому для оценки давления следует использовать уравнения (35) и (36) либо их промежуточные модификации. Для систем с существенно водным составом флюида можно воспользоваться следующими формулами [12, 37]:

$$P = \frac{34203 - 2255\ln K_D^{(1)} - 12188\ln K_{\mathrm{Mg}}^{(24)}}{0{,}916\ln K_D^{(1)} + 0{,}07\ln K_{\mathrm{Mg}}^{(24)} + 1{,}016} \cdot 10^5, \qquad (37)$$

$$T = \frac{2786}{0{,}916\ln K_D^{(1)} + 0{,}07\ln K_{\mathrm{Mg}}^{(24)} + 1{,}016}. \qquad (38)$$

Реакция (26) может быть использована в целях барометрии [11] плагиоклаз-гранатовых (+*Sil* и +*Qz*) равновесий в метапелитах. Для этого наряду с величинами ΔG^0_T (26) и ΔV^0 (26) необходимо знать концентрационную зависимость избыточной парциальной молярной свободной энергии и объема *An* в плагиоклазе. В соответствии с данными Р. Ньютона с сотр. [57] и Р. Ньютона и Х.Т. Хеслтона [56] они равны:

$$G^e_{An} = RT\,2\ln(1 + X_{An}) - 1{,}386 + (1 - X^2_{An})(2050 + 9392X_{An}) \text{ кал/моль}; \qquad (39)$$
$$V^e_{An} \approx 0.$$

В соответствии с рекомендациями Д. Перкинса с сотр. [65] Л.Я. Аранович [3] скорректировал данные Р. Шмидта, Г. Гресси и Б.Дж. Вуда [66] и Дж.Р. Гольдшмидта [52] по изучению реакции (26), введя поправку на внутреннее трение в рабочих ячейках аппарата цилиндр–поршень. В результате он получил уравнение линии моновариантного равновесия (26):

$$P = 23{,}01t^\circ\mathrm{C} - 961 \text{ бар}, \qquad (40)$$

откуда

$$\Delta G^0_T = 2722 - 10{,}266T \text{ кал/моль}. \qquad (41)$$

С использованием уравнений (38), (39) и (41) было получено следующее геобарометрическое уравнение [9, 35, 62]:

$$P = \{A + BT + 1{,}987T[\ln X^{Pl}_{An} + 2\ln(1 + X^{Pl}_{An}) - \ln X^{Gr}_{Ca}] + (1 - X^{Pl}_{An})^2(2050 + 9392X^{Pl}_{An}) - (5704 - 1{,}242T)X^{Gr}_{\mathrm{Mg}}(1 - X^{Gr}_{\mathrm{Ca}}) + (2404 + 0{,}258T)(2 - X^{Gr}_{\mathrm{Ca}})X^{Gr}_{\mathrm{Ca}}]\} / [C - 1{,}522(0{,}2 - X^{Gr}_{\mathrm{Ca}})^2], \qquad (42)$$

где X^{Gr}_{Ca} = Ca/(Ca + Mg + Fe); X^{Gr}_{Mg} = Mg/(Ca + Mg + Fe); величины A, B, C определяются

присутствием в данной ассоциации той или иной полиморфной модификации Al_2SiO_5:

Al_2SiO_5	A	$-B$	$-C$
Ky	4053	14,139	0,502
Sil	2956	12,273	0,410
And	3334	12,635	0,384

Различные "испытания" геобарометра (42) показали его высокую эффективность в приложении к метапелитам.

Наконец, следует остановиться на возможности использования реакции (25) в целях геобарометрии глиноземистых пород.

На основе данных экспериментального изучения систем $MgO–Al_2O_3–SiO_2$ и $FeO–MgO–Al_2O_3–SiO_2$, выполненного Л.Я. Арановичем и Н.А. Косяковой [6, 7, 21], было получено следующее уравнение:

$$P = [7348 + 3{,}897T + (X_{Fs}^{Opx})^2(1{,}86T - 8974) - X_{Fs}^{Opx}(X_{En}^{Opx} - X_{Al_2O_3}^{Opx})(3908 + 1{,}86T) - 1237X_{Al_2O_3}^{Opx}(1 - X_{Mg}^{Opx}) - 1237X_{Mg}^{Opx}(1 - X_{Al_2O_3}^{Opx}) + RT\ln \bar{K}_{Mg}^{(25)}]/(0{,}2467 + 0{,}1425(X_{Al_2O_3}^2 + (1 - X_{Al_2O_3})^2)),$$

где

$$\bar{K}_{Mg}^{(25)} = (X_{En}X_{Al_2O_3})^{Opx}/X_{Mg}^{Cor}. \quad (44)$$

Линейные комбинации реакций (24)–(27) позволяют рассчитывать величины ΔH^0 и ΔS^0 для целого ряда равновесий, встречающихся в гранулитах и глубинных ксенолитах, а знание $P–T–X$ зависимостей избыточных термодинамических величин для твердых растворов–участников равновесий (см. табл. 1) дает возможность применить их для целей термобарометрии. Таковы рановесия:

$$1/3Pyr + 1/3Qz = En + 1/3Al_2SiO_5; \quad (45)$$

$$Pyr + 3/2Qz = 2En + 0{,}5Cor; \quad (46)$$

$$Pyr + Cor = 5En + 3Al_2SiO_5; \quad (47)$$

$$En + Al_2SiO_5 + 0{,}5Qz = 0{,}5Cor; \quad (48)$$

$$2/3Pyr + 1/3Gros + Qz = 2En + An; \quad (49)$$

$$1/3Gros + En + Al_2SiO_5 = An + 1/3Pyr; \quad (50)$$

$$1/3Gros + 1/3Cor = An + 2/3En; \quad (51)$$

$$1/3Gros + 1/2Cor = 1/3Pyr + An + 0{,}5Qz. \quad (52)$$

Наряду с изучением минеральных равновесий, характерных для метапелитов, продолжались эксперименты и расчеты термодинамики реакций в метабазитах. В системе амфибол–гранат при T = 700 и 750°С проведены эксперименты по изучению обменного равновесия:

$$Am_{Fe} + Gr_{Mg} = Gr_{Fe} + Am_{Mg}. \quad (53)$$

Барическая зависимость коэффициента разделения Mg между *Gr* и *Am* в парагенезисе *Gr* + *Am* + *Qz* + *Pl* откалибрована теоретически. В основу положена гипотетическая реакция [36]

$$Mg_3Al_2Si_3O_{12} + Ca_3Al_2Si_3O_{12} + 3{,}5SiO_2 + H_2O = Ca_2Mg_3Al_2Si_{7{,}5}O_{22}(OH)_2 + CaAl_2Si_2O_8. \quad (54)$$

для которой

$$\bar{K}_{Mg}^{(54)} = \frac{X_{Mg}^{Am}}{X_{Mg}^{Gr}} = \exp\left(-\frac{\Delta G_{(54)} + \Delta V_s P}{RT}\right), \quad (55)$$

где

$$\Delta G_{(54)} = G_T^0(54) - G_{Gros}^m + G_{An}^m + \Delta G_{(54)}^e - \int_1^P V_{H_2O}dP_{H_2O}. \quad (56)$$

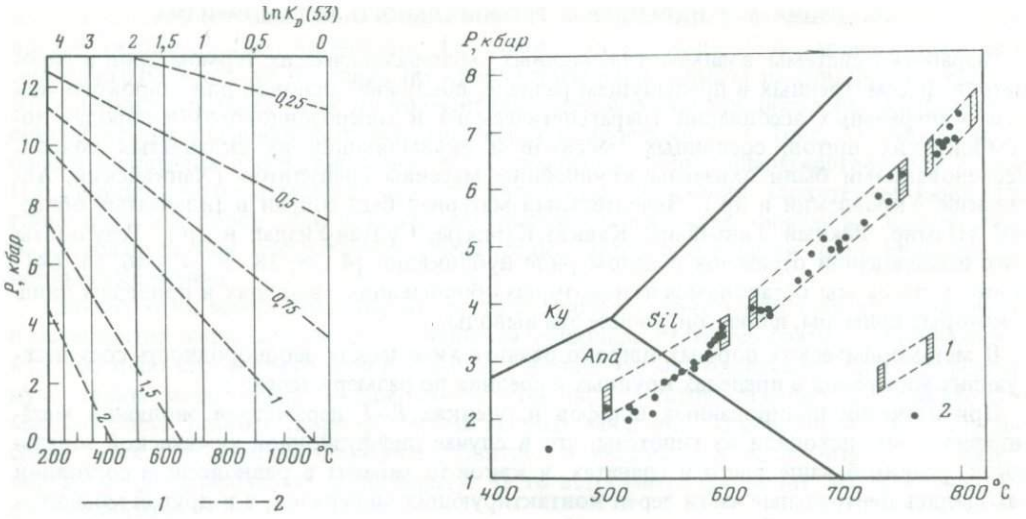


Рис. 5. Амфибол-гранат-плагиоклаз-кварцевый термобарометр [36]

1 – изоплеты величин $\ln \bar{K}_D(53)$; *2* – изоплеты величин $\ln \bar{K}_{Mg}(54)$; предполагается, что состав *Pl* изменяется сопряженно с величиной P_{H_2O} и составом *Gr*

Рис. 6. Эволюция *P–T* параметров регионального метаморфизма гранулитового комплекса на примере Ханкайского массива, Приморье [37, 22]

1 – области изменения *P–T* параметров по данным криометрии включений жидкой углекислоты [17]; температура оценена по *Bi-Gr* и *Cor-Gr* термометрам [23–25], давление – по плотностным определениям газово-жидких включений [17]; *2* – оценки *P* и *T* по данным термобарометрии метапелитов, содержащих парагенезис *Cor + Gr + Sil(And) + Qz*

Таким образом,

$$RT\ln\bar{K}^{54}_{Mg} = -\Delta G_{(54)} - (\Delta V^0 + V_{H_2O})P. \qquad (57)$$

Полагая, что величины $\Delta G_{(54)}$ и $\Delta V^0 + V_{H_2O}$ изменяются сопряженно с давлением, найдена эмпирическая бариче ская зависимость $RT\ln K^{(54)}_{Mg}$ от P [36] с коэффициентом линейной корреляции –0,77:

$$RT\ln\bar{K}^{(54)}_{Mg} = 2364 - 106{,}32P \text{ кал}$$

или

$$P = 15{,}2 - 0{,}00558RT\ln\bar{K}^{(54)}_{Mg}. \qquad (58)$$

Температура может быть определена по амфибол-плагиоклазовому либо амфибол-гранатовому геотермометру [27], который может быть аппроксимирован формулой

$$T = 3330/(\ln K_D + 2{,}333), \qquad (59)$$

где

$$K_D = (X_{Mg}/1 - X_{Mg})^{Am}(1 - X_{Mg}/X_{Mg})^{Gr}.$$

Комбинация уравнений (58) и (59) позволила наметить изолинии $\ln K_D$ и $\ln\bar{K}^{(54)}_{Mg}$ на диаграмме *P–T* (рис. 5): по их пересечению можно одновременно определить температуру и давление для равновесия *Am + Gr + Qz + Pl*.

ЭВОЛЮЦИЯ *P–T* ПАРАМЕТРОВ РЕГИОНАЛЬНОГО МЕТАМОРФИЗМА

Разработка системы взаимосогласованных минералогических термометров и барометров, рассмотренных в предыдущем разделе, послужила основой для широкого анализа минеральных ассоциаций (парагенетического и микрозондового) в породах докембрийских щитов, срединных массивов и окаймляющих их складчатых поясов. Исследованиями были охвачены крупнейшие массивы гранулитов (Ханкайский, Алданский, Украинский и др.). Значительный материал был собран в складчатых областях (Памир, Южный Тянь-Шань, Кавказ, Карпаты, Султан-Уиздаг и др.). Результаты этих исследований отражены в целом ряде публикаций [4, 36, 38, 39, 42–46, 51, 64], поэтому здесь мы остановимся на некоторых обобщающих выводах и приведем лишь некоторые примеры, иллюстрирующие эти выводы.

В метаморфических породах широко развита химическая неоднородность сосуществующих минералов в пределах крупных и средних по размеру зерен.

При изучении полированных шлифов и оценках *P–T* параметров эволюции метаморфизма мы исходили из гипотезы, что в случае диффузионной химической зональности, развитой чаще всего в гранатах, в какой-то момент в равновесном состоянии находились центральные части зерен контактирующих минералов, а в другой момент – краевые части зерен. В случае ростовой зональности в учет брались минералы-узники, парагенезисы и составы которых закономерно изменялись от ядра к периферии минерала-хозяина. Примеры такой зональности неоднократно приводились в литературе [1, 19, 20, 43, 64]. Образование ростовой зональности в гранатах нередко сопровождается их частичной перекристаллизацией с возникновением мелких, практически незональных зерен граната, аналогичных по составу определенным зонам крупных кристаллов. Такая закономерность особенно ярко проявлена в метаморфических породах с порфиробластовой структурой. Именно такие породы чаще других использовались нами при изучении эволюции метаморфизма отдельных регионов.

Исследовались метаморфические комплексы трех типов: 1) докембрийские щиты; 2) складчатые пояса альпийского типа; 3) складчатые пояса с глаукофансланцевым метаморфизмом, развитые на границе континентальных и океанических плит. Кроме того, частично изучался материал по складчатым обрамлениям докембрийских щитов. По характеру развития метаморфических процессов он отличается от зон альпийского типа: здесь в основном проявлен повторный метаморфизм, наложенный на гранулитовые комплексы в краевых частях щитов. Примером может служить Становая зона, оконтуривающая с юга Алданский массив [64].

Рассмотрим кратко эволюцию *P–T* параметров метаморфизма комплексов отмеченных выше трех типов. Для характеристики *P–T* параметров метаморфизма докембрийских комплексов использовались микрозондовые анализы сосуществующих минералов. В шлифах повсеместно наблюдается одна и та же картина: широкое развитие диффузионной и ростовой химической зональности в минералах на регрессивной стадии метаморфизма [22, 25, 36–38]. В качестве примера на диаграмме рис. 6 показан эволюционный тренд для гранулитов Ханкайского массива, выведенный на основе биотит-гранат-кордиеритовой геотермометрии и кордиерит-гранат-силлиманит-кварцевой барометрии [13]. Позднее появились данные по криометрии включений углекислоты в минералах из пород этого массива [17]. Коррелируя пределы вариации температур гомогенизации газово-жидких включений со спектром значений температуры, полученным по геотермометрии минеральных равновесий, мы установили почти полное совпадение *P–T* трендов регрессивной стадии метаморфизма пород Ханкайского массива (рис. 6). Аналогичные результаты получены нами для гранулитов Сутамского блока Алданского щита и Шарыжалгайского выступа (Юго-Западное Прибайкалье). Собраны большие и представительные коллекции информативных парагенезисов, проделаны тысячи рентгенохимических (микрозондовых) анализов минералов, изучена их зональность, выявлена природа этой зональности.

Как и в образцах из Ханкайского массива [25], в метапелитах сутамского ком-

плекса Алданского щита Н.В. Бердниковым проведена криометрическая оценка плотностей газово-жидких включений. На основе определения T по минералогическим термометрам в тех же образцах по криометрическим данным рассчитаны значения P. Эти оценки в пределах точности примененных методов совпали, образовав тренд регрессивной стадии регионального метаморфизма в проекции P–T (рис. 7). Аналогичная работа проведена с образцами из метаморфических пород Шарыжалгайского блока. Н.В. Бердниковым отмечено, что углекислотные включения характерны лишь для глиноземистых пород: они обнаружены практически во всех минералах, кроме слюд. В метабазитах они отсутствуют. Очень редко здесь встречаются лишь существенно водные включения.

Многие сотни микрозондовых анализов сосуществующих минералов из метапелитов и метабазитов шарыжалгайского комплекса позволили реставрировать термодинамическую историю его формирования. На рис. 8 видно, что она охватывает лишь регрессивную стадию метаморфизма. При этом в отличие от Алданского щита и Ханкайского массива здесь развиты породы весьма малого давления (глубинности), что хорошо согласуется с достаточно широким развитием в метапелитах андалузита, образующего порой псевдоморфозы по силлиманиту. Часто встречается фибролит, ассоциирующий с силлиманитом.

Особенностью метапелитов шарыжалгайского комплекса является также широкое развитие в них кордиерит-гранат-ортопироксенового парагенезиса (с *Fsp* и/или *Pl*). При этом первичный гранат ($X_{Mg}^{Gr} \approx 0{,}26$–$0{,}3$) часто замещается симплектитами *Opx* + + *Cor*. Местами в породе присутствует *Sil*, но он не контактирует с *Opx*, *Qz*, *Gr*, *Cor* и *Pl*.

Н.В. Бердниковым установлено множество включений жидкой углекислоты (тройная точка $T = -56{,}6$°C). В очень редких случаях диагностируется вода (по образованию газгидратов) при замораживании. На рис. 8 приведена гистограмма, составленная Н.В. Бердниковым по результатам определения 341 газово-жидкого включения. На ней выделяются три пика, различающиеся по плотности углекислотной фазы. Эти пики в общем случае соответствуют трем стадиям перекристаллизации породы, выделяемым по результатам минералогической термобарометрии (см. рис. 8). С учетом того, что газово-жидкие включения имеют чисто углекислотный состав, для оценки P использовали уравнения (36), полагая, что парагенезис *Cor* + *Qz* + *Gr* устойчив во всем объеме породы.

На диаграмме рис. 8 видно, что тренды, полученные двумя методами, совпадают с точностью до ошибки этих методов.

Полицикличность метаморфизма – одна из форм полиметаморфизма. Полицикличности обычно подвержены докембрийские комплексы, метаморфические процессы в которых протекают приблизительно в пределах одной и той же минеральной фации, но наблюдаются при этом резкие спады и подъемы P–T параметров. Примером такого типа метаморфизма может служить полициклический гранулитовый комплекс Украинского щита, изученный И.В. Лаврентьевой, Нгуен Вьет И и В.М. Венидиктовым. Структурно-петрологические исследования позволили выделить здесь четыре главных тектоно-метаморфических цикла. Первый характеризуется высокой плотностью теплового потока при умеренных давлениях (гиперстен-кордиеритовая субфация без граната), второй представлен фациальной серией промежуточных давлений (гранат-кордиерит-калишпатовая), третий и четвертый циклы вновь осуществляются в обстановке умеренных и пониженных давлений (биотит-гранат-кордиерит-калишпатовая и андалузит-двуслюдяная субфации). Установлена общая регрессивная направленность метаморфических процессов в пределах каждого цикла (рис. 9).

Цикличность полиметаморфизма гранулитов Украинского массива установлена структурными и геотермобарометрическими методами. Наряду с хорошо развитой, порой весьма сложной зональностью минералов в шлифах устанавливается несколько генераций граната, кордиерита, биотита и калиевого полевого шпата, отличающихся по форме, размеру, ориентировке зерен, насыщенности их минеральными и флюид-

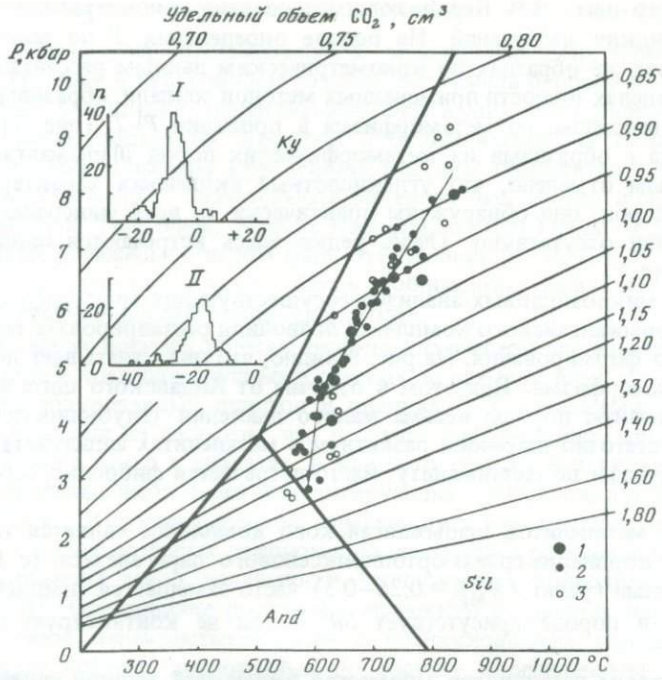


Рис. 7. Эволюция $P-T$ параметров метаморфизма гранулитов Алданского щита [53]

1 – параметры, полученные путем комбинации данных минералогической термометрии с плотностными характеристиками жидкой углекислоты в образцах Сут-10 (*I*) и Сут-61 (*II*) из Сутамского блока; *2* – $P-T$ параметры, полученные по кордиерит-гранатовой и плагиоклаз-гранатовой геотермобарометрии; *3* – данные *Opx-Gr* геотермобарометрии; линией намечена траектория $P-T$ параметров метаморфизма пород Восточной и Западной зон Алданского щита

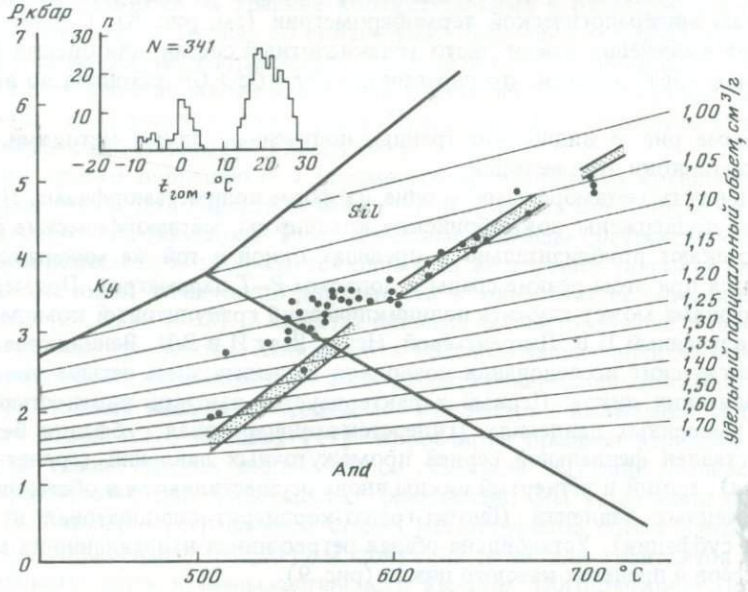


Рис. 8. $P-T$ тренд регрессивного этапа метаморфизма пород Шарыжалгайского блока (Юго-Западное Прибайкалье) по данным гомогенизации газово-жидких включений и минералогической термометрии [формулы (6), (7), (36)]

Точками обозначены $P-T$ параметры минеральных равновесий в тех же образцах, полученные по методу фазового соответствия; гистограмма с температурами гомогенизации составлена Н.В. Бердниковым

ными включениями, а также по характеру взаимоотношений с мигматизацией и деформациями.

Геодинамический режим полиметаморфизма характеризуется резкой сменой знака вертикальных движений на фоне непрерывно меняющейся, пульсирующей плотности теплового потока. Несомненно, такая нестабильность теплового поля связана с пульсационным механизмом притока глубинных флюидов.

В складчатых областях альпийского типа, а также в фанерозойских складчатых обрамлениях срединных массивов петрографически достаточно ясно выделяется прогрессивный этап метаморфизма, а ретроградная стадия наблюдается значительно реже. Однако применение метода фазового соответствия по результатам микрозондового анализа сосуществующих минералов позволило расшифровать практически все этапы метаморфизма в этих структурах. Широкое проявление прогрессивной и регрессивной стадий метаморфизма оценено в P–T координатах для метаморфических комплексов Западных Карпат и Большого Кавказа [36], Северного Памира [42–44, 46], Южного Тянь-Шаня [43] и др. Несколько примеров термодинамического режима метаморфизма в складчатых областях приведено в работе [30] на основе анализа литературных данных и оригинального материала В.В. Федькина.

Здесь следует остановиться на рассмотрении особого случая, нередко встречающегося в метапелитах складчатых областей. Речь идет о находках двух и даже трех модификаций силиката глинозема в одном образце. Природа этого явления, обнаруженного впервые А. Хиетанен [54], неоднократно обсуждалась в литературе как с точки зрения кинетики, так и термодинамики равновесных процессов. Однако эволюционная природа полиминеральности Al_2SiO_5 в полной мере стала ясной после специальных исследований, проведенных нами и В.В. Федькиным с образцами ставролитовых сланцев боршитской серии Северного Памира [43–44, 46]. Среди них встречаются ассоциации, содержащие одну, две и даже три разновидности силиката глинозема. В одном образце ставролитового сланца с парагенезисом $Bi + Gr + St + Qz + Mu$ обнаружены Sil, And, Ky, Fib. Зональность в гранате выражена слабо, но содержание CaO и магнезиальность изменяются закономерно от центра к краю зерен (рис. 10). Судя по профилю и по измерениям состава гранатов, включенных в кварц, зональность имеет ростовую природу, отражая прогрессивный и регрессивный этапы метаморфизма. Состав биотита в пределах одного зерна варьирует слабо, но от зерна к зерну его магнезиальность и глиноземистость меняются в заметных пределах. Плагиоклаз также неоднороден, но у контакта с гранатом наблюдается обогащение его анортитовым компонентом по реакции $3An = Gros + 2Al_2SiO_5 + Qz$, протекающей при понижении давления справа налево. Ставролит в пределах одного зерна достаточно однороден, но не выдержан по составу от зерна к зерну. В центральных частях крупных зерен встречаются включения ставролита, который всегда более железистый по сравнению со ставролитом из матрицы породы. Характерно отсутствие диффузионной зональности в любых кристаллах ставролита, как включенных в Gr, так и примыкающих к краевым частям его зерен. На рис. 10 видно, что внутри зерен Gr с магнезиальностью 14,5 сосуществует $St_{15,6}$. В то же время у контакта этого граната с крупным зерном ставролита наблюдается слабое понижение магнезиальности Gr, а St имеет $N_{Mg} = 20{,}3$. Приняв во внимание эти закономерности изменения составов фаз, мы провели оценки P–T параметров на разных стадиях метаморфизма этой породы. Результаты представлены в виде тренда на правой диаграмме рис. 10. Там же показаны зарисовки отдельных участков шлифа, где обнаружены различные полиморфные модификации Al_2SiO_5. Эти данные свидетельствуют о том, что прогрессивный этап метаморфизма завершился в нижнем протерозое в поле стабильности Ky при ~610°C на глубинах около 30 км. Затем произошло довольно быстрое поднятие древнего складчатого фундамента Северного Памира при сравнительно слабом падении температуры (до ~460°C) на глубине около 5 км. Снижение температуры затормаживало фазовые переходы в Al_2SiO_5 во всем объеме породы. В силу этого и наблюдается стадийная перекристаллизация, в ходе которой возникают новые полиморфы силиката глинозема.

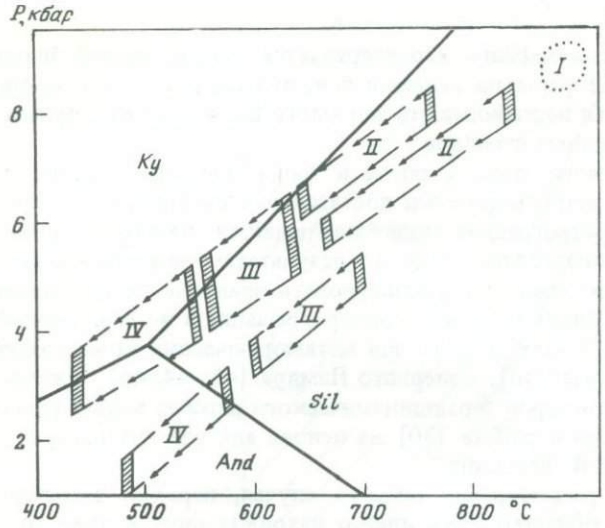
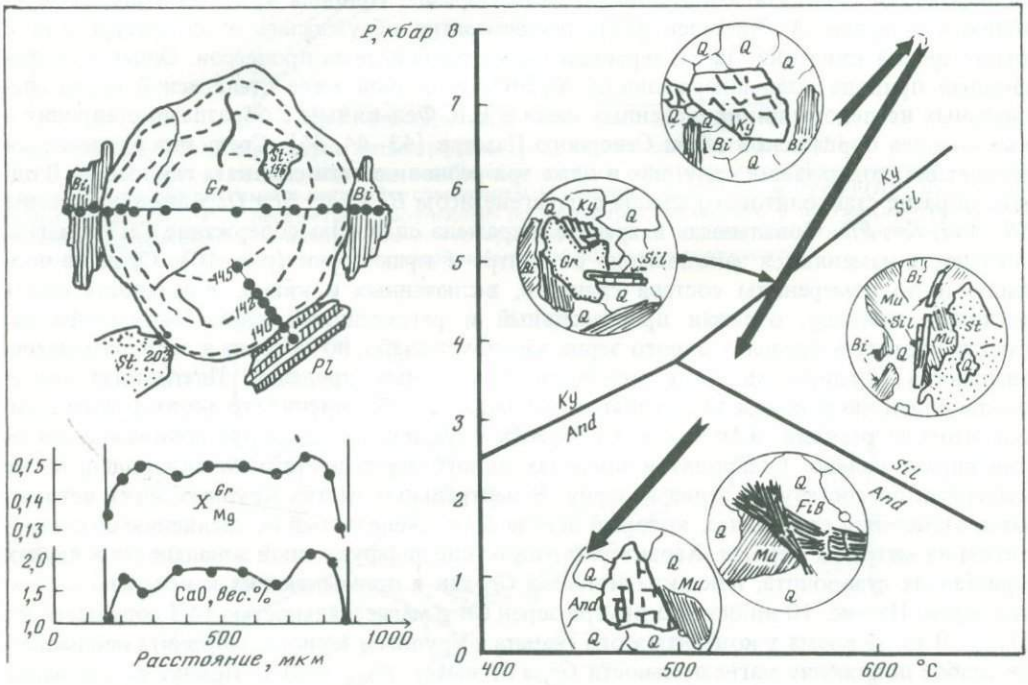


Рис. 9. Четыре цикла полиметаморфизма пород Украинского кристаллического массива [25]

Рис. 10. Изменение химического состава *Gr* и фазового состава Al_2SiO_5 (зарисовки в кружках) при снижении *P–T* параметров метаморфизма пород борщитской серии (Северный Памир); ставролитовый сланец, обр. 196; материалы В.В. Федькина [44, 46]



Аналогичные соотношения изучены в метаморфических породах туркестанского комплекса в бассейне р. Сох (Южный Тянь-Шань), где более широко развиты различные полиморфные модификации Al_2SiO_5 и их псевдоморфозы, а зональность *Gr* более отчетлива [43]. Почти такая же картина описана М. Брауном и М. Эрли [47] в метапелитах Тимура в Индонезии, где высокотемпературные (~ 700°С) и высокобарные (~ 10 кбар) ассоциации с кианитом сменяются силлиманитовыми при падении давления и температуры до 2,3 кбар и 600°С соответственно.

Ряд примеров, иллюстрирующих соотношения прогрессивной и регрессивной стадий метаморфизма в породах складчатых областей докембрия и фанерозоя, приводился в наших обзорных работах [20, 37]. Здесь необходимо очень кратко остановиться на

сопоставлении термодинамических режимов метаморфизма пород Большого Кавказа и Западных Карпат, чему была посвящена большая публикация [36]. Проведено детальное петрологическое исследование метаморфических пород северного склона Главного Кавказского хребта, а также отобраны и изучены несколько образцов из аналогичных образований в Западных Карпатах. В обоих метаморфических комплексах метапелиты переслаиваются с метабазитами, что свидетельствует об их первичной вулканогенно-осадочной природе. Изучено более 300 прозрачных шлифов, из которых отобраны наиболее представительные парагенезисы минералов, несущие информацию о термодинамическом режиме метаморфизма. Среди них ставролит-гранат-биотит-мусковит-кварц-силлиманитовые сланцы, кордиерит-гранат-биотитовые гнейсы, гранатовые и эпидот-плагиоклазовые амфиболиты, биотит-гранатовые кристаллические сланцы, мигматиты и некоторые гранитоиды. Особый интерес представляли ксенолиты гранатовых и биотит-гранатовых гнейсов, встреченные в порфировидных гранитоидах Кавказского хребта.

Свыше 1000 микрозондовых анализов выполнено в полированных шлифах с целью определения P–T параметров минеральных равновесий с помощью минералогических термометров и барометров. В ряде метабазитов была обнаружена ростовая зональность в гранатах и амфиболах, имеющая прогрессивный характер. Это позволило наметить эволюцию P–T параметров прогрессивного этапа метаморфизма в породах как Кавказа, так и Западных Карпат. В подавляющем числе метапелитов гранаты, биотиты и другие темноцветные минералы незональны либо обладают четко выраженной диффузионной зональностью регрессивного типа. Эта закономерность позволила проследить за падением P–T параметров на регрессивной ветви регионального метаморфизма обоих комплексов. По полученным термодинамическим оценкам, апогей метаморфизма достигается при 700°С и 6 кбар в породах Главного Кавказского хребта. Не установлено существенных различий в P–T режимах эволюции метаморфизма различных структурно-фациальных серий этого региона. В отличие от Кавказа в Западных Карпатах намечаются четыре тренда изменения P–T параметров в ходе эволюции метаморфизма. В связи с этим выделены четыре разноглубинных комплекса (в порядке возрастания давления): Малые Карпаты, Высокие Татры, Малая Фатра и Низкие Татры. P–T тренд эволюции метапелитов Малых Карпат полностью совпадает с кавказским, остальные – более глубинные (рис. 11). Сходство литологического состава пород и режимов метаморфизма Карпат и Главного Кавказского хребта позволяет предположить, что складчатое обрамление юга Русской платформы было заложено на однотипном кристаллическом фундаменте.

Режим метаморфизма в зонах сочленения океанических и континентальных плит был обсужден в специальной работе [60]. В этих структурах хорошо развита метаморфическая зональность [49, 50, 53], которой в последние годы дается несколько иная трактовка [58], чем ранее. Кроме того, все чаще в глаукофансланцевых комплексах стали находить эклогиты, а среди них гранатовые перидотиты. При этом в хорошо сохранившихся породах явно просматриваются магматические структуры, что свидетельствует об их мантийной природе. Не исключено, что в ряде случаев они внедрились в земную кору из нижних частей литосферы и уже здесь претерпели низкотемпературный региональный метаморфизм высокого давления с хорошо выраженными трендами прогрессивного и регрессивного этапов [52, 59].

Диаграмма на рис. 12 отражает траектории изменения P–T параметров регионального метаморфизма во всех трех рассмотренных здесь типах земной коры. Очевидны вполне определенные закономерности, вытекающие из анализа этой диаграммы. Прежде всего в глаукофансланцевых провинциях практически всегда наблюдается прогрессивная ветвь метаморфизма. Она хорошо фиксируется не только с помощью анализа минеральных парагенезисов, но и ярко "записывается" в виде химической зональности сосуществующих минералов, а также в полистадийности. Так, гранаты из эклогитов и глаукофановых сланцев нередко обладают очень сложной зональностью – центры зерен

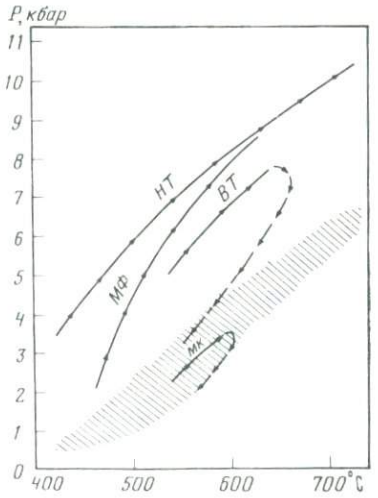


Рис. 11

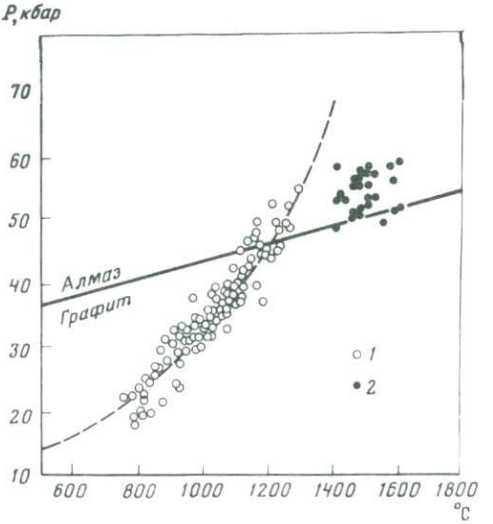


Рис. 13

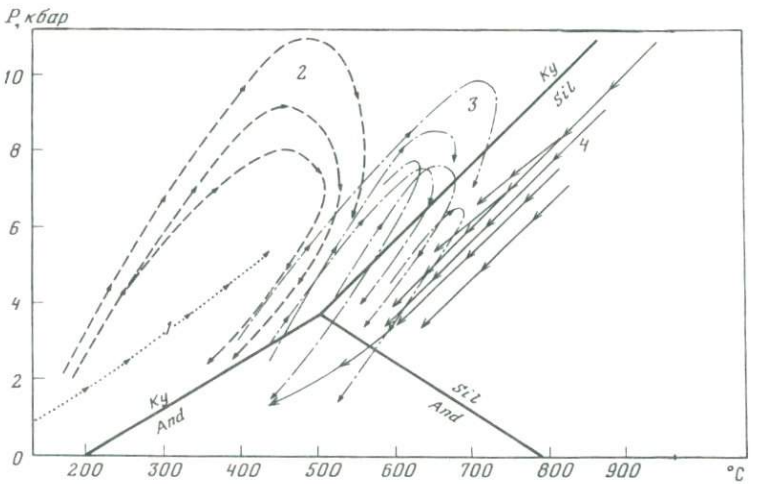


Рис. 12

Рис. 11. Сопоставление P–T трендов метаморфизма пород из различных структурно-фациальных зон Западных Карпат [36] (*МК* – Малые Карпаты; *МФ* – Малая Фатра; *ВТ* – Высокие Татры; *НТ* – Низкие Татры) и Большого Кавказа (заштриховано)

Рис. 12. Эволюция P–T параметров [59]

1–3 складчатых областей: *1* – пренит-пумпеллиитовые породы и зеленые сланцы альпийских структур; *2* – режим метаморфизма в зонах сочленения литосферных плит; *3* – эволюция метаморфизма в складчатых областях фанерозоя, окаймляющих срединные массивы; *4* – докембрийских щитов

Рис. 13. P–T параметры формирования крупнозернистых (*1*) и катаклазированных (*2*) перидотитов из ксенолитов в кимберлитовых трубках [21]; пунктир – континентальная геотерма

железистые и богаты Ca, в средних частях зерен повышена магнезиальность и снижено содержание Ca, а в краях – обратные соотношения. Это однозначно свидетельствует об увеличении, а затем о снижении P–T параметров метаморфизма. При этом наблюдается сопряженная смена фазового состава амфиболов от актинолита до кроссита и глаукофана и вновь к актинолиту.

В среднетемпературных комплексах складчатых областей также достаточно часто представлены обе ветви P–T тренда регионального метаморфизма. Особенно ярко эволюционная природа регионального метаморфизма проявлена в метапелитах, где прямые термобарометрические определения хорошо коррелируются с фазовыми превращениями в Al_2SiO_5.

В гранулитовых комплексах следы прогрессивного этапа метаморфизма сохраняются очень редко [37, 64] и проявлены исключительно в виде реакционных структур. Характерен регрессивный этап со всеми свойственными ему элементами химизма минералов. Очевидно, что в период пика метаморфизма произошла полная гомогенизация гранатов, биотитов, кордиеритов, пироксенов и амфиболов. Это, как правило, соответствует параметрам 800–900°C и 8–10 кбар, при которых скорости диффузии на 2–3 порядка выше, чем в среднетемпературных породах, развитых в складчатых областях. Характерными чертами регионального метаморфизма гранулитов являются хорошая сохранность парагенезисов вплоть до самых низких P–T параметров, а также ограниченная распространенность в них полиморфизма Al_2SiO_5. Кианит никогда не встречается, а *Sil* в редких случаях сменяется *And*. P–T тренды однонаправлены (см. рис. 12) и соответствуют геотермическому градиенту докембрия [28]. Предварительные расчеты коэффициентов диффузии Fe и Mg в гранатах, выполненные В.Ю. Герасимовым на основе оригинальных экспериментальных данных в приложении к диффузионным профилям через зерна *Gr* и *Cor* из гранулитов Ханкайского и Алданского массивов, показали, что регрессивная стадия регионального метаморфизма осуществлялась в течение ~800 тыс. лет. Это значит, что воздымание и остывание этих массивов происходило со средней скоростью 3 см/год. Однако отдельные блоки архея в протерозойских складчатых сооружениях могут выдвигаться со значительно более высокими скоростями. Для сравнения следует отметить, что современная скорость воздымания Тянь-Шаня и Памира составляет около 8 см/год, а Скандинавии – около 5 см/год.

Таким образом, термодинамический режим метаморфизма оказывается тесно взаимосвязанным с геодинамическим. Эволюция метаморфизма хорошо отражена в минеральных равновесиях разных этапов и может быть расшифрована с помощью метода фазового соответствия.

На основе пироксен-гранатовой геотермобарометрии Л.Я. Арановичем и Н.А. Косяковой выведены P–T тренды формирования ультраосновных пород, включенных в виде ксенолитов в кимберлитовые трубки Якутии и Южной Африки [5, 21]. Их расчеты подтвердили известную закономерность – повышенный термический режим формирования катаклизированных ксенолитов по сравнению с грубозернистыми, параметры минеральных равновесий в которых соответствуют континентальной геотерме (рис. 13). Авторы связывают такой режим с термальным возбуждением мантии при образовании протокимберлитового очага: его кристаллизация сопровождается последовательным накоплением флюидов в остаточном расплаве–растворе, соответствующем по составу кимберлитовой магме. Гравитационная неустойчивость такой магмы приводит к прорыву раскристаллизованной оболочки очага и быстрому подъему ее к поверхности. Высокие скорости перемещения кимберлитовой магмы в литосфере были оценены на основе специальных экспериментов [34, 63].

ЛИТЕРАТУРА

1. *Авченко О.В., Тарарин И.А., Чубаров В.М.* О зональности гранатов из метапелитовых пород станового комплекса и Срединного хребта Камчатки // Изв. вузов. Геология и разведка. 1978. № 10. С. 84–90.
2. *Аранович Л.Я.* Некоторые методические вопросы исследования равновесий минералов переменного состава // Современная техника и методы экспериментальной минералогии: Тез. докл. Черноголовка: ОИХФ АН СССР, 1983. С. 5.
3. *Аранович Л.Я.* Биотит-гранатовые равновесия в метапелитах. I. Термодинамика твердых растворов и минальных реакций // Очерки физико-химической петрологии. М., 1983. Вып. 11. С. 121–136.
4. *Аранович Л.Я.* Биотит-гранатовые равновесия в метапелитах. II. Оценка T, P и f_{H_2O} // Очерки физико-химической петрологии. М.: Наука, 1984. Вып. 12. С. 92–103.
5. *Аранович Л.Я., Косякова Н.А.* Гранат-шпинелевый геотермометр для глубинных пород // Докл. АН СССР. 1980. **254**, № 4. С. 978–981.
6. *Аранович Л.Я., Косякова Н.А.* Термодинамика взаимных твердых растворов // V Всесоюз. симпоз. по пробл. изоморфизма: Тез. докл. Черноголовка: ОИХФ АН СССР, 1981. С. 43.
7. *Аранович Л.Я., Косякова Н.А.* Равновесия глиноземистого ортопироксена: экспериментальные данные и термодинамика твердых растворов // 27-й Междунар. геол. конгр.: Тез. докл. М., 1983. Т. 5. С. 7–8.
8. *Аранович Л.Я., Косякова Н.А.* Экспериментальное изучение равновесия кордиерит + ортопироксен + кварц в системе $MgO–FeO–Al_2O_3–SiO_2$ // Докл. АН СССР. 1984. **274**, № 2. С. 399–401.
9. *Аранович Л.Я., Подлесский К.К.* Гранат-плагиоклазовый геобарометр // Докл. АН СССР. 1980. **251**, № 5. С. 1216–1219.
10. *Аранович Л.Я., Подлесский К.К.* Экспериментальное изучение равновесия гранат + силлиманит + + кварц = кордиерит // Докл. АН СССР. 1981. **259**, № 6. С. 1440–1443.
11. *Аранович Л.Я., Подлесский К.К.* Барометрия кордиерит-гранатовых минеральных равновесий V Всесоюз. симпоз. по пробл. изоморфизма: Тез. докл. Черноголовка: ОИХФ АН СССР. 1981. С. 58.
12. *Аранович Л.Я., Подлесский К.К.* Равновесие гранат + силлиманит + кварц = кордиерит. I. Эксперимент и расчеты // Минерал. журн. 1982. № 1. С. 20–32.
13. *Аранович Л.Я., Подлесский К.К.* Равновесие гранат + силлиманит + кварц = кордиерит. II. Термобарометрия природных ассоциаций // Минерал. журн. 1982. № 2. С. 14–20.
14. *Аранович Л.Я., Косякова Н.А., Ван К.В.* Экспериментальное изучение равновесия кордиерит + + ортопироксен + кварц в системе $MgO–Al_2O_3–SiO_2$ // Докл. АН СССР. 1983. **269**, № 3. С. 1174–1177.
15. *Аранович Л.Я., Подлесский К.К., Щепочкина Н.И.* Экспериментальное определение растворимости CO_2 в кордиерите // Докл. АН СССР. 1981. **261**, № 3. С. 728–730.
16. *Аранович Л.Я., Белоножко А.Б., Косякова Н.А., Копылов П.Н.* Термодинамические параметры твердых растворов: расчет по фазовым диаграммам на основе обобщенного МНК // Геохимия. 1985. № 7. С. 1052–1055.
17. *Бердников Н.В., Карсаков Л.П.* Некоторые проблемы интерпретации криометрии метаморфических включений // Тихоокеан. геология. 1983. № 4. С. 69–78.
18. *Коржинский Д.С.* Физико-химические основы анализа парагенезисов минералов. М.: Изд-во АН СССР, 1957. 190 с.
19. *Кориковский С.П., Кислякова Н.Г.* Реакционные структуры и фазовые равновесия в гиперстен-силлиманитовых кристаллосланцах сутамского комплекса Алданского щита // Метасоматиты и оруденение. М.: Наука, 1975. С. 314–341.
20. *Кориковский С.П., Перчук Л.Л.* Закономерности изменения PT-параметров регионального метаморфизма на основе микрозондовых исследований минералов // Изв. АН СССР. Сер. геол. 1983. № 5. С. 76–90.
21. *Косякова Н.А.* Фазовое соответствие в системах с ортопироксеном (эксперимент, термодинамика, приложение) : Автореф. дис. ... канд. геол.-минерал. наук. М.: ГЕОХИ, 1985. 18 с.
22. *Лаврентьева И.В.* О регрессивном этапе метаморфизма пород Ханкайского массива (Приморье)// Минерал. журн. 1983. № 3. С. 65–76.
23. *Лаврентьева И.В., Перчук Л.Л.* Кордиерит-гранатовый термометр // Докл. АН СССР. 1981. **259**, № 3. С. 697–700.
24. *Лаврентьева И.В., Перчук Л.Л.* Фазовое соответствие в системе биотит–гранат: Экспериментальные данные // Докл. АН СССР. 1981. **260**, № 3. С. 731–734.
25. *Мишкин М.А.* Петрология докембрийских метаморфических комплексов Ханкайского массива Приморья. М.: Наука, 1969. 182 с.
26. *Перчук Л.Л.* Эффект кислотно-основного взаимодействия компонентов в системе эгирин–геденбергит–диопсид // Докл. АН СССР. 1962. **147**, № 6. С. 1241–1245.
27. *Перчук Л.Л.* Равновесия породообразующих минералов. М.: Наука, 1970. 300 с.
28. *Перчук Л.Л.* Термодинамический режим глубинного петрогенеза. М.: Наука, 1973. 320 с.

29. *Перчук Л.Л.* Кристаллохимические проблемы в теории фазового соответствия // Геохимия. 1981. № 1. С. 23–38.
30. *Перчук Л.Л.* Термодинамический аспект полиметаморфизма // Метаморфическая зональность и полиметаморфические комплексы. М.: Наука, 1983. С. 134–140.
31. *Перчук Л.Л.* Методы термометрии и барометрии в геологии // Природа. 1983. № 7. С. 88–97.
32. *Перчук Л.Л., Аранович Л.Я.* Усовершенствование биотит-гранатового геотермометра: Коррекция на содержание фтора в биотите // Докл. АН СССР. 1984. 277, № 2. С. 471–475.
33. *Перчук Л.Л., Рябчиков И.Д.* Фазовое соответствие в минеральных системах. М.: Недра, 1976. 285 с.
34. *Перчук Л.Л., Рябчиков И.Д.* Экспериментальное изучение механизма и скорости взаимодействия кимберлитовой жидкости с включениями. I: Поиск ликвидуса и реакции при давлении 12,5 кбар // Очерки физико-химической петрологии. М.: Наука. 1984. Вып. 12. С. 5–14.
35. *Перчук Л.Л., Подлесский К.К., Аранович Л.Я.* Расчет термодинамических свойств природных минералов на основе принципа фазового соответствия // Минерал. журн. 1980. 2, № 3. С. 3–16.
36. *Перчук Л.Л., Лаврентьева И.В., Котельников Р.А., Петрик И.* Сравнительная характеристика термодинамических режимов метаморфизма пород Главного Кавказского хребта и Западных Карпат. – Geol. Zb. Geol. Carpath. 1984. 35, N 1. P. 105–155.
37. *Перчук Л.Л., Лаврентьева И.В., Подлесский К.К., Аранович Л.Я.* Биотит-гранат-кордиеритовые равновесия и эволюция метаморфизма. М.: Наука, 1983. 197 с.
38. *Перчук Л.Л., Мишкин М.А., Котельников А.Р.* и др. Термодинамические условия метаморфизма пород Ханкайского массива // Очерки физико-химической петрологии. М.: Наука, 1980. Вып. 9. С. 134–170.
39. *Подлесский К.К., Аранович Л.Я.* Экспериментальное исследование кордиерит-гранатовых равновесий и барометрия высокоглиноземистых гранулитов // XXVII сес. МГК: Тез. докл. М., Наука, 1984. Т. 4. С. 425–426.
40. *Суворова В.А.* Влияние температуры на распределение изотопов кислорода между природными гранатами и биотитами // Геохимия. 1985. № 4. С. 494–497.
41. *Суворова В.А., Перчук Л.Л.* Температурная зависимость коэффициента распределения изотопа кислорода O^{18} между гранатом и биотитом // Докл. АН СССР. 1982. 269, № 2. С. 460–463.
42. *Федькин В.В.* Метаморфизм пород боршитской серии (Северный Памир) // Региональный метаморфизм и метаморфогенное рудообразование. Винница, 1982. С. 206–207.
43. *Федькин В.В.* Неравновесные минеральные ассоциации как показатель метаморфической эволюции алюмосиликатных комплексов // Геология метаморфических комплексов. Свердловск: СГИ, 1982. С. 63–71.
44. *Федькин В.В.* Эволюция метаморфизма древнейших толщ Северного Памира // Докл. АН СССР. 1983. 268, № 1. С. 175–180.
45. *Федькин В.В., Яковлева Л.Ю.* К вопросу об использовании силиката глинозема в петрологических исследованиях // Очерки физико-химической петрологии. М.: Наука, 1983. Вып. 11. С. 137–142.
46. *Федькин В.В., Гиршс А.М., Яковлева Л.Ю.* Термодинамические условия образования древнейших метаморфических толщ Северного Памира // Очерки физико-химической петрологии. М.: Наука, 1983. Вып. 11. С. 172–214.
47. *Brown M., Earle M.M.* Cordierite-bearing schists and gneisses from Timor, eastern Indonesia: *P–T* conditions of metamorphism and tectonic implications // J. Metamorph. Geol. 1983. 1, N 2. P. 183–203.
48. *Cressey G., Schmid R., Wood B.J.* Thermodynamic properties of almandine-grossular garnet solid solution // Contribs. Mineral. and Petrol. 1978. 67, N 4. P. 397–404.
49. *Ernst W.G.* Metamorphic zonations on presumably subducted lithospheric plates from Japan, California and the Alps // Ibid. 1971. 34, N 1. P. 43–59.
50. *Ernst W.G.* Tectonic and prograde versus retrograde *P–T* trajectories of high-pressure metamorphic belts // Rend. Soc. Ital. miner. e petrol. 1977. 33, N 1. P. 191–220.
51. *Fedkin V.V.* Evolution of metamorphism and chemical heterogeneity of minerals // 13th Gen. Meet. IMA. Abstr. Pap. Sofia, 1982. P. 272.
52. *Goldsmith J.R.* The melting and breakdown reactions of anorthite at high pressures and temperatures // Ibid. 1980. 65, N 3/4. P. 272–284.
53. *Ishizuka H., Imaizumi M., Gouchi N., Banno S.* The Kamuikotan zone in Hokkaido, Japan: tectonic mixing of high-pressure and low-pressure metamorphic rocks // J. Metamorph. Geol. 1983. 1, N 3. P. 263–275.
54. *Hietanen A.* Kyanite, andalusite and sillimanite in the schist in Boehls Butte Quadrangle, Idaho // Amer. Miner. 1956. 41, N 1/2. P. 1–27.
55. *Munoz J.L., Luddington S.D.* Fluorine-hydroxyl exchange in biotite // Amer. J. Sci. 1974. 274, N 4. P. 396–413.
56. *Newton R.C., Haselton H.T.* Thermodynamics of the garnet-plagioclase-Al_2SiO_5-quartz geobarometer // Thermodynamics of Minerals and Melts / Ed. R.C. Newton, A. Navrotsky, B.J. Wood. N.Y.: Springer, 1981. P. 131–147.

57. *Newton R.C., Charlu T.V., Kleppa O.J.* Thermochemistry of the high structural state plagioclases // Geochim. et cosmochim. acta. 1980. **44**, N 7. P. 933–941.
58. *Perchuk L.L.* The problems of metamorphic evolution of the shields and fold-belts // 27th IGC. abstr. 1984. 4. P. 416–417.
59. *Perchuk L.L.* Metamorphic evolution of shields and fold-belts // Geol. Zb.-Geol. Carpath. 1985. **36**, N 2. P. 179–189.
60. *Perchuk L.L., Aranovich L.Ya.* The thermodynamic regime of metamorphism in the ancient Subduction zones // Contribs Mineral. and Petrol. 1980. **75**. P. 407–414.
61. *Perchuk L.L., Lavrent'eva I.V.* Experimental investigation of exchange equilibria in the system cordierite–garnet–biotite // Advances in Physical Geochemistry. N.Y.: Springer, 1983. N 3. P. 199–239.
62. *Perchuk L.L., Podlesskii K.K., Aranovich L.Ya.* Calculation of thermodynamic properties of end-member minerals from natural parageneses // Thermodynamics of Minerals and Melts. N.Y.: Springer, 1981. P. 111–129.
63. *Perchuk L.L., Ryabchikov I.D., Kushiro I.* Experimental modeling of some hydrothermal reactions in kimberlitic magma at 12,5 kbar // Proc. First Intern. Symp. Hydrotherm. Reactions // Ed. Sh. Somiya. Tokyo, 1983. P. 258–280.
64. *Perhuk L.L., Aranovich L.Ya., Kitsul V.I.* et al. Precambrian granulites of the Aldan shield, Eastern Siberia, USSR // J. Metamorph. Geol. 1985. N 3. P. 265–310.
65. *Perckins D.III, Holland T.J.B., Newton R.C.* The Al_2O_3 contents of enstatite in equilibrium with garnet in the system $MgO–Al_2O_3–SiO_2$ at 15–40 kbar and 900–1600°C // Contribs Mineral. and Petrol. 1981. **78**, P. 99–109.
66. *Schmid R., Cressey G., Wood B.J.* Experimental determination of univariant equilibria using divariant solid-solution assemblages // Amer. Miner. 1978. **63**. P. 511–515.
67. *Schreyer W., Yoder H.S.* The system Mg cordierite–H_2O and related rocks // Neues Jb. Mineral. Abh. 1964. **101**, N 3. P. 271–342.

УДК 550.4:549.1:552.11

Л.П. Плюснина

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ РАВНОВЕСИЙ МЕТАБАЗИТОВ, ГЕОТЕРМОБАРОМЕТРИЯ

В настоящее время наблюдается значительный прогресс в области геотермобарометрии метапелитов, для которых существует большое число теоретических и экспериментально изученных геотермометров, геобарометров, минеральных равновесий. Для метабазитов, необычайно широко распространенных в современной континентальной и океанической коре, пока отсутствуют строгие количественные данные о полях устойчивости минералов и их составе в зависимости от температуры и давления. В связи с этим мы поставили задачу исследования $P–T$ параметров граничных реакций минеральных фаций метабазитов: актинолит-роговообманкового перехода, олигоклазовой и клинопироксеновой изоград, влияния флюидного режима на $P–T$ границы фаций метаморфизма базитов, а также экспериментальной калибровки амфибол-плакиоклазового геотермобарометра и амфибол-клинопироксенового геотермометра.

Классическими работами А. Купера, Е. Венка и Д. Лерда ранее было показано, что ассоциации, переходные от зеленых сланцев к амфиболитам, включают[1] *Ep, Chl, Act, Pl, Hb, Ca, Q* и иногда слюду. Этот переход может быть записан в виде моновариантной реакции в системе $Na_2O–CaO–Al_2O_3–(Fe, Mg)O–SiO_2–H_2O–CO_2$:

$$Hb + Ep + H_2O + CO_2 = Pl + Chl + Ca + Q. \quad (1)$$

Сложный многокомпонентный состав природных роговых обманок не позволяет использовать их для корректного экспериментального изучения моновариантных равновесий, поэтому для решения поставленных задач было необходимо синтезировать амфи-

[1] Приняты следующие условные сокращения: *Ab* – альбит; *Act* – актинолит; *Am* – амфибол; *An* – анортит; *Gr* – гранат; *Ep* – эпидот; *Ca* – карбонаты; *Cp* – клинопироксен; *Kaol* – каолинит; *Q* – кварц; *Prg* – паргасит; *Pl* – плагиоклаз; *Hb* – роговая обманка; *Hy* – гиперстен; *Tr* – тремолит; *Chl* – хлорит; *Zo* – циозит; *Cherm* – чермакит.

болы чермакит-тремолитовой и тремолит-паргаситовой серий твердых растворов. Амфиболы данного состава получены из стехиометрической смеси окислов в газовых сосудах высокого давления при 5 кбар и 800–850°С. Синтезирован полный непрерывный ряд *Tr–Prg* твердого раствора и ограниченный $Tr–Cherm–Tr_{100}–Tr_{40}Cherm_{60}$. Впервые были определены параметры элементарной ячейки для конечных и промежуточных членов данных твердых растворов: *a, b, c, β, V*, Å^3; получена нелинейная зависимость их от состава, что свидетельствует о явной неидеальности этих твердых растворов [15]. Установлено уменьшение объема элементарной ячейки с увеличением содержания Al в амфиболах, что соответствует природным наблюдениям: с увеличением степени метаморфизма наблюдается рост глиноземистости Ca-амфиболов.

Синтезированные роговые обманки тремолит-паргаситового твердого раствора были использованы впоследствии для экспериментального исследования равновесия (1). Положение кривой равновесия показано на диаграмме рис. 1 при постоянном содержании CO_2 во флюиде ($X_{CO_2} = 0{,}1$) [5, 9, 21]. Равновесные составы амфиболов и плагиоклаза вдоль кривой определены с помощью микрозондового анализа и подхода к равновесию с двух сторон. В результате получены три изобары реакции смещенного равновесия; функциональная зависимость глиноземистости роговых обманок (*y* – форм. ед. *Al* в *Hb*) от температуры рассчитана на ЭВМ методом наименьших квадратов для 2, 4 и 6 кбар:

$y = -0{,}00017\,T^2 + 0{,}223T - 61{,}119$ (2 кбар);

$y = -0{,}00022\,T^2 + 0{,}812T - 91{,}83$ (4 кбар);

$y = -0{,}00077\,T^2 + 0{,}964T - 283{,}97$ (6 кбар).

Состав плагиоклаза находится в прямой зависимости от температуры, положение олигоклазовой изограды (An_{20}) не зависит от давления и зафиксировано при температуре 490–500°С.

Нижняя граница амфиболитовой фации устанавливается по первому появлению роговой обманки (с содержанием Al = 0,5 форм. ед) при следующих параметрах: $T = 430 \pm 10$°С, $P_{фл} = 2$ кбар, $T = 490 \pm 10$°С, $P_{фл} = 4$ кбар, $T = 530 \pm 10$°С, $P_{фл} = 6$ кбар. В температурном интервале 440–500°С при давлении 2–4 кбар вдоль линии моновариантного равновесия происходит постепенный переход от актинолита к роговой обманке. Это свидетельствует об отсутствии разрыва смесимости в актинолит-роговообманковой серии твердых растворов в условиях непрерывного увеличения температуры и давления при прогрессивном метаморфизме. В условиях регрессивного метаморфизма разрыв составов между сосуществующими, вернее, между ассоциирующими амфиболами определяется перепадом температуры и (или) давления. Таким образом, составы ассоциирующих амфиболов с использованием полученных экспериментально зависимостей могут служить показателем эволюции *P–T* условий метаморфизма. Этой цели служит экспериментальный амфибол-плагиоклазовый геотермобарометр [20].

Установленные экспериментально зависимости глиноземистости Ca-амфиболов от давления и температуры и основности плагиоклаза от температуры использованы для построения диаграммы, изобары которой проведены по изменению состава Ca-амфиболов (содержание Al в форм. ед.), а изотермы – по основности плагиоклаза (*An*, мол.%) (рис. 2). На этой диаграмме глиноземистость амфибола, зависящая как от *T*, так и от *P*, ограничена по температуре составом сосуществующего плагиоклаза и фиксирует величину равновесного давления. Нанесение составов сосуществующих плагиоклазов и амфиболов позволяет получить конкретные значения *T* и *P* образования данного парагенезиса. Возможность использования этой диаграммы для анализа *P–T* условий метаморфизма в сложных полизональных комплексах была продемонстрирована на примере мафических сланцев Вермонта, в которых, по данным Д. Лерда [19], выделены зоны низкого (I), среднего (II) и высокого (III) давлений. Внутри каждой зоны развита своя прогрессивная температурная зональность метаморфизма. Нанесение составов сосуществующих *Hb* и *Pl* на сетку *Hb – Pl* геотермобарометра отражает закономерную смену *P–T*

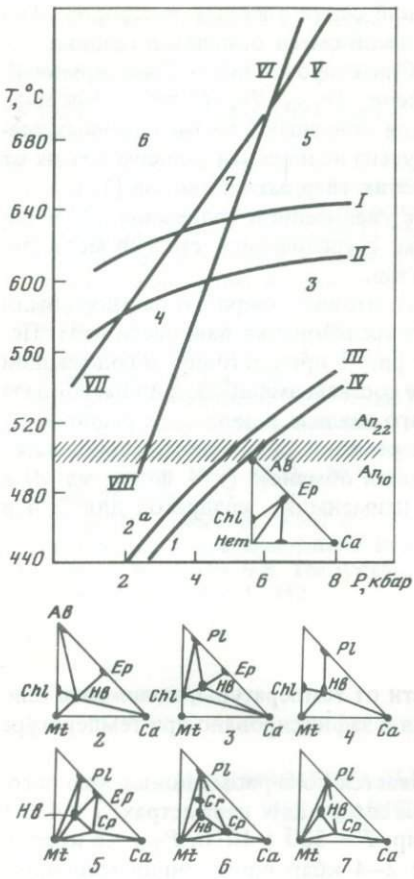


Рис. 1

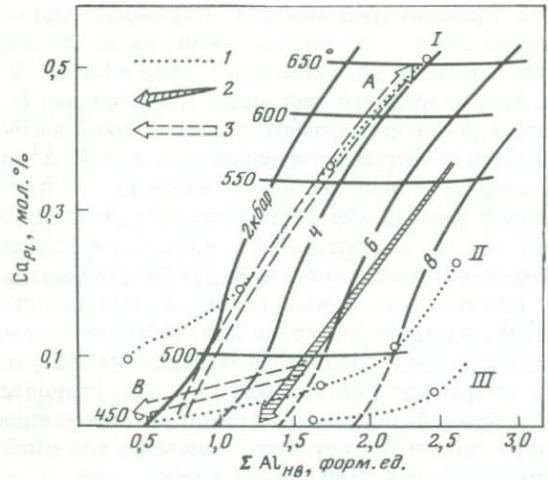


Рис. 2

Рис. 1. Минеральные фации метабазитов амфиболитов в координатах $P_{фл}$–T и их парагенетические диаграммы, соответствующие участкам *1*–*7*

Граничные реакции: *I* – $Cp + Pl \rightleftharpoons Zo + Hb + Ca + Q$ (Mg-система); *II* – $Cp + Pl \rightleftharpoons Ep + Hb + Ca + Q$ (железистость системы, f = 30 мол.%); *III* – $Hb + Zo \rightleftharpoons Pl + Chl + Ca + Q$ (Mg-система); *IV* – $Hb + Ep \rightleftharpoons Pl + Chl + Ca + Q$ (f=30 мол.%); *V* – $Gr \rightleftharpoons Zo + Ca + Q$; *VI* – $Gr + Pl \rightleftharpoons Zo + Q$; *VII* – $Gr \rightleftharpoons Pl + Ca + Q$; *VIII* – $Pl + Ca \rightleftharpoons Zo + Q$; штриховкой показано положение олигоклазовой изограды

Рис. 2. Экспериментальный *Pl-Hb* геотермобарометр

1 – зональность мафических сланцев Вермонта, *I–III* – зоны низкого, среднего и высокого давления; *2* – тренд регрессивного метаморфизма Патомского нагорья; *3* – тренды прогрессивного (*A*) и регрессивного (*B*) метаморфизма амфиболитов Печенгской серии

условий метаморфизма и позволяет получить количественную оценку температуры и давления для различных ступеней метаморфизма, которая находится в хорошем соответствии с качественной характеристикой режима метаморфизма, полученной Дж. Лердом с помощью детального анализа парагенезисов перемежающихся метапелитов и метабазитов. Таким образом, приведенная сетка изобар и изотерм для *Hb-Pl* ассоциаций дает возможность проводить более надежную корреляцию метаморфических зон в метапелитах и смежных с ними метабазитах.

Состав сосуществующих роговых обманок и плагиоклазов из амфиболитов Патомского нагорья позволил получить четкий тренд регрессивного метаморфизма (см. рис. 2, *IV*).

Весьма успешным оказалось использование *Hb-Pl* геотермобарометра при изучении амфиболитов из печенгской серии вулканогенно-осадочных пород среднепротерозойского возраста по данным сверхглубокого бурения (скв. СГ-3) [1]. Здесь расчленение пород печенгской серии на метаморфические фации и субфации впервые было проведено по минеральным ассоциациям метабазитов. Нанесение на диаграмму составов сосуществующих Са-амфиболов и плагиоклазов четко обозначило два тренда метаморфической зональности: А – прогрессивного, В – регрессивного метаморфизма. Первый тренд (А)

характеризуется значительным возрастанием температуры от 450 до 630°С при небольшом увеличении давления от 2 до 4 кбар в условиях перехода от зеленосланцевой фации и эпидотовых амфиболитов к амфиболитовой фации. Составы минералов метапелитов с использованием двухминеральных геотермометров Л.Л. Перчука [4] показали колебания температур в пределах 560–610°С при 3–4 кбар общего давления. Второй тренд (В) отражает падение температуры от 500°С до *P–T* условий фации зеленых сланцев и пренит-пумпеллиитовой фации с параллельным понижением давления (см. рис. 2). Для этого этапа метаморфизма характерно широкое развитие неравновесных ассоциаций с присутствием реликтовых роговых обманок первого этапа.

Далее с помощью *Hb-Pl* геотермобарометра были проанализированы условия образования сосуществующих амфиболов и плагиоклазов из амфиболитов полизонального уфалейского метаморфического комплекса. По составу сосуществующих амфиболов и плагиоклазов установлены четыре типа горных пород, отличающиеся по *P–T* условиям образования данных парагенезисов [3]. Олигоклазовые амфиболиты, развитые в сланцевом обрамлении послеордовикского возраста, образованы при 500–530°С и давлении порядка 6–8 кбар и соответствуют условиям амфиболитовой фации. Андезиновые амфиболиты, развитые на контакте с гранитоидными телами, возникли в условиях максимальной температуры (650°С) и низкого давления (~ 3 кбар). Альбитовые амфиболиты, развитые в восточном крыле сланцевого обрамления вблизи контакта с зелеными сланцами зоны Главного Уральского разлома, отличаются парагенезисом высокоглиноземистой роговой обманки с альбитом, что определяет условия высокого давления (~ 8–9 кбар) и относительно низких температур (~ 460–500°С). Наконец, амфиболиты с актинолитом и роговой обманкой переменной глиноземистости в ассоциации с альбитом сформировались в ходе последевонского этапа регрессивного метаморфизма при низком давлении (⩽ 2 кбар) и температурах < 450°С. Использование *Hb-Pl* геотермобарометра позволило классифицировать амфиболиты уфалейского комплекса по *P–T* условиям их образования и по отношению их к различным этапам метаморфизма.

Метабазиты современного океанического дна также являются чуткими индикаторами геодинамического режима океанической земной коры. Поэтому было интересно выполнить сравнительный анализ условий образования метаморфических пород, относящихся к различным геоструктурным областям Мирового океана. В связи с этим изучены условия формирования метабазитов из переходной зоны континент – океан активного типа и из зоны пересечения системы трансформных разломов с Восточно-Тихоокеанским поднятием [12, 14]. В мафических сланцах разлома Хейзен различаются три группы пород: I – зеленые сланцы, сложенные глиноземистым актинолитом (Al до 0,77 форм. ед.), эпидотом и альбитом (An_6); II – эпидотовые амфиболиты с роговой обманкой (Al ~ 1,07 форм. ед.) и плагиоклазом (An_{22-24}); III – эпидотовые амфиболиты с более глиноземистой роговой обманкой (Al ≈ 1,17–1,33 форм. ед) и основным олигоклазом (An_{29}). Приложение *Hb-Pl* геотермобарометра к данным сланцам позволило получить тренд прогрессивной температурной зональности от 460 до 540 ± 10°С в условиях стабильного низкого давления, равного 2 кбар. Присутствие реликтового анортита (An_{94-97}) во всех трех зонах свидетельствует о вялой кинетике реакции деанортизации, что наряду с высокой кальциевостью амфиболов (Ca/(Ca + Na) = 0,88–0,92) служит признаком необычайно низкого химического потенциала Na во флюиде.

Резко отличаются от них по условиям образования цоизитовые амфиболиты из подошвы океанического склона глубоководного Марианского желоба. Для них характерен выдержанный однородный состав как высокоглиноземистой роговой обманки (Al ≈ 2,27–2,33 форм. ед.; Ca/(Ca + Na) = 0,77), так и плагиоклаза (An_{17-21}). Судя по нашим данным, эта парагенетическая ассоциация образована при 520 ± 10°С и давлении 7,2 ± 1 кбар. Выдержанность составов сосуществующих плагиоклаза и роговой обманки отражает более полное метаморфическое преобразование базитов Марианского глубоководного желоба и сближает их с продуктами регионального метаморфизма,

характерного для активных зон перехода континент–океан. Заметим, что количественные оценки условий образования метабазитов океанического дна впервые выполнены в мировой геологической практике.

В заключение следует также упомянуть определения Р. Аркаи [16] условий образования амфиболитов из кристаллического фундамента неогеновой депрессии бассейна Сомоги-Драва (Венгрия), где *P–T* определения по данному *Hb-Pl* геотермобарометру для амфиболитов показали хорошее соответствие с *P–T* значениями, полученными для смежных метапелитов по плагиоклаз-биотит-гранат-мусковитовому термобарометру Е.Д. Гента и М.З. Стаута [18].

Диапазон действия *Hb-Pl* геотермобарометра ограничен амфибол-плагиоклаз-(цоизит)-эпидотовым парагенезисом. Появление клинопироксена с ростом температуры вносит свои коррективы в отмеченные зависимости составов *Hb* и *Pl* от *P–T*-условий образования. Поэтому далее нами было определено положение клинопироксеновой изограды на *P–T* диаграмме и изучена зависимость Fe-Mg обменной реакции между клинопироксенами и амфиболами от температуры. В системе Na_2O–CaO–(Mg, Fe)O–Al_2O_3–SiO_2–H_2O–CO_2, моделирующей метабазиты, образование клинопироксена в ассоциации с плагиоклазом происходит согласно реакции $Cp + Pl + H_2O + CO_2 \rightleftharpoons Hb + Zo + Ca + Q$, которая является граничной между эпидотовыми и пироксеновыми амфиболитами и представляет тем самым клинопироксеновую изограду. Указанное равновесие изучено экспериментально методом синтеза из низкотемпературной минеральной ассоциации: *Chl, Ab, Zo, Ca, Hb, Q* – с последующим контролем отдельных точек методом моновариантной ассоциации [7]. Положение равновесной кривой показано на диаграмме $P_{фл}$–*T* (см. рис. 1) для двух составов системы: магнезиального ($f = 0$) и с железистостью 30 мол.% ($X_{CO_2} = 0{,}1$). Анализ составов *Cp* показал плавное увеличение содержания в нем жадеитового компонента от 0,12 ($P_{фл}$ = 2 кбар, T =605°С) до 0,27 ($P_{фл}$ = 6 кбар, T = 635°С). В результате в клинопироксенах с увеличением *T* и *P* уменьшается содержание Ca от 0,98 до 0,79 форм. ед.; SiO_2 от 2 до 1,85 форм. ед. и увеличивается количество Na_2O от 0,01 до 0,07 форм. ед. Граница эпидотовых и пироксеновых амфиболитов при $X_{CO_2} = 0{,}1$ – значении, весьма реальном для флюидного режима амфиболитовой фации, – определена температурой 568 ± 10°С ($P_{фл}$ = 2 кбар) и 605 ± ± 10°С ($P_{фл}$ = 6 кбар) для буфера *NNO* и f = 30 мол.%. Установлено, что нижняя температурная граница появления клинопироксена значительно зависит от парциального давления воды и валового состава системы не только в отношении ее железистости, но и относительного содержания CaO, MgO и Al_2O_3 в исходных породах [1].

Клинопироксен-амфиболовая ассоциация широко развита в метабазитах амфиболитовой фации. Зависимость распределения Fe и Mg между клинопироксенами и амфиболами от температуры их образования позволяет использовать эту пару минералов в качестве геотермометра [4]. Для более корректной экспериментальной калибровки этого геотермометра и исключения влияния примесей других компонентов был осуществлен синтез ассоциирующих клинопироксенов и амфиболов со строго регламентированным составом по всем компонентам за исключением Fe и Mg. Для этого был использован метод синтеза из полиминеральной ассоциации (хлорит+альбит+кальцит+цоизит+кварц± ±магнетит) с заданной фигуративной точкой состава в широком интервале температуры (550–800°С) и давления (2–8 кбар). При этом установлена сложная динамика кристаллизации амфиболов и клинопироксенов: топотаксическая перестройка слоистых силикатов в смешанно-слойные формы с последующим преобразованием этих неупорядоченных структур в амфиболы и затем клинопироксены [10, 11]. С помощью локального микроанализа устанавливается мозаичный характер кристаллизации пироксенов и амфиболов – сопряженность их составов в широком диапазоне магнезиальности. В ходе кристаллизации составы *Cp* и *Hb* сдвигаются в более магнезиальную область в соответствии с известным правилом ступеней Оствальда, согласно которому метастабильные формы переходят в стабильные через промежуточные ступени метастабильных форм. Однако на каждом этапе мозаичного равновесия отношение компонентов кристаллизующейся пары должно быть энергетически выгодно для данных *P–T* усло-

вий, т.е. соответствовать константе равновесного распределения. Гистограммы продуктов опытов подтверждают мозаичный характер локального равновесия [11, 13]. Использование графического метода построения гистограмм дает возможность осуществить корреляцию сопряженных составов пироксенов и амфиболов, отвечающих одной и той же ступени локального равновесия. Предложенный способ может быть успешно применен и к анализу зональных сосуществующих природных метаморфических минералов. Составы сосуществующих *Cp* и *Hb*, установленные при различных температурах синтеза, были использованы для экспериментальной калибровки *Cp-Hb* геотермометра. Распределение Mg между *Cp* и *Hb* изучено на изотермах 550, 600, 650, 700 и 800°С при давлении 2, 4 и 6 кбар. Результаты представлены на диаграмме фазового соответствия (рис. 3). Характерно, что вдоль изотерм величина $K_D^{Mg} = X_{Mg}^{Cp}(1 - X_{Mg}^{Am})/(1 - X_{Mg}^{Cp})X_{Mg}^{Am}$ меняется в определенных пределах в зависимости от состава, что свидетельствует о неидеальности изученных твердых растворов. Расчет зависимости K_D^{Mg} от T выполнен симплексным методом на БЭСМ-6 по программе, составленной А.Б. Белоножко. Сложная форма изотерм наиболее корректно описывается кубическим уравнением: $X_2^3 + X_2^2 + (1 - a - b) \cdot X_2 = X_1$, где $X_1 = X_{Mg}^{Cp}$, $X_2 = X_{Mg}^{Am}$, $a = a_1 + a_2 T$, $b = b_1 + b_2 T$, $a_1 = -7{,}5387$, $a_2 = 1{,}7950$, $b_1 = 2{,}47583$, $b_2 = -5{,}2789$. При заданных значениях X_1 и X_2

$$T, ^\circ\mathrm{C} = \frac{\left(\frac{X_1}{X_2} - 1\right)/(X_2 - 1) - a_1(X_2 + 1) - b_1}{a_2(X_2 + 1) + b_2}.$$

Средняя величина ошибки, определенной по выражению $\sum_{i=1}^{31}(T_{эксп} - T_{теор})^2 = \pm 11{,}5^\circ$, получена в интервале составов от 30 до 70 мол.% по магнезиальности, в ту и другую сторону от которого величина отклонения экспериментальных значений от расчетных возрастает. Поэтому данный геотермометр рекомендуется использовать для составов *Cp* и *Hb* в указанных пределах.

Наибольший эффект перераспределения Mg с температурой получен в области средних составов, где изотермы расходятся более всего. С ростом температуры спектры равновесных составов *Cp* и *Hb* смещаются в более магнезиальную область, так же как и экстремальные точки на изотермах. В пределах точности определения не устанавливается ощутимого влияния давления (в интервале 2–6 кбар) и фугитивности кислорода на температурную зависимость K_D^{Mg}.

Для проверки возможного влияния содержания других компонентов на величину K_D^{Mg} выполнено статистическое изучение корреляционных зависимостей в составах синтезированных *Cp* и *Hb*. Выборка из 137 определений дала следующие коэффициенты корреляции между Mg/(Mg + Fe) и содержанием Ca, Al и Si в *Cp*: 0,0704, 0,263 и 0,0902 соответственно, между Mg/(Mg + Fe) и содержанием Na, Al и Si в *Hb*: 0,3182, 0,072 и 0,0548 соответственно. Анализ приведенных значений показывает, что некоторое влияние на температурную зависимость K_D^{Mg} могут оказать лишь вариации содержания Al в пироксенах и Na в амфиболах. В связи с этим была проведена обработка результатов опытов по клинопироксен-амфиболовому обменному равновесию и моновариантному равновесию реакции $Cp + Pl + H_2O + CO_2 \rightleftharpoons Hb + Zo + Ca + Q$ для определения зависимости содержания Al в *Cp* от температуры и давления. Получено следующее выражение: $y = -1{,}0738 + 0{,}00018158T + 0{,}076348P - 0{,}000065565PT$, позволяющее для данного значения T (определенного с помощью *Cp-Hb* геотермометра) и содержания Al в *Cp* (y) оценить значение P с точностью ±0,44 кбар. Однако необходимо учитывать также явную зависимость глиноземистости клинопироксенов и от исходного состава породы, поэтому это выражение может быть использовано лишь для пород с содержанием Al, близким к составу системы в условиях опытов (~ 14–18 вес.%).

Приведенные выше экспериментальные данные по амфиболсодержащим равнове-

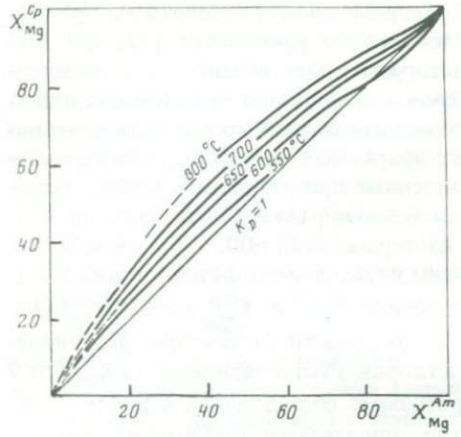


Рис. 3. Амфибол-клинопироксеновый геотермометр (X_{Mg} = Mg/(Mg + Fe), мол. %)

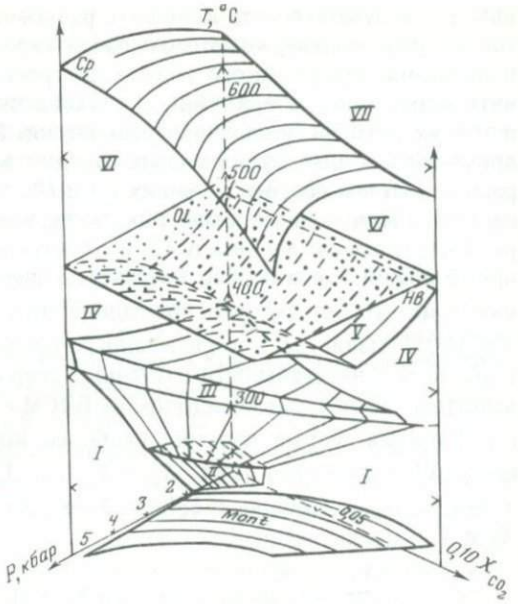


Рис. 4. Сводная $P-T-X_{CO_2}$ блок-диаграмма фаций метаморфизма базитов

Заштрихованы плоскости граничных равновесий; изограды: *Ol* – олигоклазовая, *Hb* – роговообманковая, *Cp* – клинопироксеновая; *Mont* – плоскость реакции *Mont* + H_2O + CO_2 ⇌ *Kaol* + кальцит + *Q*

сиям, показанные в совокупности на сводной $P_{фл}-T$ диаграмме (см. рис. 1), использованы для выделения минеральных фаций амфиболитов в метабазитах. Верхняя граница поля зеленых сланцев (*1*) определяется роговообманковой изоградой при 430°С и давлении 2 кбар. Поля 2*а* и 2*б*, заключенные между олигоклазовой и роговообманковой изоградами в интервале температур 430–500°С и давлений 2–8 кбар, относятся к альбит-эпидотовым амфиболитам и соответствуют фации альбит-эпидотовых амфиболитов (по П. Эскола [17]). Положение олигоклазовой изограды, довольно надежно определяемое в интервале 490–500°С, не зависит от давления, что неоднократно ранее обсуждалось в литературе. Выше по температуре (500–650°С) расположено самое обширное поле олигоклаз-андезиновых амфиболитов (*3, 4*). Реакция карбонатизации цоизита (*Zo* ⇌ *Pl* + *Ca*) ограничивает внутри этого поля область плагиоклазовых амфиболитов без эпидота с более низким давлением – $P_{фл}$ = 2–4 кбар (*4*) и поле эпидотовых амфиболитов (*3*). Учитывая подвижность границы между полями *3* и *4* по величине давления и ее зависимость от многих других факторов, в первую очередь от состава системы и величины отношения $P_{общ}/P_{фл}$, μ_{H_2O}/μ_{CO_2}, а также значительное перекрытие этих двух полей по температуре, можно считать оправданным отнесение полей *3* и *4* к единой низкотемпературной субфации эпидотовых амфиболитов.

Появление в метабазитах клинопироксена в интервале температуры 560 ($P_{фл}$ = = 2 кбар) – 600°С ($P_{фл}$ = 6 кбар) ограничивает поле собственно амфиболитов. Поле развития гранат-пироксеновых (*5*), цоизит-пироксеновых (*6*) и пироксен-плагиоклазовых (*7*) амфиболитов соответствует $P-T$ условиям верхней субфации пироксеновых амфиболитов. Гранат-пироксеновые амфиболиты по минеральному составу приближаются к плагиоклазовым эклогитам и нередко рассматриваются в составе эклогитовых амфиболитов. С увеличением железистости исходных пород ($f \geqslant 30$ мол%) в области повышенного давления ($P \approx 9–10$ кбар) при пересечении кривых равновесий *Hb* + *Zo* ⇌ ⇌ *Pl* + *Chl* + *Ca* + *Q* и *Cp* + *Pl* ⇌ *Zo* + *Hb* + *Ca* + *Q* поле эпидотовых амфиболитов выклинивается, сменяясь полем эклогитовых амфиболитов, для которых характерна более глиноземистая – каринтиновая – роговая обманка. Выделение на приведенной $P_{фл}-T$

диаграмме полей устойчивости различных минеральных фаций амфиболитов позволяет использовать ее для определения эволюции P–T условий метаморфизма конкретного метаморфического комплекса.

На основе изложенных экспериментальных результатов и существующих петрологических данных предложена следующая фациальная схема расчленения амфиболитов в метабазитах, конкретизирующая представления П. Эскола [17].

Фация альбит-эпидотовых амфиболитов (T = 420–500°С, $P_{фл}$ = 3–8 кбар). Эта фация характеризуется развитием критической ассоциации *Ab* + *Ep* + *Hb*. В переходной к зеленосланцевой фации зоне нередко отмечаются актинолит и хлорит. Возможно присутствие граната с низким содержанием гроссулярового компонента. Нижняя граница этой фации определяется роговообманковой изоградой, верхняя – фиксируется по первому появлению олигоклаза.

Амфиболитовая фация (T = 500–750°С, $P_{фл}$ = 2–8 кбар). *Нижняя амфиболитовая субфация* включает поле развития олигоклаз-андезиновых амфиболитов. Критическая ассоциация – $Hb + An_{17-45}$. Характерно отсутствие альбита и актинолита. Гранат и эпидот часто присутствуют, но их наличие не является определяющим. *Верхняя амфиболитовая субфация* (T = 560–750°С, $P_{фл}$ = 2–8 кбар) характеризуется развитием критической ассоциации $Hb + An_{45-50}$, + *Cp*, отмечаются гранат и цоизит (клиноцоизит). Граница с гранулитовой фацией определяется реакцией образования двупироксеновых ассоциаций: $Hy + Cp + Pl \rightleftharpoons Hb + Q$ [6, 9].

Рассмотренные в настоящей статье оригинальные экспериментальные результаты вместе с данными предыдущих исследований и термодинамическими расчетами моновариантных равновесий дают возможность построить на количественной основе общую P–T–X_{CO_2} диаграмму минеральных фаций метаморфизма базитов [2, 9]. На диаграмме (рис. 4) в области перехода от эпигенеза к метаморфизму, соответствующей наиболее низким температурам (200–300°С), давлению до 2 кбар и повышенным значениям мольной доли углекислоты во флюиде ($X_{CO_2} > 0{,}03$), выделено поле серицит-хлорит-карбонатной фации (*I*). Примером развития пород данной фации могут служить кластические породы Айдахо и Западной Монтаны, США, где в толщах мощностью 5–12 км развита ассоциация альбита, хлорита, карбонатов и слюд, температура образования которых, по данным изотопного анализа, не более 200–300°С. Далее на блок-диаграмме в сторону уменьшения $X_{CO_2} \leqslant 0{,}02$ и примерно при той же температуре (200–270°С) заключено поле цеолитовой фации (*II*), которая с повышением температуры и давления сменяется пренит-пумпеллиитовой фацией (*III*); температурный диапазон последней также относительно невелик: 270–350°С, а $P_{общ}$ возрастает до 4,5 кбар, X_{CO_2} – до 0,05. В водном флюиде, практически не содержащем CO_2 и солевых добавок, устойчивость пренит-пумпеллиитовых ассоциаций по давлению возрастает, хотя трудно ожидать существования такого стерильного флюида в природе.

Нижняя граница зеленосланцевой фации (*IV*) при небольшом потенциале CO_2 определяется исчезновением пумпеллиита и развитием эпидот-актинолитовой ассоциации (T =350–430°С, $P_{фл}$ =2–4 кб). В области повышенных значений $X_{CO_2} > 0{,}05$ фация зеленых сланцев граничит с серицит-хлорит-карбонатной по реакции образования эпидота или разложения цоизита на кальцит + монтмориллонит. Верхняя граница зеленосланцевой фации при X_{CO_2} = 0,1 и $P_{фл}$ = 2 кбар определяется актинолит-роговообманковым переходом при температуре 450–430°С. С увеличением $P_{фл}$ значительно расширяется температурный диапазон зеленосланцевой фации (до 520°С при $P_{фл}$ = 6 кбар). Увеличение X_{CO_2} также несколько расширяет объем фации зеленых сланцев по температуре.

Альбит-эпидот-амфиболитовая фация (*V*) ограничена роговообманковой и олигоклазовой изоградами по температуре от 420 до 500°С и давлению 2–8 кбар. В отличие от амфиболитовой она характеризуется сравнительно невысоким (~ 20 град/км) температурным градиентом, что объясняет ее обычное развитие в метаморфических комплексах повышенного и высокого давления. Последнее убеждает в необходимости выделе-

ния в метабазитах фации альбит-эпидотовых амфиболитов как индикатора специфического режима при метаморфизме.

Значительно больший объем по температуре на диаграмме рис. 4 занимает амфиболитовая фация (*VI*). Представленная P–T–X_{CO_2} диграмма наглядно демонстрирует расширение полей устойчивости рассмотренных минеральных ассоциаций метабазитов с увеличением степени метаморфизма. С ее помощью возможно сравнение различных типов метаморфической зональности в метабазитах не только по величине геотермического градиента, но также и по относительной величине X_{CO_2} во флюиде, возрастание которой ведет к исчезновению из разреза отдельных метаморфических зон. Таким образом, исключительное разнообразие типов региональной метаморфической зональности нельзя связывать лишь с различием в соотношении температуры и давления. Эксперименты, выполненные во флюидах $H_2O + CO_2$ и $H_2O + CO_2$ +NaCl [8, 9, 21], показали, кроме того, существенное влияние активности воды и углекислоты на устойчивость рассмотренных ассоциаций метабазитов, включающих Са-алюмосиликаты.

Представленные экспериментальные исследования выполнены в основном для пород толеитового ряда в связи с широким развитием последних как в древних эвгеосинклинальных комплексах, так и в составе современной океанической коры. Развертывание широкого фронта исследовательских работ в океане вновь привлекло внимание петрологов к проблеме инициального метаморфизма базитов. Полученные новые данные об особенностях флюидного режима метаморфизма последних полезны также при анализе весьма актуальной в данный момент проблемы взаимодействия базальт–морская вода. В связи с этим выполнены исследования [2, 8], обобщающие существующие экспериментальные данные в применении к метаморфизму базитов океанической коры. Рассмотрено изменение полей устойчивости типичных минеральных ассоциаций метабазитов от цеолитовой до амфиболитовой фаций включительно при осложнении состава водно-углекислого флюида электролитом на основе NaCl. Установлено, что максимальное влияние 1*M* NaCl оказывает на минеральные ассоциации при $T < 500^{\circ}C$. Наличие NaCl во флюиде существенно расширяет границы зеленосланцевой фации за счет сокращения полей устойчивости ассоциаций цеолитовой и пренит-пумпеллиитовой фации, что хорошо объясняет преобладающее развитие зеленых сланцев среди метабазитов океанической коры и практически не влияет на устойчивость и химизм амфиболитовых ассоциаций. Последнее позволяет рекомендовать существующие геотермобарометры для реконструкции P–T условий формирования метабазитов океанического субстрата [12, 14].

Установленная зависимость химизма рассмотренных твердых растворов от P–T условий их образования позволяет при наличии локальных микрозондовых анализов конкретных природных парагенезисов получать количественную характеристику эволюции термодинамического режима метаморфизма в сложных полизональных комплексах. Наиболее полную информацию об эволюции метаморфических комплексов дают тренды зональности регрессивного этапа благодаря незавершенности его реакций и сохранению в связи с этим многочисленных реликтовых минеральных ассоциаций. По этой причине парагенезисы регрессивного этапа метаморфизма оказываются обычно оптимальными индикаторами особенностей геологической истории по сравнению с продуктами прогрессивных стадий изменения.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Глаголев А.А., Русинов В.Л., Плюснина Л.П., Тронова В.Н.* Минеральные ассоциации и метаморфизм базитов Печенгской серии// Изв. АН СССР. Сер. геол. 1983. № 1. С. 29–46.
2. *Лихойдов Г.Г., Плюснина Л.П.* К вопросу о флюидном режиме метаморфизма базитов океанической коры // Минеральные преобразования пород океанического субстрата. М.: Наука, 1984. С. 135–143.
3. *Лихойдов Г.Г., Плюснина Л.П., Мищенчук Г.А. PT*-условия образования амфиболитов Уфалейского метаморфического комплекса // Изв. АН СССР. Сер. геол. 1981. № 9. С. 14–25.
4. *Перчук Л.Л.* Равновесия породообразующих минералов. М.: Наука, 1970. 390 с.
5. *Плюснина Л.П.* Экспериментальное изучение зависимости глиноземистости роговой обманки от *PT*-условий образования // Изв. АН СССР. Сер. геол. 1981. № 7. С. 19–28.

6. *Плюснина Л.П.* Определение границ минеральных фаций амфиболитов // IV Всесоюз. петрогр. совещ.: Тез. докл. Л., 1981. С. 138.
7. *Плюснина Л.П.* Экспериментальное изучение нижней границы образования клинопироксена в метабазитах // Докл. АН СССР. 1982. **266**, № 5. С. 1247–1250.
8. *Плюснина Л.П.* Флюидный режим метаморфизма основных пород // Минеральные превращения океанической коры: Тез. докл. Владивосток, 1982. С. 36.
9. *Плюснина Л.П.* Экспериментальное исследование метаморфизма базитов. М.: Наука, 1983. 158 с.
10. *Плюснина Л.П.* Метод синтеза пироболов, пригодных для локального микроанализа // Современная техника и методы экспериментальной минералогии: Тез. докл. Черноголовка, 1983. С. 27.
11. *Плюснина Л.П.* Синтез сосуществующих клинопироксенов и амфиболов, пригодных для локального микроанализа // Современная техника и методы экспериментальной минералогии. М.: Наука, 1985. С. 92–101.
12. *Плюснина Л.П., Силантьев С.А.* Термодинамический режим метаморфизма разлома Хейзен, Тихий океан // II Съезд сов. океанологов: Тез. докл. Ялта, 1982. С. 47.
13. *Плюснина Л.П., Ван К.В., Белоножко А.Б.* Mg-Fe распределение между сосуществующими клинопироксенами и амфиболами. Экспериментальные данные // Очерки физико-химической петрологии. М.: Наука, 1984. Вып. 12. С. 180–191.
14. *Силантьев С.А., Плюснина Л.П.* PT-условия образования метабазитов океанической коры разлома Хейзен и глубоководного Марианского желоба // Докл. АН СССР. 1982. **265**, № 4. С. 952–955.
15. *Сипавина Л.В., Плюснина Л.П.* Синтез и параметры элементарной ячейки амфиболов тремолит-паргаситовой и тремолит-чермакитовой серий // Очерки физико-химической петрологии. М.: Наука, 1983. Вып. 11. С. 165–171.
16. *Arkai P.* Polymetamorphism of the crystalline basement of the Somogy-Drava Basin, Southwestern Transdanubia, Hungary // Acta mineral-petrogr. Szeged. 1984. 24, N 2. Old. 129–153.
17. *Escola P.* Die metamorphosen Gesteine // Die Entsehing der Gesteine / Ed. T. Barth, P. Escola. B.: Springer, 1939. S. 137–171.
18. *Ghent E.D., Stout M.Z.* Geobarometry and geothermometry of plagioclase-biotite-garnet-muscovite assemblages // Contribs Mineral. and Petrol. 1981. **26**, N 1. P. 92–97.
19. *Laird J.* Phase equilibria in mafic schist from Vermont // J. Petrol. 1980. **26**, N 1. P. 1–38.
20. *Plyusnina L.P.* Geothermometry and geobarometry of plagioclase-hornblende assemblages // Contribs Mineral. and Petrol. 1982. **80**. P. 140–146.
21. *Plyusnina L.P., Ivanov I.P.* Thermodynamic regime of greenstone metamorphism of basic volcanic rocks after experimental data // Canad. J. Earth Sci. 1981. 18, N 8. P. 1303–1309.

УДК 552.11:536+552.333

В.В. Федькин

ГЕОТЕРМОБАРОМЕТРИЯ МЕТАПЕЛИТОВЫХ КОМПЛЕКСОВ И ПРОБЛЕМА ЭВОЛЮЦИИ МЕТАМОРФИЗМА

Проблема эволюции физико-химических условий метаморфизма (температуры, давления, режима летучих компонентов) приобретает в последнее время все большую остроту и актуальность в связи с широким использованием в минералого-петрологических исследованиях микрозондового анализа сосуществующих фаз и экспериментального изучения обменных и смещенных равновесий с выводом надежных минералогических геотермометров и геобарометров.

Использование химической неоднородности породообразующих минералов в качестве индикатора изменения термодинамических параметров метаморфизма впервые было показано на примере туркестанского комплекса (Южный Тянь-Шань) [21]. Одновременно эти идеи развивались в трудах Л.Л. Перчука (см. статью в настоящем сборнике), Л.Я. Арановича, И.В. Лаврентьевой, К.К. Подлесского, В.В. Федькина и др. [6, 10, 11, 14–16, 22, 23, 25–28].

Общее решение проблемы было получено в результате пятилетних исследований по теме "Эволюция метаморфизма и происхождение полиметаморфических комплексов", проведенных в лаборатории метаморфизма ИЭМ АН СССР под руководством Л.Л. Перчука (см. статью в настоящем сборнике). В данной статье отражены специфика и особенности изучения в этом плане метапелитовых комплексов, в то время как итоги

экспериментального и теоретического исследования метабазитов детально рассматриваются в работе Л.П. Плюсниной [7] и статье в настоящем сборнике.

Многочисленная система минералогических геотермометров, геобарометров, показателей активностей летучих компонентов, созданная на основе принципа фазового соответствия [9] и экспериментальных исследований, не всегда может быть успешно использована в метапелитовых комплексах вследствие химической неоднородности сосуществующих минералов и отсутствия информации о временно́й корреляции их роста. С другой стороны, в метапелитах широко распространены многоминеральные ассоциации железо-магнезиальных и щелочно-кальциевых силикатов, одновременное стабильное существование которых не может быть объяснено с точки зрения равновесной термодинамики. Равновесные геотермометры и геобарометры в таких ассоциациях дают противоречивые результаты, и оценка параметров их образования вызывает затруднения.

Применение детального микрозондового анализа составов сосуществующих минералов позволяет не только использовать неоднородные зерна и "неравновесные" минеральные ассоциации для оценки физико-химических условий метаморфизма, но и получать качественно новую информацию об эволюции этих процессов [6, 21, 26]. При этом мы исходили из принципа локального мозаичного равновесия Д.С. Коржинского [5], допуская что в разные моменты времени геологической истории в процессе роста крупных зерен минералов в равновесии находились то центры зарождающихся фаз, то их края или непосредственные контакты и включения. Оценивая параметры метаморфизма в этих точках, можно проследить весь ход эволюции физико-химических условий минералообразования.

Для оценки параметров образования минеральных ассоциаций метапелитовых комплексов использовали следующие геотермометры и геобарометры.

1. Биотит-гранатовый геотермометр, экспериментально изученный И.В. Лаврентьевой и Л.Л. Перчуком [7, 8] с поправкой Л.Я. Арановича [1] на содержание Ca в Gr[1] :

$$RT\ln K_D^{Bi-Gr} + 5{,}6987\,T - 7391{,}64 - 0{,}075506P = 0. \qquad (1)$$

2. Кордиерит-гранатовый геотермометр

$$RT\ln K_D^{Gr-Cor} + 2{,}668\,T - 6134 - 0{,}03535P = 0. \qquad (2)$$

и кордиерит-гранатовый геобарометр для ассоциации $Q + Gr + Cor + Al_2SiO_5$ [2, 3, 27]

$$RT\ln \bar{K}_{Mg}^{Gr-Cor} - 1201 - 3{,}62\,T + 0{,}45213P = 0. \qquad (3)$$

3. Ставролит-гранатовый геотермометр

$$RT\ln K_D^{Sta+Gr} + 7{,}7051T - 7041{,}1 = 0 \qquad (4)$$

и ставролит-гранатовый геобарометр (рис. 1) для парагенезиса $Q + Mu + Bi + Gr + Sta + Al_2SiO_5$ [12, 20].

Комбинируя выражения (1), (2) и (1), (4), можно вывести аналогичные соотношения для пар *Bi–Cor* (5) и *Bi–Sta* (6) :

$$RT\ln K_D^{Bi-Cor} + 3{,}031\,T - 1258 - 0{,}04P = 0; \qquad (5)$$

$$RT\ln K_D^{Bi-Sta} - 2{,}0064\,T - 350{,}54 - 0{,}0755P = 0. \qquad (6)$$

---

[1] Приняты следующие условные сокращения: *And* – андалузит; *Bi* – биотит; *Cc* – кальцит; *Chl* – хлорит; *Cor* – кордиерит; *Dol* – доломит; *Fib* – фибролит; *For* – форстерит; *Fsp* – калиевый полевой шпат; *Gr* – гранат; *Gros* – гроссуляр; *Ky* – кианит; *Mu* – мусковит; *Pl* – плагиоклаз; *Q* – кварц; *Sil* – силлиманит; *Sta* – ставролит; *Tur* – турмалин; *Wol* – волластонит; R – универсальная газовая постоянная (1,987) кал/град·моль); T – температура, K; P – давление, бар; $K_D^{A-Б} = [X_{Mg}\colon (1 - X_{Mg})]^{A} : [X_{Mg}\colon (1 - X_{Mg})]^{Б}$ – константа распределения; $\bar{K}^{A-Б} = X_{Mg}^{A} : X_{Mg}^{Б}$ – константа разделения магния между фазами A и $Б$; $X_{Mg} = Mg/(Mg + Mn + Fe)$.

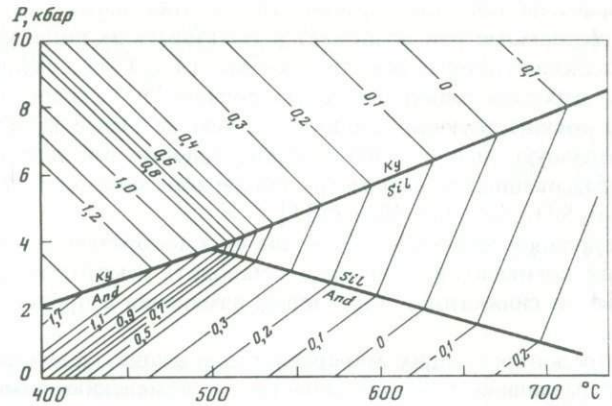


Рис. 1. Ставролит-гранатовый геобарометр для парагенезиса *Sta* + *Gr* + *Bi* + *Mu* + Al_2SiO_5 + *Q*; цифры – $\ln\bar{K} = X_{Mg}^{Sta} / X_{Mg}^{Gr}$

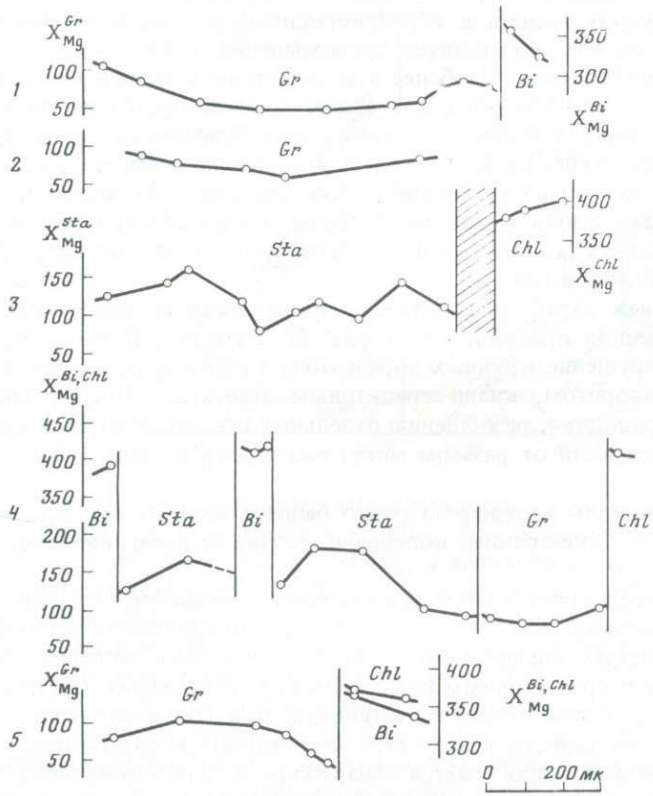


Рис. 2. Химическая зональность минералов пород белопотокской свиты, Украинские Карпаты

1, *2* – прогрессивная зональность *Gr*, обр. Кр-4-2; *3* – зональность *Sta*, обр. Кр-30; *4* – прогрессивная зональность *Sta* и *Gr*, обр. Кр-676; *5* – регрессивная зональность *Gr*, обр. Кр-673; X_{Mg} = = 1000Mg(Mg + Mn + Fe)

Энтропийные эффекты обменных равновесий в этих парах невелики и точность соответствующих геотермометров позволяет использовать их лишь как ориентировочные. Вследствие высокой чувствительности к составу (X_{Mg}) минералов *Bi-Cor* и *Bi-Sta* термометры могут работать только при очень точном "попадании" в близкие к равновесным составы сосуществующих силикатов. Тем не менее иногда они помогают получить дополнительную информацию о равновесности той или иной ассоциации.

4. Три взаимосогласованные геобарометра для парагенезисов $Q + Pl + Gr + Al_2SiO_5$; $Q + Gr + Bi + Mu + Al_2SiO_5$; $Gr + Bi + Mu + Pl$ [1].

Детальные исследования химического состава породообразующих минералов целого ряда метапелитовых комплексов позволили установить некоторые особенности химической неоднородности силикатов и характер ее изменения в процессе эволюции условий метаморфизма.

Большинство породообразующих минералов, слагающих метаморфические горные породы, обладают различной чувствительностью к изменению химического состава под воздействием меняющихся термодинамических условий равновесия их с другими сосуществующими фазами. У граната, ставролита, калиевого полевого шпата, реже плагиоклаза наиболее часто обнаруживается сложное зональное строение крупных зерен (рис. 2). Эти минералы обладают высокой чувствительностью к изменению внешних параметров и в то же время большой инертностью к изменению состава. Видимо, высокая способность граната к перекристаллизации и постоянному наращиванию на зерна новых оболочек способствует предохранению внутренних зон от химического воздействия и разрушения. Наиболее чувствительны к изменению *T* и *P* и подвижны *Bi* и *Pl*. Состав их зерен отражает, как правило, самые последние, низкотемпературные преобразования породы, и лишь включения этих силикатов в других фазах указывают на более высокие ступени метаморфизма. Плагиоклаз и биотит часто образуют новые генерации другого состава в основной массе породы, отражающие изменение условий их кристаллизации. Вдоль спайности *Bi* иногда можно видеть более интенсивное изменение состава вплоть до образования обратной (по сравнению с поперечным сечением кристалла) зональности (рис. 3).

Для ставролита характерна сильная переменность состава, особенно в крупных порфиробластических кристаллах (см. рис. 2). На регрессивном этапе метаморфизма наблюдается разрушение крупных порфиробласт ставролита, замещение и прорастание его кварцем, хлоритом, кварц-серицитовым агрегатом. Последующая деформация породы часто приводит к разобщению отдельных обломков крупных зерен ставролита, которые в зависимости от размера могут оказаться как зональными, так и не зональными.

Крупные кристаллы кордиерита редко бывают зональными. В оторочках они, как правило, еще более однородны, колебание состава не превышает нескольких номеров по магнезиальности.

Химическая неоднородность минералов затрудняет выбор составов сосуществующих фаз для оценки условий их равновесного образования. В этой ситуации наиболее полные данные о параметрах минералообразования могут быть получены по минеральным включениям и непосредственным контактам сосуществующих фаз из различных участков зональных гранатов (поскольку большинство геотермометров и геобарометров основаны на равновесности гранатовых ассоциаций). К сожалению, такие включения не всегда и не во всех зонах удается обнаружить, и целенаправленный их поиск в полевых условиях и в процессе камеральной обработки материала становится одной из главных задач. С меньшей точностью условия метаморфизма могут быть охарактеризованы на основе предельных составов сосуществующих минералов, исходя из гипотезы равновесности центральных зон сосуществующих минералов на ранних стадиях метаморфизма и краевых контактирующих зон тех же минералов на его конечной стадии.

Рассмотрим это на примере ставролит-гранат-биотитовых сланцев белопотокской свиты Украинских Карпат. В *Bi-Gr-Sta* сланце (обр. Кр-673) гранат имеет типичную

Рис. 3. Характер химической неоднородности биотита на контакте с гранатом; цифры – $X_{Mg} = 100 \cdot Mg/(Mg + Fe)$

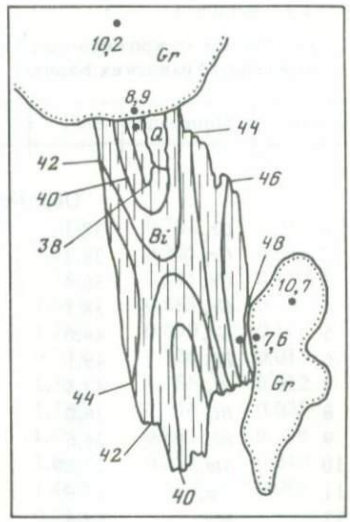
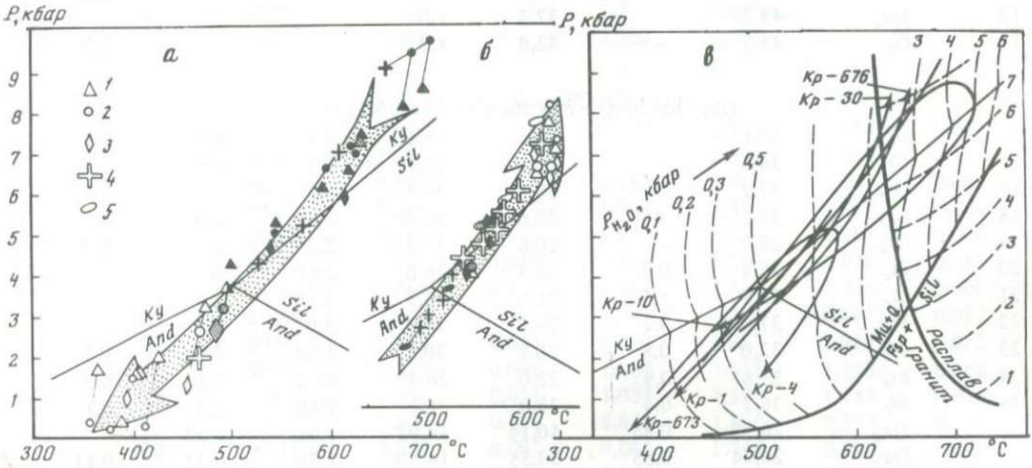


Рис. 4. Физико-химические условия метаморфизма белопотокской свиты Украинских Карпат

а – регрессивный *P–T* тренд, обр. Кр-673; *б* – прогрессивный тренд, обр. Кр-30; *в* – сводная диаграмма *P–T* трендов; *1–5* – геотермобарометры: *1* – *Bi-Gr-Pl-Sil*, *2* – *Bi-Gr-Mu-Sil*, *3* – *Bt-Gr-Mu-Pl*, *4* – *Sta-Gr-Mu-Sil*, *5* – *Bi-Sta*; залитые значки – центры зерен, незалитые – края и контакты



регрессивную зональность с понижением магнезиальности от 0,122–0,097 в центре крупных зерен до 0,064–0,017 на краях (см. рис. 2). Так же меняется содержание гроссулярового компонента (от 0,044 до 0,015), а марганец ведет себя контрастно, накапливаясь в краевых частях зерен (табл. 1). На контактах с гранатом у *Bi*, *Sta* и *Chl* повышается магнезиальность, и сопоставление их составов в терминах температуры и давления показывает значительное, но сопряженное снижение параметров метаморфизма при формировании данной породы от 700 до 360–400°С и от 8–9 до 0,5–1,5 кбар (рис. 4, табл. 2). Разброс точек на диаграмме довольно ощутимый, и показания отдельных геобарометров могут различаться на 15–20° и на 1,5–2,0 кбар и более. В другом образце (Кр-30) из этой же толщи нами проанализированы включения *Bi* в *Gr*. Сходимость трех геотермобарометров в парагенезисе $Q + Pl + Mu + Bi + Gr + Al_2SiO_5$ колеблется в пределах ±2°С и 210 бар. С разбросом 5–6°С и 200–500 бар получены значения *T* и *P* для непосредственных контактов *Bi*, *Gr* и *Sta* на краях зерен (см. табл. 2). В этом довольно свежем гранат-ставролитовом сланце соотношения составов породообразующих минералов определяют противоположный тренд изменения *P–T* условий минералообразования от 480 до 620°С и от 2,3 до 8,0 кбар (см. рис. 4,*б*). Зональность *Gr* такая же (хотя и менее слабая), как в обр. Кр-673, но другие Fe-Mg силикаты на контактах с ним проявляют обратную тенденцию обогащаться железом на краях зерен, фиксируя повышение температуры и давления.

Таблица 1

Результаты микрозондовых анализов и кристаллохимические формулы минералов белопотокской свиты Украинских Карпат

№ п/п	Минерал	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	FeO	MgO	MnO	CaO
				Обр. Кр-673 (*Q + Pl + Mu + Chl + Bi + Gr + Sta*)				
1	Gr_c	38,3	–	20,0	37,3	2,50	1,3	0,6
2	Gr_c	38,3	–	20,2	37,1	1,7	1,2	1,5
3	Gr_r	38,8	–	19,8	38,2	1,2	1,6	0,5
4	Gr_r	38,7	–	19,3	38,8	0,7	2,0	0,5
5	Gr_r	44,0	–	22,4	21,5	6,1	0,3	0,3
6	Bi_c	49,1	–	26,2	13,2	3,3	0,3	–
7	Bi_r	42,5	–	22,8	22,5	7,3	0,2	–
8	Bi_r	36,0	–	19,9	28,0	9,5	0,4	0,2
9	Bi_r	36,6	–	24,9	25,1	8,9	0,3	–
10	Sta_c	27,69	–	52,83	13,90	1,04	0,40	0,12
11	Sta_r	27,6	–	58,9	12,8	0,44	0,5	0,10
12	*Mu*	48,8	–	37,9	1,0	–	–	0,1
13	Mu_c	49,3	–	37,3	1,0	–	–	–
14	Pl_i	45,9	–	42,8	1,2	–	–	1,3
				Обр. Кр-30 (*Q + Pl + Mu + Bi + Gr + Sta*)				
15	Gr_c	37,1	–	20,6	36,1	3,7	0,6	1,9
16	Gr_c	36,6	–	20,6	37,7	2,1	1,6	1,4
17	Gr_r	37,2	–	20,4	36,9	2,3	1,3	1,8
18	Gr_r	37,2	–	20,6	36,6	2,8	1,0	1,8
19	Gr_r	36,7	–	20,6	37,3	2,2	1,3	1,7
20	Bi_c	36,4	0,8	22,4	26,0	10,0	0,2	–
21	Bi_c	32,1	1,4	21,5	30,3	12,0	0,1	–
22	Bi_r	37,8	0,2	24,6	24,3	9,0	0,2	–
23	Bi_r	33,0	0,8	20,9	30,2	12,7	0,2	0,1
24	Bi_r	35,8	0,9	22,0	26,9	11,2	0,1	0,2
25	Bi_r	36,2	0,4	23,0	26,7	10,9	0,3	0,1
26	Sta_c	26,33	0,85	50,14	14,92	1,61	0,32	–
27	Sta_c	26,44	0,85	53,55	14,50	1,35	0,22	0,11
28	Sta_m	27,54	0,96	52,73	13,96	1,32	0,32	0,22
29	Sta_r	26,22	0,75	53,46	14,92	0,83	0,43	–
30	Pl_c	65,3	–	22,1	–	–	–	3,27
31	*Pl*	64,0	0,1	22,7	0,1	–	–	4,1
32	*Mu*	48,1	0,4	33,2	6,7	2,3	–	–
33	*Mu*	42,7	0,7	44,5	1,9	–	0,1	2,1
				Обр. Кр-10 (*Q + Pl + Mu + Bi + Gr + Sta*)				
34	Gr_c	36,0	–	19,6	35,0	2,6	3,8	2,1
35	Gr_c	35,4	0,27*	19,9	35,2	2,6	4,0	2,0
36	Gr_r	35,8	0,2	19,8	36,2	1,6	4,0	1,3
37	Gr_r	35,0	–	19,2	38,0	1,5	4,3	1,8
38	Gr_r	35,8	–	20,3	36,2	2,5	3,7	1,4
39	Bi_c	37,4	1,2	19,3	22,2	11,3	0,2	–
40	Bi_i	32,0	0,4	19,8	33,5	10,5	0,2	–
41	*Bi*	32,0	0,3	19,5	34,7	8,8	0,5	0,2
42	Bi_r	34,5	1,0	20,8	30,6	7,5	1,1	0,2
43	Sta_c	28,5	0,4	52,67	14,4	0,78	0,4	–
44	Sta_c	26,9	0,7	51,93	14,2	1,05	0,4	–
45	Sta_c	27,3	0,6	52,11	13,6	1,50	0,3	–

Na_2O	K_2O	Сумма	Si	Ti	Al	Fe	Mg	Mn
			Обр. Кр-673 (*Q + Pl + Mu + Chl + Bi + Cr + Sta*)					
–	–	100,0	3,092	–	1,903	2,518	0,301	0,089
–	–	100,0	3,095	–	1,924	2,507	0,205	0,082
–	–	100,0	3,141	–	1,889	2,586	0,145	0,110
–	–	100,0	3,154	–	1,854	2,644	0,085	0,138
–	5,4	100,0	3,050	–	1,830	1,246	0,630	0,176
–	7,8	100,0	3,259	–	2,050	0,733	0,326	0,017
–	4,7	100,0	2,956	–	1,869	1,308	0,756	0,012
–	6,1	100,0	2,654	–	1,729	1,726	1,044	0,025
–	4,2	100,0	2,607	–	2,091	1,495	0,945	0,018
–	–	95,98	4,006	–	9,009	1,682	0,224	0,049
–	–	100,34	3,788	–	9,528	1,469	0,090	0,058
3,2	9,0	100,0	3,078	–	2,818	0,053	–	–
3,2	9,4	100,0	3,108	–	2,772	0,053	–	–
8,6	0,2	100,0	2,059	–	2,263	0,045	–	–
			Обр. Кр-30 (*Q + Pl + Mu + Bi + Cr + Sta*)					
–	–	100,0	2,991	–	1,957	2,434	0,444	0,041
–	–	100,0	2,985	–	1,980	2,571	0,255	0,110
–	–	99,9	3,021	–	1,952	2,506	0,278	0,089
–	–	100,0	3,009	–	1,964	2,475	0,337	0,068
–	–	100,0	2,988	–	1,977	2,553	0,267	0,090
–	4,1	99,9	2,615	0,043	1,898	1,563	1,071	0,012
–	2,6	100,0	2,365	0,078	1,867	1,867	1,318	0,006
–	3,9	100,0	2,669	0,011	2,047	1,435	0,947	0,012
–	2,0	99,9	2,422	0,044	1,808	1,853	1,389	0,012
–	3,0	100,1	2,570	0,048	1,861	1,615	1,198	0,006
–	2,5	100,1	2,582	0,021	1,934	1,593	1,159	0,018
–	–	94,17	3,923	0,096	8,804	1,859	0,357	0,040
–	0,11	97,13	3,804	0,092	9,081	1,744	0,290	0,026
–	0,12	97,17	3,948	0,103	8,907	1,674	0,282	0,039
–	–	96,61	3,839	0,104	9,052	1,786	0,224	0,260
9,24	0,06	99,97	2,868	–	1,144	–	–	–
9,0	–	100,00	2,821	0,003	1,179	0,004	–	–
0,3	9,0	100,00	3,102	0,019	2,524	0,361	0,221	–
1,2	6,7	99,9	2,692	0,033	3,306	0,100	–	0,005
			Обр. Кр-10 (*Q + Pl + Mu + Chl + Bi + Gr + Sta*)					
0,4	0,27*	99,7	2,960	–	1,899	2,406	0,318	0,264
0,6	0,1	100,7	2,914	0,018*	1,930	2,423	0,319	0,279
0,81*	0,1	98,81	2,955	0,012	1,926	2,499	0,197	0,280
0,18*	–	99,98	2,922	–	1,889	2,653	0,187	0,304
0,18*	–	100,08	2,936	–	1,962	2,482	0,306	0,257
–	8,2	100,00	2,715	0,066	1,651	1,348	1,222	0,012
0,45*	3,1	99,95	2,412	0,023	0,759	2,111	1,179	0,013
0,36*	3,6	99,96	2,437	0,017	1,750	2,210	0,999	0,032
0,18*	4,2	99,28	2,563	0,056	1,821	1,901	0,830	0,069
–	–	97,15	4,077	0,043	8,881	1,723	0,166	0,048
–	0,10	95,28	3,939	0,077	8,961	1,739	0,229	0,050
–	–	95,41	3,972	0,066	8,937	1,655	0,325	0,037

Таблица 1 (продолжение)

№ п/п	Минерал	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	FeO	MgO	MnO	CaO
		Обр. Кр-10 (*Q + Pl + Mu + Chl + Bi + Gr + Sta*)						
46	Sta_r	26,3	0,4	51,84	14,3	1,62	0,4	–
47	Sta_r	27,0	0,6	52,29	13,8	0,67	0,2	–
48	*Mu*	49,9	0,5	36,8	1,7	–	–	0,2
49	Mu_c	48,5	0,5	37,5	2,6	–	–	–
50	*Pl*	63,3	–	21,8	–	–	0,1	3,3
		Обр. Кр-4(*Q + Pl + Mu + Chl + Bi + Gr + Sta*)						
51	Gr_c	36,5	–	20,8	36,5	1,0	3,0	2,1
52	Gr_r	36,9	0,2	21,3	37,9	2,3	0,8	0,6
53	Gr_r	36,6	0,1	20,7	37,2	1,7	1,9	1,8
54	Gr_r	36,2	–	21,0	38,6	2,0	1,4	0,8
55	Bi_c	39,8	1,4	21,5	18,7	9,0	0,4	–
56	Bi_r	35,6	1,1	21,6	25,5	9,9	–	0,3
57	Bi_r	37,6	1,3	20,8	21,8	8,9	0,2	–
58	Bi_r	33,9	0,8	20,5	29,4	10,2	–	0,3
59	Sta_c	27,91	0,54	54,16	13,82	1,25	–	0,43
60	Sta_r	27,80	0,86	54,53	13,61	1,25	0,11	–
61	Mu_c	48,7	0,5	35,9	3,8	0,45	–	–
62	*Pl*	65,10	0,16	21,54	0,17	–	–	2,97
		Обр. 676 (*Q + Pl + Mu + Bi + Gr + Sta*)						
63	Gr_c	38,8	–	20,2	35,9	2,3	0,7	2,0
64	Gr_c	38,20	–	20,20	36,35	2,37	0,60	1,70
65	Gr_r	38,0	–	20,3	37,3	2,4	0,4	1,6
66	Gr_r	38,1	–	20,4	36,1	2,7	0,7	2,0
67	Bi_c	36,7	1,8	19,4	24,3	9,2	–	–
68	Bi_i	32,8	1,5	19,0	31,1	10,9	0,1	–
69	Bi_i	34,2	1,4	20,2	27,8	11,2	–	–
70	Bi_r	35,3	1,8	19,1	25,9	10,92	–	–
71	Bi_r	39,3	1,0	25,1	19,5	6,9	–	–
72	Sta_c	27,36	1,06	54,05	13,24	1,23	–	0,10
73	Sta_r	28,04	0,74	51,14	14,38	1,04	0,21	–
74	Sta_r	27,18	0,57	55,03	12,26	1,07	–	–
75	Sta_r	26,79	0,66	54,34	12,16	1,05	0,19	–
76	Mu_c	51,6	0,6	34,5	2,2	–	–	–
77	Mu_r	49,5	0,2	35,9	2,9	–	–	–

№ п/п	Минерал	Ca	Na	K	Σ^+	X_{Mg}	X_{Ca}	X_{Fe}
		Обр. Кр-673 (*Q + Pl + Mu + Chl + Bi + Gr + Sta*)						
1	Gr_c	0,052	–	–	7,956	102	18	851
2	Gr_c	0,130	–	–	7,943	70	44	857
3	Gr_r	0,043	–	–	7,914	50	15	897
4	Bi_c	0,044	–	–	7,919	29	15	908
5	Gr_r	0,022	–	0,477	7,274	213	–	421
6	Bi_c	–	–	0,660	7,046	137	–	307
7	Bi_r	–	–	0,417	7,318	260	–	451
8	Bi_r	0,016	–	0,574	7,768	328	–	543
9	Bi_r	–	–	0,382	7,538	299	–	474
10	Sta_c	0,019	–	–	14,989	115	–	–

Таблица 1 (продолжение)

Na_2O	K_2O	Сумма	Si	Ti	Al	Fe	Mg	Mn
			Обр. Кр-10 (*Q + Pl + Mu + Chl + Bi +Gr + Sta*)					
–	–	94,86	3,873	0,044	8,998	1,761	0,356	0,050
0,36*	–	94,92	3,954	0,066	9,024	1,690	0,146	0,025
0,27*	10,7	100,07	3,148	0,024	2,736	0,090	–	–
3,3	7,6	100,0	3,061	0,024	2,790	0,137	–	–
11,3	0,2	100,0	2,816	–	1,143	0,004	–	–
			Обр. К-4 (*Q + Pl + Mu + Chl + Bi + Gr + Sta*)					
–	–	100,0	2,988	–	2,007	2,499	0,122	0,208
–	–	100,0	2,988	0,012	2,033	2,566	0,278	0,055
–	–	100,0	2,985	0,006	1,990	2,537	0,207	0,131
–	–	100,0	2,958	–	2,023	2,638	0,244	0,097
–	9,3	100,1	2,824	0,075	1,798	1,110	0,952	0,024
–	5,9	99,9	2,590	0,060	1,852	1,551	1,073	–
–	9,4	100,0	2,728	0,071	1,779	1,323	0,962	0,012
–	5,1	100,0	2,509	0,044	1,788	1,820	1,125	–
–	–	98,11	3,944	0,057	9,022	1,634	0,264	–
–	–	98,16	3,920	0,092	9,063	1,605	0,263	0,013
2,1	9,0	100,45	3,092	0,024	2,686	0,202	0,042	–
9,72	0,34	100,01	2,869	0,005	1,119	0,006	–	–
			Обр. 676 (*Q + Pl + Mu + Bi + Gr + Sta*)					
–	–	99,9	3,114	–	1,911	2,410	0,275	0,048
–	0,20	99,62	3,080	–	1,919	2,488	0,176	0,041
–	–	100,0	3,066	–	1,931	2,517	0,289	0,027
–	–	100,0	3,064	–	1,934	2,428	0,324	0,048
–	8,7	100,1	2,692	0,099	1,677	1,490	1,005	–
–	4,5	99,9	2,754	0,072	1,627	1,537	0,935	0,006
–	5,2	100,0	2,460	0,085	1,680	1,951	1,218	0,006
–	6,8	99,82	2,602	0,100	1,660	1,621	1,164	–
–	8,2	100,0	2,766	0,053	2,082	1,148	0,724	–
–	0,10	97,14	3,894	0,113	9,067	1,660	0,261	–
–	0,10	95,65	3,846	0,072	9,242	1,568	0,262	0,023
–	–	96,11	3,886	0,061	9,273	1,466	0,229	–
0,76	–	95,95	3,856	0,072	9,217	1,464	0,226	0,023
1,0	10,1	100,0	3,256	0,028	2,565	0,116	–	–
–	11,5	100,0	3,156	0,010	2,698	0,155	–	–

№ п/п	Минерал	Ca	Na	K	Σ^+	X_{Mg}	X_{Ca}	X_{Fe}
11	Sta_r	0,015	–	–	14,948	56	–	–
12	*Mu*	0,007	0,391	0,724	7,071	–	–	–
13	Mu_c	–	0,391	0,756	7,080	–	–	–
14	Pl_i	0,062	0,748	0,011	5,189	–	76	–
			Обр. Кр-30 (*Q + Pl + Mu + Bi + Gr + Sta*)					
15	Gr_c	0,164	–	–	8,031	144	53	789
16	Gr_c	0,122	–	–	8,025	83	40	840
17	Gr_r	0,157	–	–	8,003	92	52	827
18	Gr_r	0,156	–	–	8,010	111	51	815

Таблица 1 (продолжение)

№ п/п	Минерал	Ca	Na	K	Σ^+	X_{Mg}	X_{Ca}	X_{Fe}
		Обр. Кр-30 (*Q + Pl + Mu + Bi + Gr + Sta*)						
19	Gr_r	0,148	–	–	8,023	87	48	835
20	Bi_c	–	–	0,376	7,579	334	–	488
21	Bi_c	–	–	0,244	7,746	376	–	533
22	Bi_r	–	–	0,351	7,472	303	–	460
23	Bi_r	0,008	–	0,187	7,724	392	–	524
24	Bi_r	0,015	–	0,275	7,588	363	–	490
25	Bi_r	0,008	–	0,228	7,543	350	–	482
26	Sta_c	–	–	–	15,080	158	–	–
27	Sra_c	0,016	–	0,020	15,073	141	–	–
28	Sta_m	0,033	–	0,019	15,005	142	–	–
29	Sta_r	–	–	–	15,031	110	–	–
30	Pl_c	0,154	0,787	0,003	4,955	–	163	–
31	*Pl*	0,194	0,769	–	4,970	–	201	–
32	*Mu*	–	0,038	0,740	7,006	–	–	–
33	*Mu*	0,142	0,147	0,539	6,964	–	–	–
		Обр. Кр-10 (*Q + Pl + Mu + Chl + Bi + Gr + Sta*)						
34	Gr_c	0,185	0,064	0,018*	8,114	100	58	758
35	Gr_c	0,176	0,096	0,010	8,165	100	55	758
36	Gr_r	0,115	0,053*	0,010	8,048	64	37	809
37	Gr_r	0,161	0,012*	–	8,128	54	49	803
38	Gr_r	0,123	0,012*	–	8,077	96	39	784
39	Bi_c	–	–	0,759	7,774	405	–	447
40	Bi_i	–	0,027*	0,298	7,822	357	–	604
41	*Bi*	0,016	0,022*	0,350	7,834	290	–	642
42	Bi_r	0,016	0,010*	0,338	7,664	256	–	587
43	Sta_c	–	–	–	14,939	86	–	–
44	Sta_c	–	–	0,019	15,013	114	–	–
45	Sta_c	–	–	–	14,993	161	–	–
46	Sta_r	–	–	–	15,083	164	–	–
47	Sta_r	–	0,042*	–	14,947	80	–	–
48	*Mu*	0,014	0,013*	0,861	6,885	–	–	–
49	Mu_c	–	0,404	0,612	7,028	–	–	–
50	*Pl*	0,157	0,975	0,011	5,105	–	138	–
		Обр. Кр-4 (*Q + Pl + Mu + Chl + Bi + Gr + Sta*)						
51	Gr_c	0,184	–	–	8,008	40	61	829
52	Gr_r	0,052	–	–	7,984	94	18	870
53	Gr_r	0,157	–	–	8,014	68	52	837
54	Gr_r	0,070	–	–	8,030	80	23	865
55	Bi_c	–	–	0,841	7,623	342	–	399
56	Bi_r	0,023	–	0,547	7,698	343	–	496
57	Bi_r	–	–	0,870	7,746	294	–	404
58	Bi_r	0,024	–	0,482	7,793	342	–	554
59	Sta_c	0,065	–	–	14,987	139	–	–
60	Sta_r	–	–	–	14,956	140	–	–
61	Mu_c	–	0,258	0,729	7,034	–	–	–
62	*Pl*	0,140	0,831	0,019	4,990	–	142	–
		Обр. 676 (*Q + Pl + Mu + Bi + Gr + Sta*)						
63	Gr_c	0,172	–	–	7,730	95	59	830
64	Gr_c	0,147	–	0,020	7,971	94	50	843
65	Gr_r	0,138	–	–	7,968	97	46	847
66	Gr_r	0,172	–	–	7,696	109	58	817
67	Bi_c	–	–	0,814	7,778	339	–	503

Таблица 1 (окончание)

№ п/п	Минерал	Ca	Na	K	Σ^+	X_{Mg}	X_{Ca}	X_{Fe}
			Обр. 676 ($Q + Pl + Mu + Bi + Gr + Sta$)					
68	Bi_i	–	–	0,857	7,789	319	–	524
69	Bi_i	–	–	0,430	7,830	358	–	574
70	Bi_r	–	–	0,640	7,788	370	–	515
71	Bi_r	–	–	0,736	7,508	261	–	414
72	Sta_c	0,015	–	0,017	14,967	140	–	–
73	Sta_r	–	–	0,017	14,970	113	–	–
74	Sta_r	–	–	–	14,916	135	–	–
75	Sta_r	–	0,212	–	15,070	132	–	–
76	Mu_c	–	0,122	0,813	6,901	–	–	–
77	Mu_r	–	–	0,935	6,953	–	–	–

*Cr_2O_3 – в химическом составе или Cr в формуле минерала.

Примечание. Нижние индексы у минералов: c – центр зерна, r – край, m – середина, i – включение, ic – центр включения, ir – край включения. Анализы, полученные с помощью микрозондового полупроводникового детектора, приведены к 100%. $X^{Sta}_{Mg} = 1000 \cdot Mg/(Mg + Fe)$; $X^{Gr}_{Mg} = 1000 \cdot Mg/(Mg + Fe + Ca + Mn)$; $X^{Bt}_{Mg} = 1000 \cdot Mg/(Mg + Fe + Mn + Al^{VI} + Ti)$; $X^{Gr}_{Ca} = 1000 \cdot Ca/(Ca + Mg + Mn + Fe)$; $X^{Pl}_{Ca} = 1000 \cdot Ca/(Ca + Na + K)$; $X^{Gr}_{Fe} = 1000 \cdot Fe/(Fe + Mg + Mn + Ca)$; $X^{Bi}_{Fe} = 1000 \cdot Fe/(Fe + Mg + Mn + Al^{VI} + Ti)$.

Наличие прогрессивных и регрессивных трендов эволюции термодинамических параметров метаморфизма пород белопотокской свиты свидетельствует о разной степени проработки комплекса в отдельных его участках. В некоторых образцах метапелитов обнаружены следы обоих этапов, хотя провести четкое разграничение прямого и обратного трендов не всегда удается [23]. В обр. Кр-10, например, переход от прогрессивного хода эволюции метаморфизма к регрессивному зафиксирован в составах включений *Bi* в центральных участках зерен *Gr*. Центры этих включений в равновесии с *Gr* дают параметры их образования: T = 680–690°С, P = 8,5–8,8 кбар, а края фиксируют снижение давления на фоне возрастания температуры: T = 700–710°С, P = 7,0–7,9 кбар. Инверсия P–T тренда и максимальная степень метаморфизма белопотокских метапелитов отмечаются на двух уровнях – при 580 и 700°С, 5,0 и 8,6 кбар (см. рис. 4,*в*), соответствующих, видимо, разным этапам метаморфизма – досалаирскому, эпидот-амфиболитовому, и салаирскому, близкому по P–T условиям к досалаирскому, но с несколько меньшими давлениями [18]. Возможно, более детальные исследования позволят выявить и третий этап – варисский, зеленосланцевый [18].

Таким образом, детальные петрологические исследования P–T соотношений при их массовом определении в различных минеральных ассоциациях, контактах, включениях и участках неоднородных силикатов позволяют выявить и охарактеризовать отдельные этапы геологической истории комплекса в отношении их термодинамического режима.

В древнейшем метаморфическом комплексе Северного Памира – боршитской серии – подобные исследования привели нас к выводу о смещении геотермического градиента в процессе метаморфизма нижнепротерозойских образований [22, 25]. Из сравнения P–T трендов отдельных образцов пород боршитской серии (рис. 5) видно, что физико-химические условия ее метаморфизма менялись в довольно широких пределах: T = 440–625°С, P = 0,2–8,0 кбар. На раннем этапе формирования данного комплекса в центральной зоне Северного Памира фиксируются условия пониженного геотермического градиента и минералообразование проходило при относительно высоких давлениях. Процессы прогрессивной стадии этого этапа привели к кристаллизации в высокоглиноземистых породах боршитской серии ставролит-гранатовых сланцев и характеризуются изменением температуры от 460 до 620–625°С и давления от 2,1 до 7,9–8,1

Таблица 2

Физико-химические условия образования некоторых минеральных ассоциаций белопотокской свиты Украинских Карпат

Участок зерна*	*Bi–Gr–Pl–Sil*		*Bi–Cr–Mu–Sil*		*Bi–Gr–Mu–Pl*		*Sta–Gr*		*Bi–Sta*	
	T, °C	*P*, бар	*T*, °C	*P*, бар	*T*, °C	*P*, бар	*T*, °C	*P*, бар	*T*, °C	*P*, бар
	Обр. Кр-673 (*Q + Pl + Mu + Chl + Bi + Gr + Sta*)									
c	629	7335	616	5986	626	7082	–	–	–	–
c	619	7132	634	9086	622	7724	610	7100	–	–
m	547	5298	541	4757	546	5204	528	4300	–	–
m	495	3715	485	2715	492	3427	–	–	–	–
r	473	3260	454	1342	468	2684	468	2050	–	–
r	403	1583	393	1005	401	1446	–	–		
	Обр. Кр-30 (*Q + Pl + Mu + Bi + Gr + Sta*)									
c	551	4400	547	3936	550	4267	516	3450	545	4600
c	557	4511	546	3124	554	4129	515	3400	–	–
i	539	4190	540	4301	539	4214	492	2800	479	2300
r	609	6650	605	7036	608	6614	–	–	608	7800
r	629	7118	–	–	629	7331	576	5650	582	6000
r	567	5471	562	4905	566	5378	–	–	557	5250
r	622	6742	621	6588	622	6672	591	6100	–	–
	Обр. Кр-10 (*Q + Pl + Mu + Chl + Bi + Gr + Sta*)									
c	591	6578	565	3298	585	5830	584	5800	591	6000
c	580	6356	551	2761	573	5507	584	5800	562	6800
ic	682	8448	–	–	686	8865	603	6800	678	8500
ir	703	6950	–	–	712	7929	–	–	–	–
r	615	6854	596	4476	611	6310	587	5800	571	7000
r	463	3023	456	2012	461	2729	439	1600	458	2900
	Обр. Кр-4 (*Q + Pl + Mu + Chl + Bi + Gr + Sta*)									
c	465	2935	–	–	553	1292	404	1100	427	1100
c	584	5601	572	4074	581	5200	–	–	–	–
r	564	5078	552	3597	561	4683	544	4600	557	4700
r	513	3526	492	1137	507	2754	483	2650	–	–
r	549	3753	539	2626	546	3420	512	3300	–	–
	Обр. Кр-676 (*Q + Pl + Mu + Bi + Gr + Sta*)									
c	600	6342	578	3509	595	5638	546	4600	568	4450
c	618	6686	615	6400	617	6602	–	–	–	–
r	616	6346	627	7699	610	6701	578	5800	611	6400
r	601	6055	583	3790	596	5455	552	4800	577	4550
r	639	7844	639	7824	639	7789	607	7000	639	7950
r	604	7083	–	–	598	6402	573	5400	601	7250
r	629	7840	622	5723	636	7442	587	5900	638	7750

кбар. Следы этих процессов сохранились в обр. 196,236, в которых биотит- и ставролит-гранатовые ассоциации на ***P–T*** диаграмме образуют единые, хорошо согласованные между собой тренды. На регрессивной стадии отмечается снижение параметров метаморфизма до T = 440–460° С и P = 0,6–1,4 кбар. Характерно, что геотермические тренды прогрессивной и регрессивной стадий совпадают.

Последующая история геологического развития района приводит к постепенному изменению положения древней геотермы в сторону более низких давлений. Некоторые промежуточные условия минералообразования этого периода зафиксированы в обр. 333, 353 из района Дарвазского ледника. Ставролит-гранатовые парагенезисы из этих образцов буквально повторяют *P–T* тренды двух предыдущих пород с минимальным

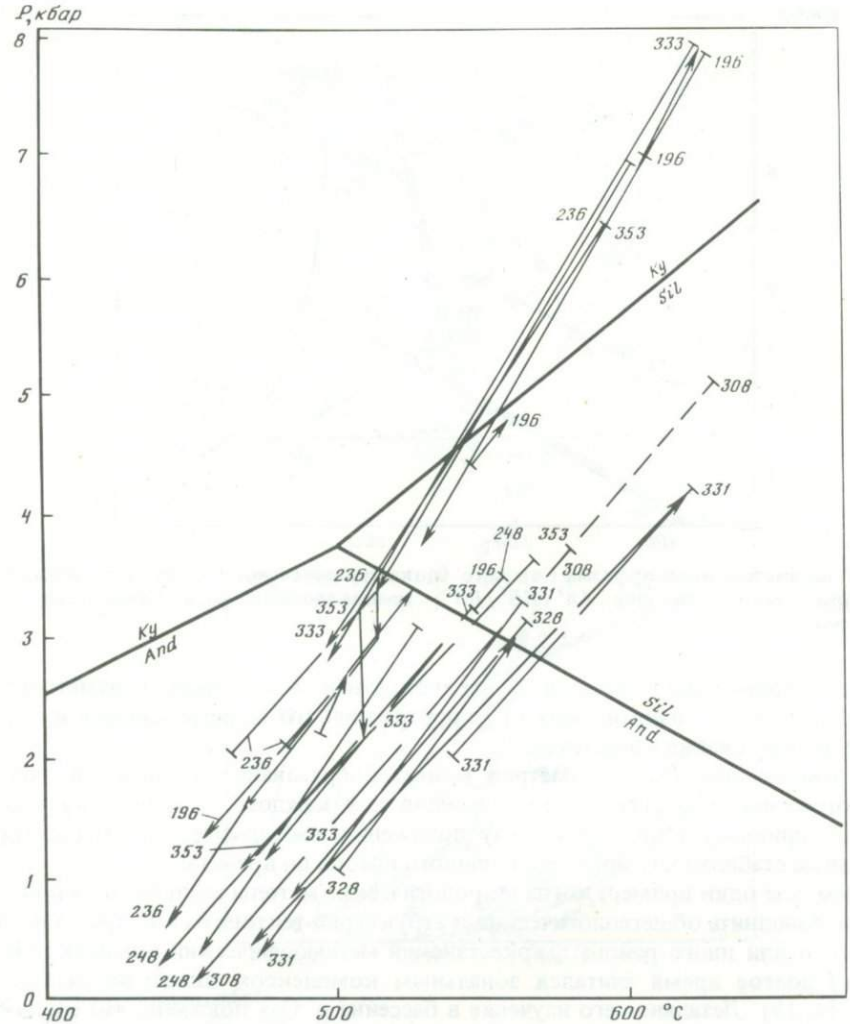


Рис. 5. Физико-химические условия метаморфизма высокоглиноземистых пород боршитской серии, Северный Памир; цифры – номера образцов

разбросом точек: $T = \pm 5^{\circ}$ С и $P = \pm 0{,}3$ кбар. Более поздние гранат-биотитовые ассоциации в непосредственных контактах минералов в этих же образцах фиксируют новое (более низкобарное) положение геотермического градиента.

Изменение геотермической обстановки, вероятно, связано с тектоническими причинами и могло проходить как в условиях изотермической декомпрессии вследствие возникновения разрывных нарушений и подъема древнейших блоков, так и в условиях изобарического разогрева вследствие активизации флюидного режима и усиления теплового потока. По абсолютной величине смещение геотермы небольшое и определяется величинами порядка 40–80° С и 1,0–1,8 кбар.

На поздних (низкобарных) стадиях метаморфизма пород боршитской серии в обр. 248, 308, 328, 331 зафиксированы как прогрессивные, так и регрессивные изменения составов сосуществующих минералов. Термодинамические условия минералообразования на этом этапе определяются температурой от 440–490 до 560–620° С и давлением от 0,2–0,6 до 3,1–4,3 кбар. Сложная зональность граната в отдельных образцах пород

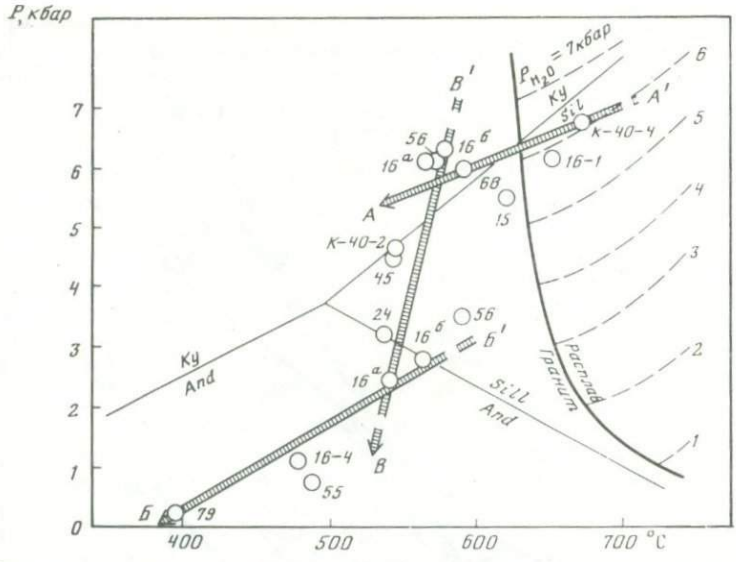


Рис. 6. *P–T* параметры метаморфизма Сохского блока туркестанского комплекса (Южный Тянь-Шань); цифры – номера образцов; *АА'*, *ББ'*, *ВВ'* – тренды эволюции физико-химических условий метаморфизма

боршитской серии свидетельствует о неоднократных колебаниях параметров метаморфизма и смене его направленности (с прогрессивного на регрессивный и обратно) в процессе формирования комплекса.

Четкая взаимосвязь *P–T* параметров минералообразования и совпадение чередующихся прогрессивных и регрессивных трендов для каждого образца указывают на жесткую их привязку к определенному положению изотермического градиента и на относительную стабильность древнего теплового потока во времени.

Приведем еще один пример, когда петрологические методы исследования позволяют уточнить и дополнить общегеологические и структурно-тектонические представления о строении того или иного района. Туркестанский метаморфический комплекс (Южный Тянь-Шань) долгое время считался зональным комплексом андалузит-силлиманитового типа [4, 19]. Детальное его изучение в бассейне р. Сох показало, что среди слабозонального зеленосланцевого палеозойского комплекса имеются отдельные блоки нижнепротерозойских пород с реликтами высокометаморфизованных образований на уровне амфиболитовой фации. Оценка термодинамических условий кристаллизации отдельных минеральных ассоциаций позволила выявить по крайней мере два этапа глубинного минералообразования [21]: высокобарный при P = 6–7 кбар в температурном интервале 540–700° С; низкобарный при температуре от 600 до 400° С и давлении от 3 до 0,2–0,3 кбар (рис. 6). Между этими двумя этапами произошло резкое поднятие Сохского блока, сопровождаемое декомпрессией и дегазацией комплекса. К этому периоду приурочены процессы интенсивной дегидратации и декарбонатизации минеральных ассоциаций. Широкое развитие в породах Сохского блока моновариантных ассоциаций *Wol + Cc + Q*, *Mu + Q + Fsp + Sil*, *Dol + Q + For + Cc*, *Gros + Q + Wol + Pl* позволяет перейти к оценке флюидного режима метаморфизма. Соответствующие минеральные равновесия были рассчитаны по известным экспериментальным и термодинамическим данным [29] и показаны на рис. 7. Температура и давление образования изученных парагенезисов определены по *Bi-Gr* и *Cor-Gr* геотермобарометрам из ассоциаций вмещающих их метапелитов. Расчеты показывают довольно узкие пределы изменения парциального давления воды (от 1,5 кбар при T = 570–580° С и $P_{общ}$ = 6,0–6,2 кбар до 0,8 кбар при T = 520–530° С, $P_{общ}$ = 2–3 кбар). Соответственно отношение $P_{H_2O}/P_{общ}$ в

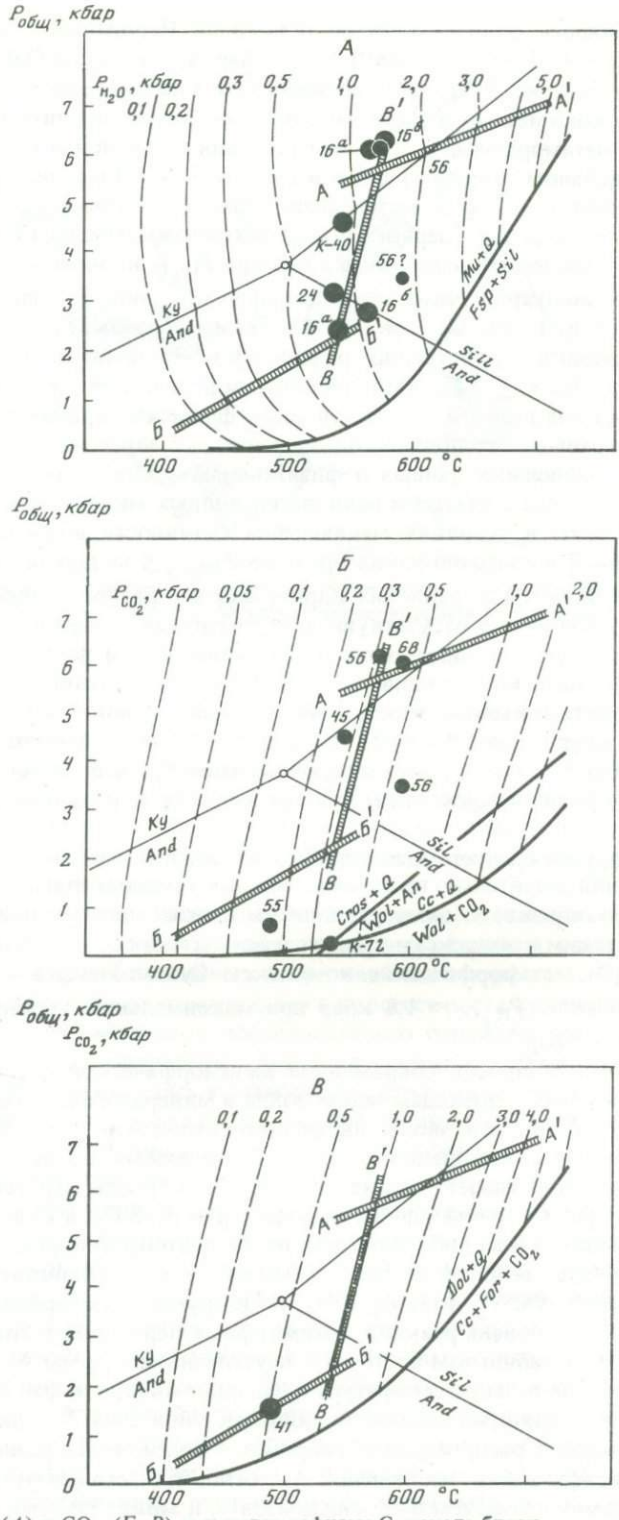


Рис. 7. Режим H_2O (*А*) и CO_2 (*Б*, *В*) при метаморфизме Сохского блока

Б — равновесие $Cc + Q = Wol + CO_2$; *В* — равновесие $Dol + Q = Cc + For + CO_2$; остальные условные обозначения те же, что и на рис. 6.

этих условиях менялось от 0,25–0,26 до 0,34–0,36. Парциальное давление CO_2 по равновесию $Cc + Q = Wol + CO_2$ равно 0,2–0,6 кбар, а по реакции $Dol + Q = Cc + For + CO_2$ – 0,5 кбар (см.рис. 7,Б). Независимым путем парциальное давление воды при формировании сохского метаморфического комплекса можно оценить и при сопоставлении $P–T$ диаграмм метаморфизма и условий плавления гранитной эвтектики при разном содержании (парциальном давлении) воды в граните [13]. Плавление, мигматизация и гранитизация широко развиты в метапелитах Сохского блока. При $P–T$ условиях высокобарного метаморфизма (первого этапа) сохского комплекса плавление в породах гранитного состава могло возникнуть лишь при P_{H_2O} не ниже 6 кбар – на пересечении $P–T$ тренда эволюции условий метаморфизма с линией плавления гранитной эвтектики (при T = 620–680°С) (см. рис. 6). Таким образом, P_{H_2O} при плавлении и дегидратации мусковита существенно различаются. Видимо, образование моновариантной ассоциации $Mu + Q + Fsp + Sil$ произошло не вследствие термической дегидратации мусковита, а из-за резкого сброса давления флюида и парциального давления воды в процессе изотермического подъема блока и его декомпрессии.

Совокупность независимых данных о физико-химических условиях метаморфизма того или иного комплекса с участием равновесий водных минералов и о начале плавления гранитной системы в условиях меняющейся активности воды позволяет иногда оценить режим воды в достаточно узких пределах P_{H_2O}. В метапелитах рассмотренной выше белопотокской свиты Украинских Карпат широко распространены кварц-мусковитовые и сланцы, полностью отсутствуют альтернативная ассоциация $Fsp + Sil$ и какие-либо следы плавления и мигматизации. Сопоставляя эти данные с $P–T$ трендами эволюции физико-химических условий метаморфизма белопотокской свиты (см. рис. 4, *в*), нетрудно прийти к выводу, что при максимальном уровне метаморфизма пород рассматриваемого комплекса (T = 650–700°С и P = 7,5–8,5 кбар) парциальное давление воды составляло 5–6 кбар. Более низкие значения P_{H_2O} привели бы при этих $P–T$ параметрах к дегидратации мусковита, а более высокие – к выплавлению гранитной эвтектики.

Однако в ряде других среднетемпературных метапелитовых комплексов $P–T$ условия их формирования значительно ниже минимальных температур плавления при любом давлении и по мусковит-кварцевому равновесию можно оценить лишь нижний предел значений P_{H_2O}. К таким комплексам относятся боршитская серия Северного Памира ($P_{H_2O} \approx 2{,}2$ кбар), метаморфические комплексы Султан-Уиздага и гор Каракчатау (Западный Узбекистан): $P_{H_2O} \approx 1{,}8$ кбар при максимальном уровне метаморфизма 570–600°С и P = 4–6 кбар.

Одним из важных вопросов современной метаморфической петрологии является согласование получаемых с помощью микрозонда и минералогических геотермометров и геобарометров $P–T$ трендов эволюции физико-химических условий метаморфизма с реальными фазовыми соотношениями силиката глинозема в конкретных породах и парагенезисах. Опыт показывает, что, как правило, эти тренды пересекают два, а чаще все три поля устойчивости полиморфных модификаций Al_2SiO_5, в то время как реально в шлифах описывается какая-либо одна из них. Однако противоречие это кажущееся. При детальном изучении шлифов из таких комплексов в большинстве случаев удается обнаружить не только нужную фазу Al_2SiO_5, но и другие полиморфные модификации. Видимо, кинетический уровень реакций полиморфных переходов в этой системе позволяет сохранить в метастабильном состоянии неустойчивые формы Al_2SiO_5 (рис. 8).

С другой стороны, не только температура и давление являются факторами появления той или иной полиморфной модификации силиката глинозема. Во многих метапелитовых комплексах широко распространен фибролит – волокнистая разновидность силлиманита. Из петрографических наблюдений известно, что температурное поле его стабильности значительно шире, чем поле силлиманита, и может достичь 400–450°С. Специальные исследования [24] показали, что образование фибролита на регрессивной

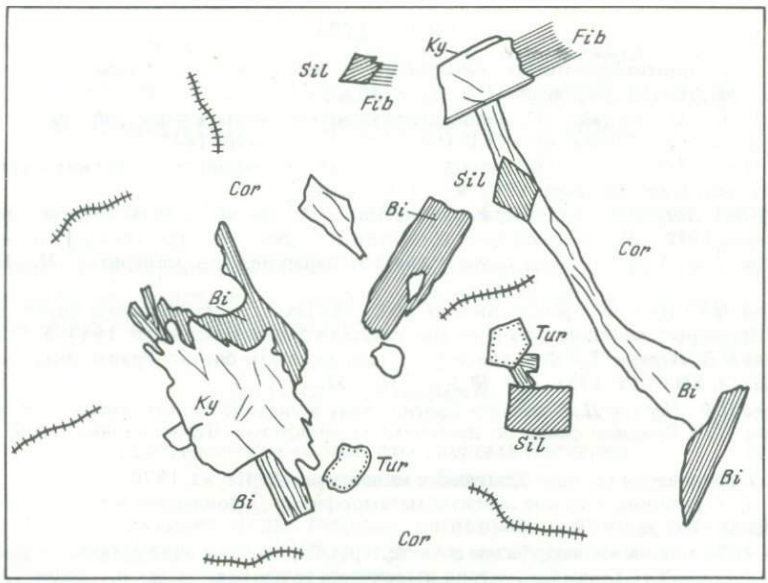


Рис. 8. Соотношение *Ky*, *Sil* и *Fib* в крупном зерне кордиерита (кордиерит-биотитовый сланец, бассейн р. Сох)

стадии метаморфизма связано с кислотным выщелачиванием, а его низкотемпературная кристаллизация в какой-то степени оправдана термодинамически.

Наличие в породе фаз силиката глинозема свидетельствует о ее пересыщенности глиноземом и делает правомочным применение минералогических геобарометров с участием Al_2SiO_5. Однако безоговорочная ориентация на присутствие той или иной фазы Al_2SiO_5 при оценке P–T условий образования исследуемой породы может привести к серьезным ошибкам.

Итак, детальное микрозондовое изучение зональных минералов метаморфических комплексов, их контактов и включений позволило разработать новый подход к исследованию эволюции физико-химических условий метаморфизма. Основная идея этого метода заключается в предположении, что в процессе роста крупные кристаллы граната, ставролита и других минералов последовательно отражают изменение термодинамических параметров (температуры, давления, режима летучих компонентов) метаморфизма, непрерывно находясь в равновесии с другими силикатами.

Изучив состав сосуществующих фаз в центре крупных зерен, на краях, во включениях, состав минералов разных морфологических генераций и т.п. и определив для каждой точки P–T параметры равновесия, можно реставрировать характер и последовательность метаморфических процессов, построить тренды сопряженного изменения температуры и давления во времени, увязать их с тектоническими и структурными преобразованиями комплекса. Высокоглиноземистые бедные кальцием породы средних ступеней метаморфизма наиболее благоприятны для подобных исследований, поскольку минеральные равновесия метапелитов лучше других изучены экспериментально и теоретически. В результате получены новые данные о физико-химических условиях метаморфизма многих метапелитовых комплексов: туркестанского, алданского, боршитской серии на Северном Памире, белопотокской свиты Западных Карпат, комплексов Западного Узбекистана и др. Распространение этого метода на породы карбонатно-силикатного и метабазитового состава, а также на сопутствующие метаморфизму процессы гранитизации, мигматитообразования, регионального метасоматоза и др. открывает новые возможности в комплексном исследовании эндогенных процессов минералообразования.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Аранович Л.Я.* Биотит-гранатовые равновесия в метапелитах. //Очерки физико-химической петрологии. М.: Наука, 1983. Вып. 11. С. 121–136.
2. *Аранович Л.Я., Подлесский К.К.* Экспериментальное изучение равновесий гранат+кордиерит+ +кварц+силлиманит // Докл. АН СССР. 1981. **259**. № 6. С. 1440–1443.
3. *Аранович Л.Я., Подлесский К.К.* Равновесие: гранат+силлиманит+кварц+кордиерит. Эксперимент и расчеты // Минерал. журн. 1982. **4**, № 1. С. 20–32.
4. *Бакиров А.Б., Добрецов Н.Л.* Метаморфические комплексы восточной части Средней Азии. Фрунзе: Илим, 1972. 135 с.
5. *Коржинский Д.С.* Теоретические основы анализа парагенезисов минералов. М.: Наука, 1973. 288 с.
6. *Лаврентьева И.В.* Изучение регрессивного этапа эволюции метаморфизма пород Ханкайского массива (Приморье) методом фазового соответствия // Минерал. журн. 1983. **5**, № 3. С. 15–21.
7. *Лаврентьева И.В., Перчук Л.Л.* Фазовое соответствие в системе биотит–гранат. Экспериментальные данные //Докл. АН СССР. 1981. **260**, № 3. С. 731–734.
8. *Лаврентьева И.В., Перчук Л.Л.* Фазовое соответствие в системе биотит–гранат: Экспериментальные данные // V Всесоюз. симп. по проблеме изоморфизма. Черноголовка: ИХФ АН СССР, 1981. С. 127.
9. *Перчук Л.Л.* Равновесия породообразующих минералов. М.: Наука, 1970. 301с.
10. *Перчук Л.Л.* Термодинамические аспекты метаморфизма // Зональные и полиметаморфические комплексы. М.: Наука, 1983. С. 134–140.
11. *Перчук Л.Л.* Эволюция метаморфизма в свете термобарометрии минеральных и флюидно-минеральных равновесий // Термобарометрия и геохимия рудообразующих флюидов. Львов: Вільна: Україна, 1985. Ч. 2. С. 186–187.
12. *Перчук Л.Л., Федькин В.В.* Вывод *P–T* диаграмм для равновесий минералов переменного состава // Очерки физико-химической петрологии. М.: Наука, 1974. Вып. 4. С. 162–175.
13. *Перчук Л.Л., Федькин В.В.* Температурный и газовый режим формирования гранитоидов // Термодинамический режим метаморфизма. Л.: Наука, 1976. С. 97–105.
14. *Перчук Л.Л., Федькин В.В.* Эволюция *P–T* параметров при региональном метаморфизме // Геология и геофизика, 1986. № 7. С. 65–69.
15. *Перчук Л.Л., Лаврентьева И.В., Аранович Л.Я., Подлесский К.К.* Биотит-гранат-кордиеритовые равновесия и эволюция метаморфизма. М.: Наука, 1983. 196 с.
16. *Перчук Л.Л., Лаврентьева И.В., Котельников А.Р., Петрик И.* Сравнительная характеристика термодинамических режимов метаморфизма пород главного Кавказского хребта и Западных Карпат // Geol. Zbornik, Geol. Carpathica. **35**, N 1. P. 105–155.
17. *Плюснина Л.П.* Экспериментальное исследование метаморфизма базитов. М.: Наука, 1983. 158 с.
18. *Рудаков С.Г.* О метаморфической эволюции доверхнепалеозойских комплексов Восточных Карпат // Геология метаморфических комплексов. Свердловск: Горн. ин-т, 1983. С. 77–83.
19. *Укудеев Т.У.* Строение и условия образования туркестанского метаморфического комплекса (Южный Тянь-Шань). Фрунзе, 1973. 22 с.
20. *Федькин В.В.* Ставролит: Состав, свойства, парагенезисы, условия образования. М.: Наука, 1975. 272 с.
21. *Федькин В.В.* Неравновесные минеральные ассоциации как показатель метаморфической эволюции алюмосиликатных комплексов // Геология метаморфических комплексов. Свердловск: Горн. ин-т, 1982. С. 63–71.
22. *Федькин В.В.* Эволюция метаморфизма древнейших толщ Северного Памира // Докл. АН СССР. 1983. **268**, № 1. С. 175–180.
23. *Федькин В.В., Данилович Ю.Р.* Термодинамический режим метаморфизма домезозойских пород Раховских гор // Докл. АН СССР. 1986. **261**. N 3.
24. *Федькин В.В., Яковлева Л.Ю.* К вопросу об использовании силиката глинозема в петрологических исследованиях // Очерки физико-химической петрологии. М.: Наука, 1983. Вып. 11. С. 137–142.
25. *Федькин В.В., Гирнис А.В., Яковлева Л.Ю.* Термодинамические условия образования древнейших метаморфических толщ Северного Памира // Очерки физико-химической петрологии. М.: Наука, 1983. Вып. 11. С. 320–366.
26. *Fed'kin V.V.* Evolution of metamorphism and chemical heterogeneity of minerals // Intern. Min. Assoc. 13th Gen. Meet. Sofia, 1982. P. 272.
27. *Perchuk L.L., Podlesskii K.K., Aranovich L.Ya.* Calculation of thermodynamic properties of end-member minerals from natural parageneses // Adv. Phys. Geochem. Springer, 1981. P. 111–130.
28. *Perchuk L.L., Aranovich L.Ya., Podlesskii K.K.* et al. Precambrian granulites of the Aldan shield (Eastern Siberia) // J. Metamorph. Geol. 1985. N 3. p. 265–310.
29. *Robie R.A., Hemingway B.S., Fisher J.R.* Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298, 15 K and 1 bar (10^5 Pascals) pressure and at high temperature. Wash.: US. Government Print. Office, 1978. 456 p.

УДК 552.11 + 549.642 + 549.621.9

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

ИССЛЕДОВАНИЕ МИНЕРАЛОВ ПЕРЕМЕННОГО СОСТАВА КАК ИНДИКАТОРОВ УСЛОВИЙ МИНЕРАЛООБРАЗОВАНИЯ

Минералы переменного состава являются основным источником количественной информации о физико-химических условиях природного минералообразования. Их экспериментальные и термодинамические исследования представляют одну из важнейших петрологических задач. В настоящей работе излагаются некоторые результаты изучения минералов железистых формаций.

БИОТИТ И ОРТОПИРОКСЕН

Рентгеновские параметры твердых растворов ортопироксена и биотита

Были изучены следующие ряды твердых растворов[1]: 1) ортопироксены тройной системы $MgSiO_3$–$FeSiO_3$–$Al^{VI}Al^{IV}O_3$; 2) магнезиально-глиноземистые биотиты ряда $KMg_3AlSi_3O_{10}(OH)_2$–$KAl_3AlAl_3O_{10}(OH)_2$; 3) магнезиально-железистые биотиты ряда $KMg_3AlSi_3O_{10}(OH)_2$–$KFe_3AlSi_3O_{10}(OH)_2$. Синтез минералов проводили на гидротермальных или газовых установках при T = 750°С, P = 2900 бар и буферах *QFM* и *NNO* (*Bi*) и T = 800–900°С, P = 980–4900 бар и буферах *WM* и *QFM* (*Opx*) из механической смеси реактивов или соосажденных гелей.

Определены зависимости состав–межплоскостные расстояния рефлексов (610) и (10.1.0) ортопироксенов и (202)–(133), (060)–(331) и (061)–(330) биотитов, а также исследованы зависимости состав–параметры элементарной ячейки (ПЭЯ) биотитов ряда *Phl–Ann*.

Угловое положение рентгеновских отражений определяли по максимуму пиков, их съемку проводили на дифрактометре HZG-3 в шаговом режиме через 0,01° с накоплением импульсов в каждой точке в течение 20–40 с. Внутренним стандартом служил кремний. Исследование параметров элементарной ячейки проведено на трех образцах магнезиально-железистых биотитов, синтезированных при T = 750°С, P = 2900 бар и буфере *QFM*. В интервале θ_{CoK_α} = 11–36° было определено угловое положение 22–27 рефлексов. Расчет теоретической дифрактограммы и уточнение ПЭЯ проводили по специальной программе. По результатам исследований ортопироксенов, содержащих до 10 мол.% глинозема, получены следующие уравнения регрессии при $X^{Fe(1)}$ = 0:

$$d_{(610)} = 2{,}8721 - 0{,}08933\, X^{Al(1)}, \quad n = 10, \quad r = -0{,}980, \quad \sigma = 0{,}0005; \qquad (1)$$

$$d_{(10.1.0)} = 1{,}78519 - 0{,}05154\, X^{Al(1)}, \quad n = 9, \quad r = -0{,}983, \quad \sigma = 0{,}0003. \qquad (2)$$

---

[1] Приняты следующие условные обозначения: *Amf* – амфибол; *An* – анортит; *Ann* – аннит; *Bi* – биотит; *Cpx* – клинопироксен; *Cum* – куммингтонит; *Di* – диопсид; *En* – энстатит; *Fs* – ферросилит; *Fsp* – калиевый полевой шпат; *Gr* – гранат; *Gros* – гроссуляр; *Hd* – геденбергит; *Hem* – гематит; *Ky* – кианит; *Ms* – мусковит; *Mt* – магнетит; *Ol* – оливин; *Opx* – ортопироксен; *Phl* – флогопит; *Q* – кварц; *Sil* – силлиманит; *Wo* – волластонит; d – межплоскостное расстояние (в Å); $X^{Fe(1)} = Fe/(Fe + Mg)$; $X^{Fe(2)} = Fe/(Fe + Mg + Ca)$; $X^{Fe(3)} = Fe/(Fe + Mg + Ca + Mn + Al/2)$; $X^{Fe(4)} = Fe/(Fe + Ca)$; $X^{Fe(5)} = Fe/(Fe + Ca + Al/2)$; $X^{Fe(6)} = Fe/(Mg + Fe + Al^{VI})$; $X^{Al(1)} = Al^{VI}/(Mg + Al^{VI})$; $X^{Al(2)} = Al^{VI}/(Mg + Fe + Al^{VI})$; $X^{Al(3)} = Al/2/(Fe + Ca + Al/2)$; $X^{Mg} = Mg/(Mg + Fe + Ca)$; $X^{Ca} = Ca/(Ca + Fe + Mg)$; n – число экспериментальных точек; r – коэффициент линейной корреляции; σ – среднеквадратичное отклонение; $n_{H_2O} = P_{H_2O}/P_{общ}$.

Таблица 1

Сопоставление рассчитанных значений $d_{(610)}$ природных ортопироксенов по данным ПЭЯ и уравнению (5)

№ обр.	$X^{Fe(6)}$	$X^{Al(2)}$	$d_{(610)}$, ПЭЯ	$d_{(610)}$, (5)	Δd	Литературный источник
39	0,198	0,100	2,8696 (4) *	2,8720 (11)	−0,0024	[15]
40	0,198	0,105	2,8702 (9)	2,8717 (11)	−0,0015	[15]
45	0,155	0,115	2,8693 (9)	2,8693 (11)	0	[15]
SQ2–70	0,106	0,070	2,8706 (6)	2,8705 (11)	0,0001	[20]

*В скобках – неопределенность, соответствующая последним значащим цифрам.

Таблица 2

Параметры элементарной ячейки синтетических биотитов ряда *Phl–Ann*

$X^{Fe(1)}$	a, Å	b, Å	c, Å	β, °	V, Å^3	V, см^3/моль
0,2	5,335 (2)	9,240 (3)	10,306 (4)	99,94 (5)	500,4 (5)	150,70 (16)
0,5	5,361 (5)	9,274 (2)	10,301 (4)	99,97 (5)	504,4 (7)	151,91 (21)
0,7	5,380 (6)	9,299 (3)	10,302 (5)	100,04 (7)	507,5 (9)	152,84 (27)

При фиксированных значениях $X^{Al(2)} = 0{,}01$ и 0,05 соответственно получены зависимости

$$d_{(610)} = 2{,}8716 + 0{,}03051\,X^{Fe(6)} + 0{,}00371\,(X^{Fe(6)})^2,\quad n = 6,\quad \sigma = 0{,}0010; \tag{3}$$

$$d_{(610)} = 2{,}8681 + 0{,}03701\,X^{Fe(6)} - 0{,}0043\,(X^{Fe(6)})^2,\quad n = 12,\quad \sigma = 0{,}0009. \tag{4}$$

Аппроксимацией по глиноземистости коэффициентов уравнений (3), (4) и соответствующего уравнения при $X^{Al(2)} = 0$ [11] получено выражение

$$d_{(610)} = (2{,}8726 - 0{,}09018\,X^{Al(2)}) + (0{,}0285 + 0{,}1713\,X^{Al(2)})X^{Fe(6)} + \tag{5}$$

$$+ (0{,}0061 - 0{,}2099\,X^{Al(2)})(X^{Fe(6)})^2;$$

среднеквадратичное отклонение аппроксимации свободного члена 0,0011 Å. Последнее уравнение достаточно хорошо описывает также природные высокоглиноземистые *Opx* (суммарная примесь Mn, Ca – до 1,5 моль.%) с известными параметрами элементарной ячейки. Результаты расчетов $d_{(610)}$ по данным ПЭЯ и уравнению (5) сопоставлены в табл. 1. В результате исследований биотитов были получены следующие зависимости: для магнезиально-глиноземистых биотитов

$$d_{(202)-(\bar{1}33)} = 2{,}1791 - 0{,}03684\,X^{Al(1)},\quad n = 11,\quad r = -0{,}990,\quad \sigma = 0{,}0004; \tag{6}$$

$$d_{(060)-(\bar{3}31)} = 1{,}5347 - 0{,}03498\,X^{Al(1)},\quad n = 12,\quad r = -0{,}982,\quad \sigma = 0{,}0005; \tag{7}$$

для магнезиально-железистых биотитов, синтезированных при буфере *QFM*

$$d_{(202)-(\bar{1}33)} = 2{,}1791 + 0{,}02152\,X^{Fe(1)},\quad n = 25,\quad r = 0{,}996,\quad \sigma = 0{,}0007; \tag{8}$$

$$d_{(060)-(\bar{3}31)} = 1{,}5349 + 0{,}02234\,X^{Fe(1)},\quad n = 28,\quad r = 0{,}998,\quad \sigma = 0{,}0004; \tag{9}$$

$$d_{(061)-(\bar{3}30)} = 1{,}5178 + 0{,}02144\,X^{Fe(1)},\quad n = 21,\quad r = 0{,}997,\quad \sigma = 0{,}0005; \tag{10}$$

для магнезиально-железистых биотитов, синтезированных при буфере *NNO*

$$d_{(202)-(\bar{1}33)} = 2{,}1789 + 0{,}02036\,X^{Fe(1)},\quad n = 19,\quad r = 0{,}991,\quad \sigma = 0{,}0005; \tag{11}$$

$$d_{(060)-(\bar{3}31)} = 1{,}5347 + 0{,}02222\,X^{Fe(1)},\quad n = 19,\quad r = 0{,}997,\quad \sigma = 0{,}0003. \tag{12}$$

Полученные нами выражения для рефлекса (060) – ($\bar{3}$31) практически полностью совпадают с известными по литературным данным [22, 29]. Результаты исследований ПЭЯ биотитов представлены в табл. 2.

Установлено, что параметры *a*, *b*, β и элементарные объемы с ростом железистости возрастают, а параметр *c* незначительно уменьшается, что согласуется с литературными данными [22, 29 и др.]. С учетом данных [22, 29 и др.] для магнезиальных составов полученные результаты указывают на линейное изменение объема элементарной ячейки *Bi*, синтезированных при *QFM* буфере в зависимости от его железистости:

Распределение Fe и Mg между биотитом и ортопироксеном при давлении 4900 бар

Распределение железа и магния между синтетическим биотитом $K(Mg, Fe)_3 \times \times AlSi_3O_{10}(OH)_2$ и ортопироксеном $(Mg, Fe)SiO_3$ изучали в широком интервале составов при T = 700, 750 и 800° С и *QFM* буфере. Эксперименты проводили методом минеральной ассоциации на гидротермальных установках (погрешность по температуре ±5° С, по давлению ±1–2%). Соотношение фаз составляло 1*Bi*:3*Opx*, 1*Bi*:3 *Opx* :3*Q* или реже (при T = 800° С) 1 *Bi* : 3 *Opx* : 9*Q*. В ряде случаев использовали смеси, содержащие два различных по составу ортопироксена.

Исследование фазового состава продуктов опытов проводили оптическим и рентгенодифракционным методами, предварительную оценку железистости минералов – ретгенометрически по угловому положению рефлексов (610) у *Opx*, (202) – ($\bar{1}$33) и (060) – ($\bar{3}$31) у *Bi*. Основной метод определения составов – энергодисперсионный микроанализ на приборе МВ-1 ("Camebax"). При микрозондовом анализе установлено, что в отличие от исходных биотитов, синтезированных при избытке K_2CO_3 и ограниченном количестве воды, биотиты после экспериментов на равновесие характеризуются постоянным дефицитом калия на 3–10% относительно ряда *Phl–Ann*. Можно полагать, что этот дефицит связан с вхождением в структуру биотита H_3O^+ [16], так как соотношение других компонентов (Mg, Fe, Al, Si) вполне соответствует данному ряду. При микроанализе ортопироксенов из опытов на равновесие не было обнаружено изоморфного глинозема. Анализ полученных результатов показал, что уже при длительности эксперимента 4–6 сут состав значительной части исходных фаз изменяется. При этом *Bi* имеет практически гомогенный состав. В то же время полная гомогенность ортопироксена достигается лишь в отдельных случаях. Даже длительные эксперименты (13 сут), так же как и проведенные в несколько циклов (суммарное время 18–23 сут), не уменьшают спектр составов этого минерала в продуктах опытов. Характерно, что рентгенометрический метод в данном случае не фиксирует гетерогенности минералов – рефлексы их достаточно симметричны и обычно в пределах ошибок метода отвечают составу новообразованных продуктов, очевидно преобладающих в общей массе вещества. Для ряда опытов состав минералов определяли в различных участках отдельных кристаллов. Найдено, что биотит обычно существенно гомогенен, в то время как ортопироксен в большинстве случаев гетерогенен. Неоднородность составов зерен отражает, очевидно, как реальную гетерогенность, так и фиктивную, обусловленную недостаточной локальностью микроанализа при относительно малых размерах зерен *Opx*. При этом составы реально существующих гетерогенных участков кристалла усредняются (в разной степени в зависимости от их соотношения в зоне возбуждения электронного зонда). В такой ситуации основным критерием для идентификации равновесных составов и отбраковки фиктивных и метастабильных является, очевидно, совпадение результатов статистически представительных экспериментов, выполненных в кинетически различных условиях (для биминеральных ассоциаций – это разные составы исходных минералов, различные валовые составы исходных смесей и др.). Для оценки равновесных–неравновесных соотношений минералов в продуктах опытов выделяли 2–5 групп анализов *Opx* (реже *Bi*) так, чтобы различие между их средними составами превышало погрешность анализа, и проводили статистическую обработку результа-

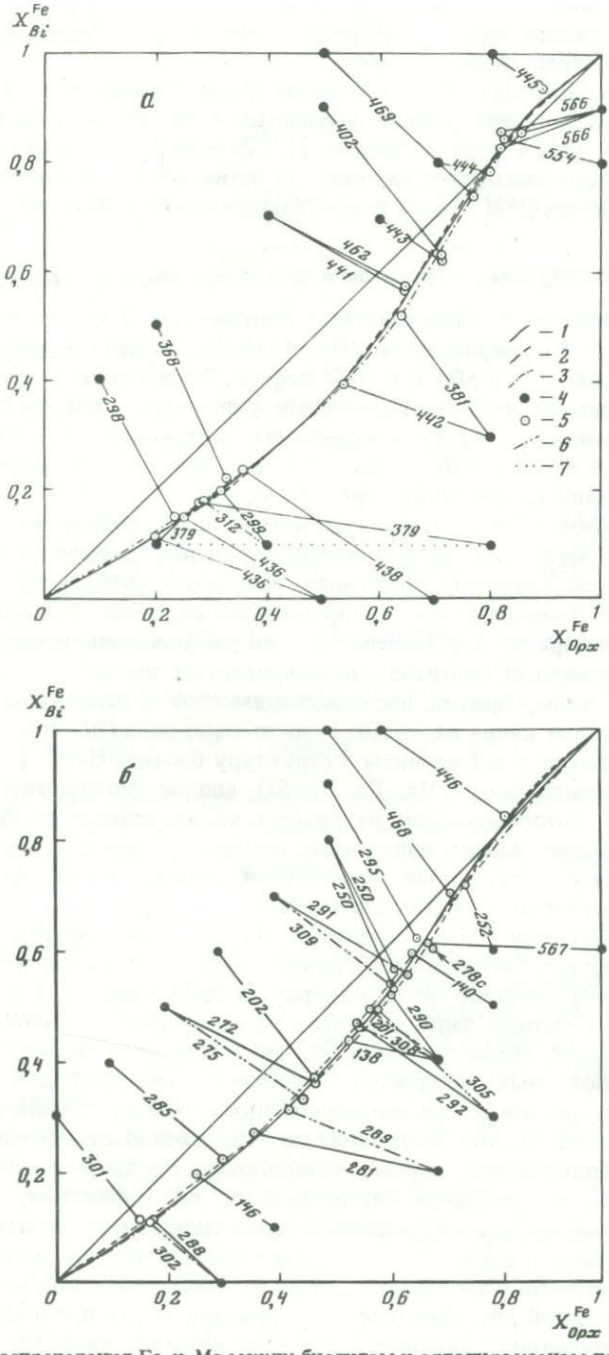


Рис. 1. Изотермы распределения Fe и Mg между биотитом и ортопироксеном при T = 700 (*а*), 750 (*б*) и 800° С (*в*)

1–3 — изотермы распределения: *1* — по совокупности данных о равновесных составах для всех температур, *2* — с учетом всех обнаруженных составов фаз (равновесных, промежуточных, фиктивных), *3* — по равновесным составам при фиксированной температуре; *4*, *5* — составы фаз: *4* — исходные, *5* — равновесные; *6* — последующий цикл экспериментов для данных исходных составов; *7* — два исходных состава ортопироксена

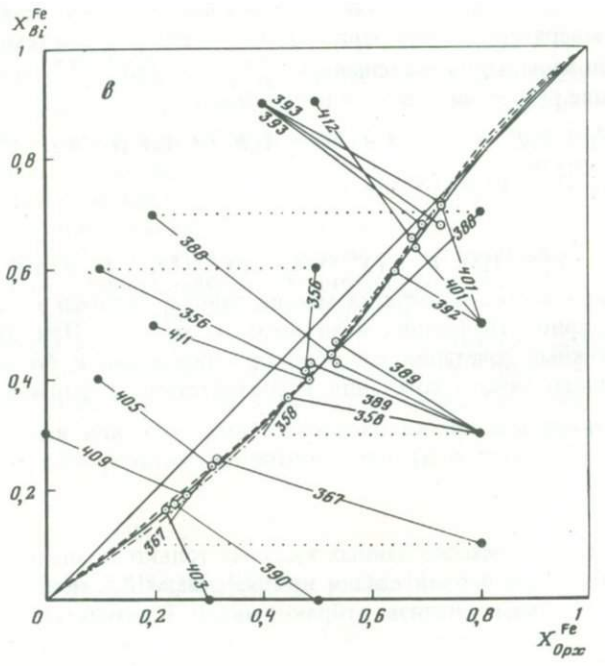


Рис. 1 (окончание)

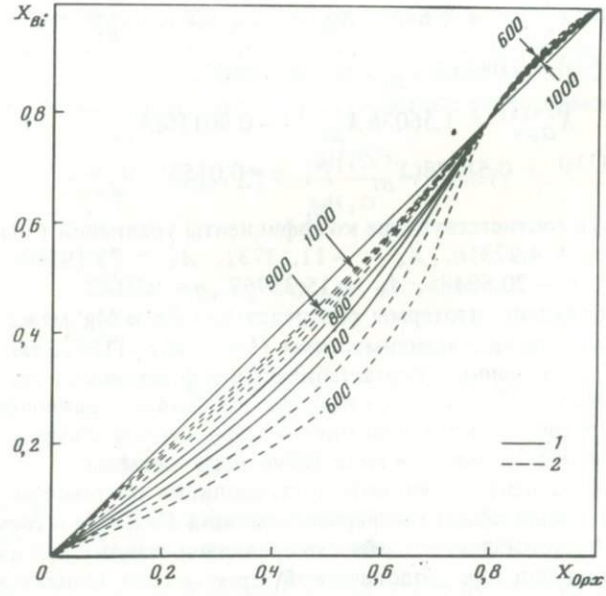


Рис. 2. Изотермы распределения Fe и Mg между биотитом и ортопироксеном
1 — экспериментальные, *2* — экстраполированные

тов как отдельных экспериментов, так и совокупности данных для каждой температуры и для всех температур одновременно. При этом для каждой температуры подбирали наилучшую полиноминальную зависимость $X_{Opx}^{Fe(1)} = f(X_{Bi}^{Fe(1)})$, а для всех температур находили уравнение регрессии для двух переменных

$$X_{Opx}^{Fe(1)} = A_1F_1 + A_2F_2 + A_3F_3 + A_4F_1t + A_5F_2t + A_6F_3t + A_7F_1t^2 + \\ + A_8F_2t^2 + A_9F_3t^2 + (X_{Bi}^{Fe(1)})^4, \quad (14)$$

где $F_1 = X_{Bi}^{Fe(1)} - (X_{Bi}^{Fe(1)})^4$; $F_2 = (X_{Bi}^{Fe(1)})^2 - (X_{Bi}^{Fe(1)})^4$; $F_3 = (X_{Bi}^{Fe(1)})^3 - (X_{Bi}^{Fe(1)})^4$; $t = 10^3/T$ K. На первой стадии расчетов массив данных включал все выделенные группы анализов, кроме явно отвечающих исходному материалу. При этом учитывали все формально возможные сочетания составов ортопироксена и биотита, а также значимость (вес) каждого такого сочетания в соответствии с формулой

$$W = \frac{n_{Opx} + n_{Bi}}{\sqrt{\sigma_{Opx}^2 + \sigma_{Bi}^2}}. \quad (15)$$

На последующих стадиях массив данных включал только те анализы, отклонение которых от расчетного после первой стадии не превышало 2,5 мол. % (по железистости ортопироксена). Остальные анализы отбраковывали. В результате получены следующие зависимости:

для $T = 700°C$ $X_{Opx}^{Fe(1)} = 1{,}72088\, X_{Bi}^{Fe(1)} - 0{,}50661\, (X_{Bi}^{Fe(1)})^2 - \\ - 1{,}57790\, (X_{Bi}^{Fe(1)})^3 + 1{,}36356 (X_{Bi}^{Fe(1)})^4$, $\sigma = 0{,}0138$; (16)

для $T = 750°C$ $X_{Opx}^{Fe(1)} = 1{,}68355\, X_{Bi}^{Fe(1)} - 1{,}36421\, (X_{Bi}^{Fe(1)})^2 + \\ + 0{,}59322 (X_{Bi}^{Fe(1)})^3 + 0{,}08735\, (X_{Bi}^{Fe(1)})^4$, $\sigma = 0{,}0173$; (17)

для $T = 800°C$ $X_{Opx}^{Fe(1)} = 1{,}56036\, X_{Bi}^{Fe(1)} - 0{,}90110 (X_{Bi}^{Fe(1)})^2 - \\ - 0{,}17502 (X_{Bi}^{Fe(1)})^3 + 0{,}51578 (X_{Bi}^{Fe(1)})^4$, $\sigma = 0{,}0153$; (18)

для всех температур соответствующие коэффициенты уравнения (14): $A_1 = 4{,}59398$, $A_2 = -8{,}29838$, $A_3 = 4{,}97316$, $A_4 = -11{,}13731$, $A_5 = 28{,}19304$, $A_6 = -20{,}98240$, $A_7 = 8{,}25072$, $A_8 = -20{,}80485$, $A_9 = 15{,}35967$, $\sigma = 0{,}0143$.

На рис. 1 представлены изотермы распределения Fe и Mg между биотитом и ортопироксеном в соответствии с зависимостями (14), (16)–(18), а также результаты экспериментов без отбракованных (метастабильных и фиктивных) составов. Полученные выражения с достаточно высокой точностью описывают равновесные соотношения минералов и удовлетворяет критерию оценки равновесных соотношений. Отбракованные анализы отвечают фиктивным и метастабильным составам.

Рис. 2, где представлены результаты экстраполяции по температуре, иллюстрирует заметный температурный эффект перераспределения Fe и Mg в сосуществующих ортопироксене и биотите (особенно для области средних составов), что и определяет важное значение этой ассоциации для геологической термометрии. Однако в настоящее время полученные нами данные могут быть использованы с этой целью только в случае чистых природных ассоциаций, без заметной примеси титана и избыточного алюминия.

Степень окисления железа в биотитах ряда флогопит–аннит

Образцы для исследований были синтезированы при $T = 750^\circ$ С, $P = 2900$ бар и буферах *QFM* и *NNO*. Часть экспериментов при буфере *QFM* включала предварительный синтез и отжиг с содержанием воды в ампуле 15 мас. %. Были выполнены химико-аналитические[1] определения содержания общего железа, FeO и Fe_2O_3 и исследования дегидратации и депротонизации на дериватографе[2] в интервале температур 100–910° С и пиролитическом анализаторе CHN-1 при 400, 800, 900 и 1000° С.

По 25 химическим определениям $FeO_{общ}$ в биотитах с $X^{Fe(1)} = 0{,}10–0{,}80$ среднеквадратичное отклонение от номинальных значений составило 0,87 мас. %, $r = 0{,}992$. По исследованию воспроизводимости среднеквадратичное отклонение для FeO 0,38 мас. %, что определяет погрешность отношения $Fe^{3+}/(Fe^{2+} + Fe^{3+})$ до 1,5–7% в зависимости от общей железистости минерала. Результаты определения FeO и Fe_2O_3 представлены в табл. 3, результаты пиролитических исследований – в табл. 4.

Известно [27, 29, 30 и др.], что в железосодержащих биотитах в зависимости от условий их образования или лабораторной обработки происходит изменение степени окисления железа за счет реакций депротонизации (или дегидроксилации) – гидрогенации:

$$K[Mg_{1-X}Fe^{2+}_X]_3AlSi_3O_{10}(OH)_2 \rightleftarrows$$

$$\rightleftarrows K[Mg_{1-X}Fe^{2+}_{X-Z}Fe^{3+}_Z]_3AlSi_3O_{10}[(OH)_{2-3Z}O_{3Z}] + 3Z/2\,H_2,$$

где $0 \leqslant X = X^{Fe(1)} \leqslant 1$, $0 \leqslant Z \leqslant 2/3$. Если $X \leqslant 2/3$, то при максимальном окислении $Z = X$; если $X > 2/3$, то $Z = 2/3$. Эти реакции протекают даже при сравнительно низких температурах с большой скоростью и не сопровождаются разрушением структуры слюды. Поэтому можно предположить, что при нагреве достигается максимальное окисление согласно приведенной выше реакции, а выделяющийся водород полностью удаляется из биотита. Сопоставляя измеренное количество окисленного на горячей окиси меди водорода и известное содержание общего железа (метод 1) или определяя дефицит содержания воды по отношению к формульному (метод 2), можно определить содержание двух- и трехвалентного железа. Расчетные формы имеют вид:

$$\text{метод 1: } m^{FeO}_{расч} = C_1\, m^{H_2O}_{окисл}, \quad \text{где} \quad C_1 = \frac{2M^{FeO}}{M^{H_2O}} = 7{,}9767;$$

$$\frac{Fe^{3+}}{Fe^{3+} + Fe^{2+}} = 1 - C_2 \frac{m^{H_2O}_{окисл}}{m^{FeO}_{общ}}, \text{ где } C_2 = C_1/A^H = 7{,}9134;$$

$$\text{метод 2: } \frac{Fe^{3+}}{Fe^{3+} + Fe^{2+}} = 2\left(1 - \frac{m^{H_2O}_{общ}}{m^{H_2O}_{номинал}}\right)/3 \cdot X^{Fe(1)};$$

где M^{FeO}, M^{H_2O}, A^H – молекулярные массы FeO, H_2O и атомная масса водорода соответственно; $m^{FeO}_{расч}, m^{FeO}_{общ}$ – определяемая при CHN-анализе и известная концентрация общего FeO; $m^{H_2O}_{окисл}$ – концентрация воды за счет окисления водорода (окисленной воды); $m^{H_2O}_{общ}$ – концентрация суммарной окисленной и гидроксильной воды;

[1] Химико-аналитические и пиролитические исследования проводились в ЛФХМИ ИЭМ АН СССР. Руководитель В.И. Тихомирова, аналитики Н.И. Чернавина, Л.Е. Постнова, Т.А. Десятова, С.К. Кошемчук.

[2] Исследование проведено в лаборатории ИГЕМ АН СССР, руководитель Г.А. Пилоян.

Таблица 3

Результаты химического определения Fe^{2+} и Fe^{3+} в биотитах, синтезированных при буфере *QFM*

№ оп.	$X^{Fe(1)}$, номинал	FeO, мас. %	Fe_2O_3, мас. %	$X^{Fe^{2+}}$	$X^{Fe^{3+}}$	$Fe^{3+}/(Fe^{2+}+Fe^{3+})$
519*	0,2	6,81	2,83	0,145	0,054	0,272
505	0,3	10,39	3,57	0,229	0,070	0,236
507	0,4	14,30	4,04	0,318	0,081	0,202
524	0,5	17,58	6,68	0,372	0,127	0,254
521	0,6	21,71	5,66	0,485	0,114	0,190
526	0,7	25,40	6,00	0,577	0,122	0,175
602**	0,1	3,79	2,29	0,064	0,035	0,351
603	0,2	8,50	2,97	0,152	0,047	0,239
593	0,3	12,78	3,92	0,235	0,064	0,216
595	0,4	15,29	3,75	0,327	0,072	0,180
596	0,65	26,47	5,48	0,547	0,102	0,157

*Неотожженные образцы. ** Отожженные образцы.
$X^{Fe^{2+}} = Fe^{2+}/(Mg + Fe^{2+} + Fe^{3+})$ и $X^{Fe^{3+}} = Fe^{3+}/(Mg + Fe^{2+} + Fe^{3+})$ рассчитывали через номинальную железистость – $X^{Fe(1)}$, номинал.

Таблица 4

Результаты пиролитических исследований биотитов, синтезированных при буферах *NNO* и *QFM*

№ оп.	$X^{Fe(1)}$	Номинальное содержание, мас. %		m^{H_2O} окисл. (max), мас.%*	Содержание FeO по данным химического анализа, мас. %	Количество воды окисленной и общей, мас.%**	m^{FeO} расч., мас. %	$\frac{Fe^{3+}}{Fe^{2+}+Fe^{3+}}$
		FeO	H_2O					
Метод 1: $T_{изм}$ = 800°C (900°C), буфер *NNO*								
345	0,1	5,05	4,22	0,63	4,21	0,43 (0,54)	3,43	0,326
346	0,2	9,88	4,13	1,24	7,54	0,84 (0,89)	6,70	0,327
347	0,3	14,51	4,04	1,82	11,90	1,21 (1,10)	9,65	0,340
348	0,4	18,94	3,96	2,37	13,56	1,61 (2,38)	12,84	0,327
Метод 2: $T_{изм}$ = 1000° C, буфер *QFM*								
603	0,2	9,88	4,13	1,24	8,50	3,90	8,03	0,187
595	0,4	18,94	3,96	2,37	15,29	3,08	14,64	0,227
596	0,65	29,26	3,76	3,67	26,47	3,16	24,46	0,164

*Максимально возможное количество окисленной воды.
** Измеренные количества воды окисленной (метод 1) и общей (метод 2).

$m^{H_2O}_{номинал}$ – номинальная концентрация воды без учета депротонизации исходного биотита; $m^{H_2O}_{окисл}$, $m^{H_2O}_{общ}$ определялись при CHN-анализе раздельно при T = 800 и 1000° C. По данным пиролитического CHN-анализа, депротонизация в заметном масштабе происходит уже при T = 400° C, количество окисленной воды при этом 0,5–1,1 мас.%. При исследовании тех же образцов при T = 800 и 900° C обнаружено (см. табл. 4) совпадение количества окисленной воды при $X^{Fe(1)} = 0,1–0,3$. Это указывает на отсутствие при этих условиях заметной дегидратации биотитов таких составов. Заметное расхождение для $X^{Fe(1)}_{Bi} = 0,4$ свидетельствует о начале дегидратации при $T_{изм}$ = 900° C. Установлена также практически линейная зависимость количества окисленной воды или соответ-

ственно выделяющегося водорода от железистости при $T = 800^\circ C$ и ее (его) дефицит по сравнению с максимально возможным (см. табл. 4). Этот дефицит отражает степень окисления железа в исходном биотите. При термогравитационных исследованиях обнаружено плавное изменение массы биотита (два образца с $X^{Fe(1)} = 0{,}60$), которое прекращается при температуре около 900°С. Выявленные при этом потери массы вследствие опережающей депротонизации в 2–3 раза меньше, чем теоретически возможные за счет дегидратации. Наши пиролитические исследования при $T = 1000^\circ C$ показали, в свою очередь, что количество суммарной воды с учетом депротонизации (окисление H_2 на CuO) приближается к номинальным значениям (см. табл. 4). Дефицит воды и в этом случае связан с окислением железа в исходном биотите.

Полученные данные о степени окисления железа в биотитах позволяют сделать следующие выводы: в зависимости от летучести водорода при синтезе в биотитах значительно изменяется степень окисления железа; при фиксированных T, P, f_{H_2} концентрация оксианнитового минала возрастает (рис. 3), а отношение $Fe^{3+}/(Fe^{2+} + Fe^{3+})$ слабо уменьшается (см. табл. 3) с ростом общей железистости; при летучестях водорода, регулируемых буферами *QFM* и *NNO*, степень окисления железа значительно выше, чем определенная рентгенометрическим, оптическим [30], а также мёссбауэровским [28] методами (см. рис. 3).

КЛИНОПИРОКСЕНСОДЕРЖАЩИЕ МИНЕРАЛЬНЫЕ АССОЦИАЦИИ

Ассоциация ортопироксен + клинопироксен + магнетит + кварц

Для оценки летучести кислорода при метаморфизме железистых формаций докембрия широко используется ортопироксен-магнетит-кварцевый геооксометр [5], основанный на экспериментальном исследовании "чистой" системы $FeO–MgO–SiO_2–H_2O–O_2$. При этом для учета примесей дополнительных компонентов рекомендовано железистость *Opx* представлять в виде $X_{Opx}^{Fe(3)}$. Допускалось также, что в пределах точности экспериментальных данных активности примесных компонентов равны их концентрациям (при суммарном содержании не более 2–4 мол.%). С другой стороны, такой подход позволил бы использовать и составы *Cpx* в ассоциации с *Opx, Mt* и *Q* для геологической оксометрии даже при отсутствии аналитических данных для *Opx*. В соответствии с полученными ранее данными [8]

$$X_{Opx}^{Fe(2)} = [A_0 X_{Cpx}^{Fe(2)} + A_1 (X_{Cpx}^{Fe(2)})^2 + A_2 (X_{Cpx}^{Fe(2)})^3 + A_3 (X_{Cpx}^{Fe(2)})^4] / exp[(0{,}6894 \cdot 10^{-3} P/T)] \quad (19)$$

Параметры A_i для различных температур (T, K) определяются по зависимости

$$A_i = a_i + b_i 10^3/T + c_i (10^3/T)^2 \ [8]. \quad (20)$$

Определяя $X_{Opx}^{Fe(2)}$ через выражения (19), (20), можно получить зависимость состава *Cpx* (для ассоциации *Opx + Cpx + Mt + Q*) от летучести кислорода для определенных T и P (клинопироксен-магнетит-кварцевый геооксометр). Техника и методика экспериментов описаны ранее [18]; результаты при 800°С представлены на рис. 4. В соответствии с правилом фаз изучаемая нами четырехминеральная ассоциация (*Opx + Cpx + Mt + Q*) при постоянных $T–P$ параметрах должна характеризоваться вполне определенными составами *Opx* и *Cpx*. Полученные в экспериментах отклонения соизмеримы с ошибками определения составов минералов, но могут быть связаны и с неполным достижением равновесия. В среднем (по всем опытам) $X^{Fe(2)}$ *Opx* и *Cpx* составляют соответственно: при 800°С 0,630±0,02 и 0,374±0,011, при 750°С 0,609±0,032 (0,624± ± 0,02, если исключить оп. 399 и 419) и 0,294 ± 0,015. Эти данные в пределах точности эксперимента (0,02 мол. дол.) совпадают с результатами расчетов при f_{O_2}, соответствующей буферу *NNO* по зависимостям (19), (20): при 800°С 0,646 и 0,373; при 750°С

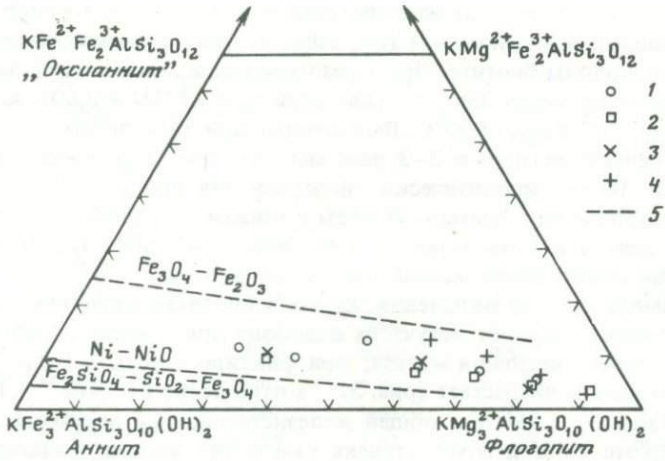


Рис. 3. Составы синтетических биотитов квазитройной системы *Phl–Ann* –оксианнит

1, *2* – буфер *QFM*, химический анализ: *1* – неотожженные образцы, *2* – отожженные образцы; *3* – буфер *QFM* (CHN-анализ, отожженные образцы); *4* – буфер *NNO* (CHN-анализ, неотожженные образцы); *5* – данные [30]

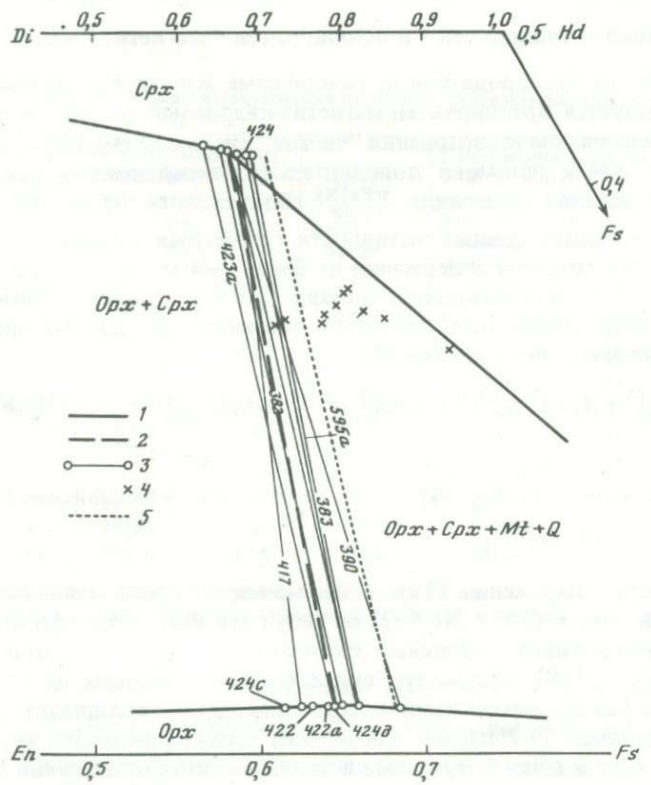


Рис. 4. Составы пироксенов в ассоциации *Opx* + *Cpx* + *Mt* + *Q* при $P_{общ}=P_{H_2O}=2940$ бар, f_{O_2}, соответствующей буферу *NNO*, и $T = 800°C$

1 – расчетные границы полей устойчивости ассоциаций минералов (поле *Opx* + *Cpx* – по [18]); *2* – экспериментальная (среднестатистическая) граница устойчивости ассоциации *Opx* + *Cpx* + *Mt* + *Q*; *3* – экспериментально определенные составы сосуществующих пироксенов (числа – номера опытов); *4* – валовые составы исходных смесей; *5* – границы, построенные исходя из предположения отсутствия влияния Ca на зависимость $\lg f_{O_2} - X^{Fe(1)}_{Opx}$

0,628 и 0,310. С другой стороны, положение границ устойчивости ассоциации *Opx* + + *Cpx* + *Mt* + *Q*, построенных без учета влияния Ca на зависимость $\lg f_{O_2} - X_{Opx}^{Fe(1)}$ (см. рис. 4), выходит за пределы экспериментальных ошибок. Таким образом, экспериментально подтверждена возможность использования данных, полученных в чистых системах, для расчета равновесия с минералами, содержащими элементы примеси (по крайней мере не более 2–4 мол.%). Предлагаемая схема расчета позволяет использовать *Cpx* (в ассоциации с *Opx*, *Mt* и *Q*) для геологической оксометрии.

Сосуществующие гранат, клинопироксен и кварц в системе $FeO–CaO–Al_2O_3–SiO_2–H_2O$

Эксперименты выполняли на гидротермальной установке внешнего нагрева. Летучесть кислорода поддерживали на уровне железо-магнетитового либо вюстит-магнетитового буфера по методу двойных ампул. Опыты проводили методом синтеза и методом минеральной ассоциации. Синтез исходных *Cpx*, *Ol*, *Wo*, *An*, *Gr* проводили из стандартных реактивов при температурах 700–800°C, давлениях 1–5 кбар и длительности

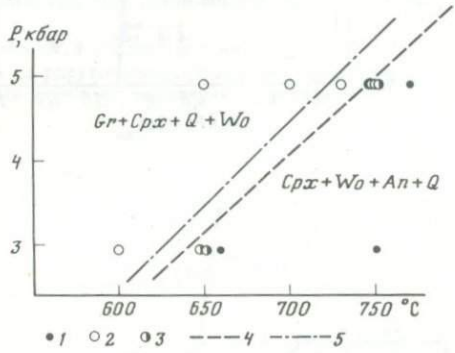


Рис. 5. Граница устойчивости ассоциации маложелезистого граната с *Cpx* и *Q*
1 – *Cpx* + *Wo* + *An* + *Q*; *2* – *Gr* + *Cpx* + *Q* + *Wo*; *3* – *Cpx* + *Wo* + *An* + *Q* + *Gr*; *4* – граница устойчивости *Gr* с *Q*; *5* – положение линии реакции *Gros* + *Q* = *An* + 2*Wo* по [23]

3–5 сут. Специальные рентгеновские исследования показали, что для определения состава гранатов с $X_{Gr}^{Fe(4)} > 0{,}6$ применимы данные [21] для дифрактометрического анализа; при $X_{Gr}^{Fe(4)} < 0{,}6$ из-за вхождения Fe^{3+} с этой целью использовали рентгеновский микроанализатор. Данные микроанализа для синтезированных клинопироксенов позволили получить зависимости, связывающие железистость и глиноземистость *Cpx* с величиной межплоскостного расстояния для рефлексов (150), (060), $(35\bar{2})$:

$$d_{\alpha(150)} = 1{,}7565 + 0{,}03282\, X_{Cpx}^{Fe(5)} - 0{,}15178\, X_{Cpx}^{Al(3)} - 1{,}27153\, (X_{Cpx}^{Al(3)})^2; \quad (21)$$

$$d_{\alpha(060)} = 1{,}48791 + 0{,}03186\, X_{Cpx}^{Fe(5)} + 0{,}09469\, X_{Cpx}^{Al(3)} + 4{,}49550\, (X_{Cpx}^{Al(3)})^2; \quad (22)$$

$$d_{\alpha(35\bar{2})} = 1{,}40380 + 0{,}02794\, X_{Cpx}^{Fe(5)} - 0{,}0753\, X_{Cpx}^{Al(3)} - 0{,}39035\, (X_{Cpx}^{Al(3)})^2. \quad (23)$$

Графическое решение системы уравнений (21), (22) или (23) позволяет определять состав *Cpx* с ошибкой по $X_{Cpx}^{Fe(5)}$ не более ± 0,015 и по $X_{Cpx}^{Al(3)}$ не более ± 0,005 для интервалов $0{,}5 \leqslant X_{Cpx}^{Fe(5)} \leqslant 0{,}6$ и $0 \leqslant X_{Cpx}^{Al(3)} \leqslant 0{,}03$.

Поисковые эксперименты при 1960–4900 бар показали, что *Gr*, *Cpx* и *Q* совместно встречаются только в продуктах опытов при *P* = 4900 бар и валовых составах более железистых, чем 0,5. В маложелезистой области *Gr* и *Cpx* ассоциируют с *Wo* и *An* (без *Q*).

Для определения *T*–*P* границ устойчивости ассоциации высококальциевого граната и клинопироксена с кварцем проведены эксперименты при давлениях 4900 и 2940 бар с исходной навеской: *Gr*, *Cpx*, *Wo*, *An*, *Q* (рис. 5). На рис. 5 приведены также данные [23] по положению линии реакции *Gros* + *Q* = *An* + 2*Wo*. Оказалось, что вхождение

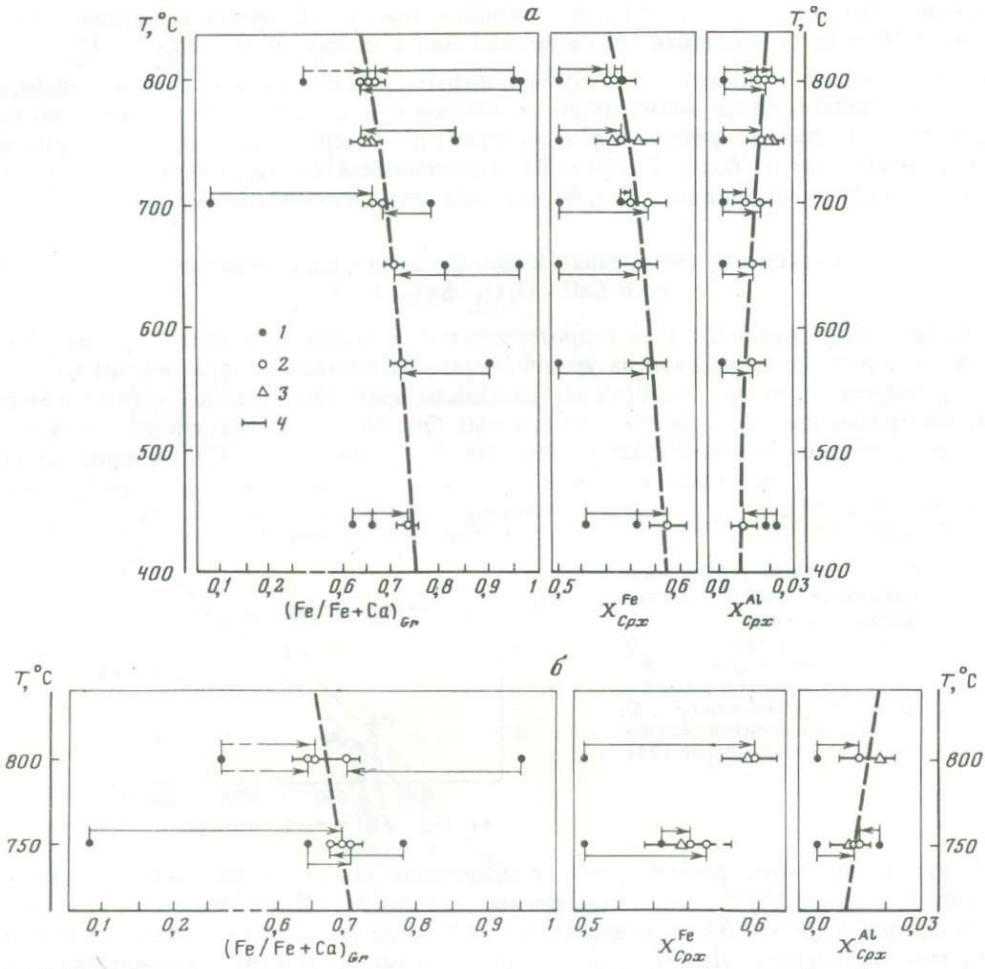


Рис. 6. Экспериментальные данные по определению составов сосуществующих *Gr* и *Cpx* в ассоциациях *Gr* + *Cpx* + *Q* + *An* (*а*) и *Gr* + *Cpx* + *Q* + *Ol* (*б*) при $P = 4900$ бар

1 — состав исходного минерала; *2* — состав минерала после опыта, содержащего данный минерал исходного состава в исходной смеси; *3* — состав минерала после опыта, не содержащего данный минерал в исходной смеси; *4* — возможные отклонения в величине состава новообразованного минерала, связанные с ошибкой анализа; стрелками показано направление изменения составов минералов в процессе опыта

железа в гранат лишь незначительно расширяет (в область более высоких температур) поле его стабильности с кварцем.

По данным поисковых экспериментов, малокальциевый гранат с *Cpx* и *Q* также имеет ограниченную область устойчивости. С уменьшением давления наблюдается смена дивариантных ассоциаций *Gr* + *Cpx* + *Q* + *An* и *Gr* + *Cpx* + *Q* + *Ol* ассоциацией *Cpx* + + *Q* + *An* + *Ol*. При этом возможность экстремального перехода

$$Gr = An + Ol \tag{24}$$

при $X_{Gr}^{Fe(4)} = 2/3$ обусловливает наличие двух типов моновариантных реакций:

$$Gr + Cpx = An + Ol + Q \tag{25}$$

при $X_{Gr}^{Fe(4)} > 2/3$;

$$Gr + Q = An + Ol + Cpx \tag{26}$$

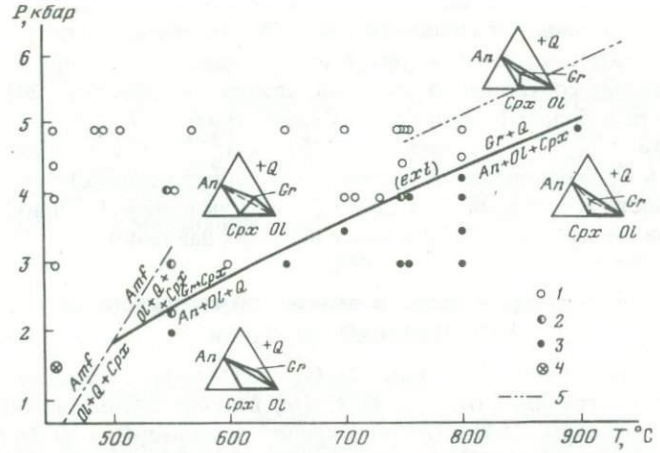


Рис. 7. Результаты экспериментов по определению границы устойчивости ассоциации малокальциевый гранат + клинопироксен + кварц

1 – Gr + Cpx + Q + An; 2 – Gr + Cpx + Q + An + Ol; 3 – Cpx + Q + An + Ol; 4 – Gr + Cpx + Q + An + + Amf; 5 – линия реакции *Gr = An + Ol* по [14]; в треугольниках показаны проекции минеральных полей на плоскость $CaO–FeO–Al_2O_3$ (пунктирные конноды соединяют минералы в бескварцевых ассоциациях)

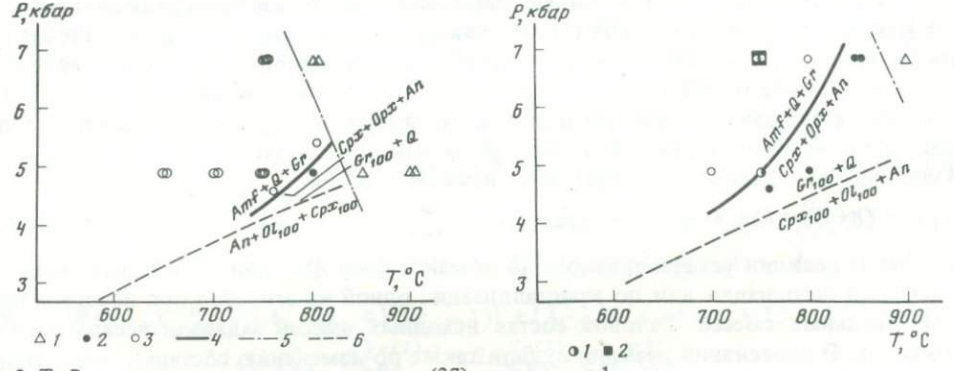


Рис. 8. $T–P_{общ}$ условия равновесия реакции (27) при $n_{H_2O} = 1$

1 – частичное плавление; *2 –* ассоциация *Cpx + Opx + An + Q + Gr*; *3 –* ассоциация *Cpx + Opx + + Amf + Q + Gr*; *4 –* положение линии равновесия реакции (27); *5 –* положение кривой плавления; *6 –* граница устойчивости граната с кварцем (*+Cpx*) в безмагнезиальной системе (см. рис. 7)

Рис. 9. $T–P_{общ}$ условия равновесия реакции (27) при $n_{H_2O} = 0{,}5$

1 – ассоциация *Cpx + Opx + An + Q + Gr + Amf*; *2 –* ассоциация *Cpx + Opx + An + Q + Gr* в опыте с $n_{H_2O} = 0{,}25$; остальные обозначения те же, что и на рис. 8.

при $X_{Gr}^{Fe(4)} < 2/3$. Составы существующих *Gr* и *Cpx* экспериментально определены в ассоциациях *Gr + Cpx + An + Q* и *Gr + Cpx + Ol + Q* при давлении 4900 бар (рис. 6). Исходная минеральная ассоциация, как правило, состояла из пяти фаз. В процессе опыта исчезала неравновесная для данного валового состава фаза (*An* или *Ol*) и возникали *Gr* и *Cpx* нового состава. Анализ полученных данных показывает: $X_{Gr}^{Fe(4)}$ в обеих ассоциациях уменьшается с ростом температуры (примерно 0,025 мол.дол. на 100°); железистость клинопироксена, сосуществующего с *An*, также уменьшается (незначительно), а величина $X_{Cpx}^{Al(3)}$ очень незначительна (не более 0,02 мол.дол), и намечается тенденция ее увеличения с температурой.

Результаты экспериментов по определению положения границы устойчивости ассоциации *Gr + Cpx + Q* (*Gr* с низким содержанием Ca) представлены на рис. 7. Исход-

ным материалом служила минеральная смесь *Gr* + *Cpx* + *Ol* + *An* + *Q*. Валовой состав задавался в поле устойчивости ассоциаций *Gr* + *Cpx* + *An* + *Q* и *Gr* + *Cpx* + *Ol* + *Q*. Сопоставление результатов опытов (см. рис. 6 и 7) показывает, что при $T = 750^{\circ}$C фиксируются экстремальные соотношения составов минералов [реакции (24)] при $X_{Gr}^{Fe(4)} = 2/3$. При меньшей и большей температурах моновариантный переход осуществляется соответственно при $X_{Gr}^{Fe(4)} > 2/3$ [реакция (25)] и $X_{Gr}^{Fe(4)} < 2/3$ [реакция (26)]. Реакции (25) и (26) в безмагнезиальной системе определяют минимальную (по давлению) границу устойчивости ассоциации *Gr* + *Cpx* + *Q*, так как поле устойчивости более магнезиальных гранатов смещается в область более высоких давлений.

Фазовые равновесия в железистой части системы $FeO–MgO–CaO–Al_2O_3–SiO_2$

В железистой части системы $FeO–CaO–Al_2O_3–MgO–SiO_2$ экспериментально определены составы сосуществующих *Gr*, *Cpx*, *Opx*, *Amf* в дивариантных ассоциациях и определены границы перехода *Q-Amf-Gr*-содержащих ассоциаций в *Q-An-Gr*-содержащие в зависимости от *T*, *P* и n_{H_2O}. Опыты проведены на гидротермальных ($P \leqslant 5{,}5$ кбар) и газовых установках (P = 5, 5–7 кбар) высокого давления методом минеральной ассоциации. Синтез исходных веществ, методика подготовки и проведения опытов на гидротермальной технике описаны ранее [9, 18]. В опытах на газовой аппаратуре применялись тройные ампулы с двойной буферной поддержкой. В большинстве экспериментов использовалась буферная смесь *QFM*, но часть опытов проведены с буферной смесью *NNO* из-за необходимости поддерживать требуемое соотношение мольных долей H_2O и CO_2 при всех *T* и *P*. Состав флюида задавали водой ($n_{H_2O} = 1$), щавелевой кислотой ($n_{H_2O} = 0{,}5$), смесью воды и оксалата серебра или смесью щавелевой кислоты и оксалата серебра ($n_{H_2O} = 0{,}5$ и $0{,}25$). Фазовый состав продуктов опытов определяли с использованием рентгеновского дифрактометра и оптически, а химический состав отдельных фаз – на электронном микроанализаторе.

В системе $FeO–CaO–Al_2O_3–MgO–SiO_2$ изучена реакция

$$Amf + Q + Gr = Cpx + Opx + An \text{ (рис. 8)}. \qquad (27)$$

Направление реакции устанавливалось по исчезновению *Amf* или *An* в исходной шестиминеральной ассоциации или по кристаллизации одной из этих фаз при использовании пятиминеральных смесей. Валовой состав исходных смесей задавали всегда с избытком кварца. О протекании реакции судили также по изменению составов минералов–твердых растворов. На рис. 9 приведены результаты опытов при $n_{H_2O} = 0{,}5$, а также опыта с $n_{H_2O} = 0{,}25$. Уменьшение мольной доли воды смещает границу устойчивости кварц-анортит-гранат-пироксеновых ассоциаций в более низкотемпературную область.

Для дивариантных ассоциаций *Gr* + *Cpx* + *Opx* + *Q* + *An* и *Gr* + *Cpx* + *Opx* + *Q* + *Amf* определены составы минералов при T = 900–750° С и P = 5–7 кбар. Полученные результаты позволяют сделать следующие выводы.

В дивариантной ассоциации *Gr* + *Cpx* + *Opx* + *Amf* + *Q* железистость минералов слабо зависит от давления и заметно понижается с ростом температуры и уменьшением n_{H_2O}, причем эта тенденция усиливается с уменьшением абсолютной величины n_{H_2O}.

В дивариантной ассоциации *Gr* + *Cpx* + *Opx* + *An* + *Q* железистость минералов слабо меняется с температурой (на 0,02–0,03 мол.дол. на 50°) и заметно понижается с ростом давления (около 0,1 мол.дол. на 2 кбар для *Gr* и *Opx* и 0,05 мол.дол. для *Cpx*). Полученные данные указывают на возможность использования этой ассоциации в качестве эффективного геобарометра при анализе метаморфических процессов.

Избыточные термодинамические функции твердых растворов клинопироксенов ряда диопсид–геденбергит–клиноферросилит–клиноэнстатит

Избыточные термодинамические функции твердых растворов клинопироксенов состава $(Ca, Fe, Mg)_2Si_2O_6$ рассчитаны на основе экспериментальных данных для ассоциации *Opx–Cpx* при температурах 750–1200°С [9, 11, 13–18, 24–26 и др.]. В качестве компонентов как для *Opx*, так и для *Cpx* выбраны миналы $FeSiO_3$, $MgSiO_3$ и $CaSiO_3$, что позволяет выразить равновесные соотношения между этими минералами рядом простых реакций в минальном виде:

$$FeSiO_3{}^{Cpx} = FeSiO_3{}^{Opx},\ MgSiO_3{}^{Cpx} = MgSiO_3{}^{Opx},\ CaSiO_3{}^{Cpx} = CaSiO_3{}^{Opx}. \quad (28)$$

Константы равновесия этих реакций выражаются зависимостями

$$\ln K_M = \ln(X^M_{Opx}/X^M_{Cpx}) + \ln(\gamma^M_{Opx}/\gamma^M_{Cpx}) + \Delta V^M P/RT, \quad (29)$$

где K_M – константы равновесия при давлении 1 бар и температуре T(K); $X^M_{Opx(Cpx)} = M/(Fe + Mg + Ca)$; $\gamma_{Opx(Cpx)}$ – коэффициенты активности миналов; ΔV^M – объемные эффекты реакций. Выражения для коэффициентов активностей были получены путем дифференцирования на основе уравнения Гиббса–Дюгема избыточных энергий смешения, описанных одно- или двухпараметрическими моделями Гуггенхейма:

$$\Delta G^{EX} = X^{Fe(2)}X^{Mg}[A_{1(8)} + A_2(X^{Fe(2)} - X^{Mg})] + X^{Ca}X^{Mg}[A_{3(9)} + A_4(X^{Ca} + X^{Mg})] + X^{Ca}X^{Fe(2)}[A_{5(10)} + A_6(X^{Fe(2)} - X^{Ca})] + X^{Fe(2)}X^{Ca}X^{Mg}A_{7(11)}, \quad (30)$$

где ΔG^{EX} – интегральная избыточная свободная энергия Гиббса; $X^{Ca,\,Mg,\,Fe(2)}$ – мольные доли взаимодействующих компонентов; A_{1-11} параметры модели (для *Opx* номер параметра дан в скобках). В результате получены следующие выражения для коэффициентов активностей миналов:

$$RT\ln\gamma^{Fe}_{Cpx} = (X^{Ca}_{Cpx})^2[A_5 + A_6(4X^{Fe(2)}_{Cpx} - 1)] + (X^{Mg}_{Cpx})^2[A_1 + A_2(4X^{Fe(2)}_{Cpx} - 1)] + X^{Ca}_{Cpx}X^{Mg}_{Cpx}(A_1 + A_5 + A_7 - A_3 - 2A_4) + 2X^{Ca}_{Cpx}X^{Mg}_{Cpx}X^{Fe(2)}_{Cpx}(A_2 + A_4 + A_6 - A_7); \quad (31)$$

$$RT\ln\gamma^{Ca}_{Cpx} = (X^{Fe(2)}_{Cpx})^2[A_5 - A_6(4X^{Ca}_{Cpx} - 1)] + (X^{Mg}_{Cpx})^2(A_3 + A_4) + X^{Mg}_{Cpx}X^{Fe(2)}_{Cpx}[A_3 + A_5 + A_7 - A_1 + 2A_2(X^{Mg}_{Cpx} - X^{Fe(2)}_{Cpx})] + 2X^{Fe(2)}_{Cpx}X^{Ca}_{Cpx}X^{Mg}_{Cpx}(A_4 - A_6 - A_7); \quad (32)$$

$$RT\ln\gamma^{Mg}_{Cpx} = (X^{Fe(2)}_{Cpx})^2[A_1 - A_2(4X^{Mg}_{Cpx} - 1)] + (X^{Ca}_{Cpx})^2(A_3 + A_4) + X^{Ca}_{Cpx}X^{Fe(2)}_{Cpx}[A_1 + A_3 + A_7 - A_5 + 2A_6(X^{Ca}_{Cpx} - X^{Fe(2)}_{Cpx})] + 2X^{Fe(2)}_{Cpx}X^{Ca}_{Cpx}X^{Mg}_{Cpx}(A_4 - A_2 - A_7); \quad (33)$$

$$RT\ln\gamma^{Fe}_{Opx} = (X^{Ca}_{Opx})^2A_{10} + (X^{Mg}_{Opx})^2A_8 + X^{Ca}_{Opx}X^{Mg}_{Opx}(A_8 + A_{10} + A_{11} - A_9) - 2X^{Ca}_{Opx}X^{Fe(2)}_{Opx}X^{Mg}_{Opx}A_{11}; \quad (34)$$

$$RT\ln\gamma^{Mg}_{Opx} = (X^{Fe(2)}_{Opx})^2A_8 + (X^{Ca}_{Opx})^2A_9 + X^{Ca}_{Opx}X^{Fe(2)}_{Opx}(A_8 + A_9 + A_{11} - A_{10}) - 2X^{Ca}_{Opx}X^{Fe(2)}_{Opx}X^{Mg}_{Opx}A_{11}. \quad (35)$$

$$RT\ln\gamma^{Ca}_{Opx} = (X^{Fe(2)}_{Opx})^2A_{10} + (X^{Mg}_{Opx})^2A_9 + X^{Ca}_{Opx}X^{Fe(2)}_{Opx}(A_9 + A_{10} + A_{11} - A_8) - 2X^{Ca}_{Opx}X^{Fe(2)}_{Opx}X^{Mg}_{Opx}A_{11}. \quad (36)$$

Величина A_8 заимствована из работы [3]:

$$A_8 = -4{,}350 + 5{,}051(10^3/T). \quad (37)$$

Остальные коэффициенты (A_{1-11}) и константы равновесия минальных реакций (28) находили путем минимизации уравнений типа (29). Расчеты вели на ЭВМ БЭСМ-6[1].

[1] Использована программа RP-25, составленная в группе математического моделирования ИЭМ АН СССР.

Полученные величины параметров A (в ккал/моль) и констант реакций были аппроксимированы по температуре в соответствии с выражениями:

$$\ln K_{FeSiO_3} = -0{,}4782 + 0{,}7195(10^3/T);\ \ln K_{CaSiO_3} = -0{,}8883 - 2{,}4231(10^3/T);$$

$$\ln K_{MgSiO_3} = 0{,}1090 + 9{,}5143(10^3/T); \quad (38)$$

$$A_1 = -32{,}0947 + 130{,}2113(10^3/T) - 245{,}5968(10^3/T)^2 + 211{,}5819(10^3/T)^3 - 64{,}6903(10^3/T)^4; \quad (39)$$

$$A_2 = -19{,}4278 + 88{,}7222(10^3/T) - 108{,}4225(10^3/T)^2 + 39{,}2971(10^3)^3; \quad (40)$$

$$A_3 = -42{,}8226 + 225{,}7765(10^3/T) - 281{,}8196(10^3/T)^2 + 100{,}8352(10^3/T)^3; \quad (41)$$

$$A_4 = 41{,}4182 - 219{,}1759(10^3/T) + 274{,}9229(10^3/T)^2 - 99{,}1946(10^3/T)^3; \quad (42)$$

$$A_5 = 15{,}1680 - 21{,}0598(10^3/T) + 12{,}2148(10^3/T)^2 - 3{,}3337(10^3/T)^3; \quad (43)$$

$$A_6 = 4{,}0275 - 14{,}5141(10^3/T) + 16{,}2759(10^3/T)^2 - 5{,}7055(10^3/T)^3; \quad (44)$$

$$A_7 = -5{,}2302 + 7{,}8177(10^3/T); \quad (45)$$

$$A_9 = 1{,}7365 - 0{,}7467(10^3/T); \quad (46)$$

$$A_{10} = -5{,}3008 + 5{,}4730(10^3/T); \quad (47)$$

$$A_{11} = -17{,}230 + 18{,}654(10^3/T); \quad (48)$$

Объемные эффекты определены путем подбора при обработке экспериментов, проведенных при разных давлениях: $\Delta V^{FeSiO_3} = 0{,}0573$ см^3/моль; $\Delta V^{CaSiO_3} = 0{,}1774$ см^3/моль; $\Delta V^{MgSiO_3} = -0{,}1857$ см^3/моль.

Проверочные расчеты с использованием зависимостей (36)–(48) показали хорошее соответствие их экспериментальным данным. Они позволяют описать изотермы распределения компонентов при различных T и P в тройной системе ($FeSiO_3$ – $CaSiO_3$ – $MgSiO_3$), рассчитать любую бинарную систему и провести интерполяцию и экстраполяцию (до 600° С) сосуществующих составов *Opx* и *Cpx*, а также проводить физико-химические расчеты равновесий клинопироксенов с другими минералами.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ МЕТАМОРФИЗМА НЕКОТОРЫХ ЖЕЛЕЗИСТЫХ ФОРМАЦИЙ ДОКЕМБРИЯ

На базе экспериментальных и термодинамических данных [2–5, 7, 18, 19] был создан ряд минералогических инструментов для непосредственного определения физико-химических параметров природных процессов [5, 7, 17]. Эффективность их использования показана нами при определении условий метаморфизма некоторых железистых формаций докембрия. Результаты [6, 7, 10, 12, 13, 17] получены на материалах полевых и лабораторных исследований в Приазовье (Мариупольское рудное поле) и Белоцерковско-Одесской структурной зоне: Среднее Побужье, Ананьевский, Северо-Фрунзовский районы и Павловский участок. Кроме того, по литературным данным рассмотрен ряд районов Канады (Блум Лэйк и Ганьон), США (Монтана), Австралии (Йилгарнский блок). Было выполнено 460 оригинальных анализов составов сосуществующих минералов и использовано около 500 опубликованных в печати.

В табл. 5 приведены результаты определения физико-химических параметров метаморфизма для различных регионов распространения железистых формаций докембрия. Температуру оценивали по выведенным геотермометрам [7, 8, 17]; общее давление при метаморфизме обычно определяли по полученному ранее ортопироксен-оливин-кварцевому геобарометру [17]. Лишь для некоторых районов использовали предельные значения железистости минералов в сочетании с данными для реакций $Sil \rightleftarrows Kn$ и $Ms + Q \rightleftarrows Fsp + Al_2SiO_5 + H_2O$. Парагенетические соотношения минералов, их состав для большинства регионов позволяют констатировать вполне подвижное поведение H_2O в процессе метаморфизма. В этом отношении исключение представляют Одесско-

Таблица 5

Физико-химические параметры метаморфизма железистых формаций докембрия

Район	Стадия метаморфизма	T, °С	$P_{общ}$, кбар	$P_{H_2O}/P_{общ}$	X^{Fe}_{Opx} (min–max)	ΔX^{Fe}_{Opx}	$-\lg f_{O_2}$ (min–max)	$\lg(f^{min}_{O_2}/f^{max}_{O_2})$
Мариупольское рудное поле	1	695 ± 17	4,9 ± 0,5	< 0,47	0,431–0,836	0,405	15,25–16,62	1,37
	2	695 ± 17	4,9 ± 0,5	>0,59			14,76–16,42	1,66
Среднее Побужье	1	700 ± 20	5,1 ± ?	< 0,43	0,526–0,737	0,211	15,35–16,17	0,82
	2	700 ± 20	5,1 ± ?	>0,56			?	
Ананьевский	1	690 ± 17	~4,7	< 0,35	0,397–0,753	0,356	15,26–16,56	1,30
Северо-Фрунзовский	1	675 ± 12	4,2 ± 0,12	0,33–0,47	0,674–0,820	0,146	16,84–17,25	0,41
	2	570 ± 10	3,5 ± 0,7	?			19,13–20,24	1,11
Павловский участок	1	750 ± 24	7 ± 1,9	?	0,322–0,563	0,241	13,04–13,98	0,94
Блум Лэйк (Канада)	1	600 ± 40	7 ± 1	>0,6	–	–	14,09–19,35	5,26
Ганьон–Хобдед Лэйк (Канада)	1	710 ± 14	10 ± 1,5	0,56	0,165–0,932	0,767	10,90–15,69	4,79
	2	680–710	~10	>0,5; < 0,8			11,68–15,98	4,30
Табакко Рут Маунтинз (Монтана, США)	1	705 ± 14	6,6 ± 1,3	0,54–0,8	0,615–0,766	0,151	15,42–15,89	0,47
Руби Маунтинз (Монтана, США)	1	670 ± ?	5,5 ± 1,65	0,25–0,8	0,529–0,617	0,088	15,32–16,20	0,88
Йилгарнский блок (Австралия)	1	683 ± 17	3,7 ± 0,4	⩽0,51	0,667–0,813	0,146	16,68–17,09	0,41
	2	683 ± 17	3,7 ± 0,4	⩾0,90			16,85–17,13	0,28

Фрунзовский район и штат Монтана, где определения как по *Cum*, так и по *Opx* (в ассоциации с *Mt* и *Q*) показали близкие значения n_{H_2O}, что при варьирующей железистости этих минералов (в четырехминеральных парагенезисах) свидетельствует об инертности H_2O.

Особое внимание при оценке физико-химических условий метаморфизма железистых формаций докембрия было уделено их окислительно-восстановительному режиму [6, 7, 12, 13]. Впервые полученные нами геооксометры позволяют выполнить детальные количественные определения f_{O_2} в отличие от всех предыдущих, в основном качественных и приближенных оценок. Обнаружено (см. табл. 5), что все рассмотренные железистые формации докембрия характеризуются общей особенностью – дифференцированностью f_{O_2} в толще пород. При этом заметные вариации отмечаются иногда даже на весьма близких расстояниях (до десятков сантиметров). Различные регионы имеют разные окислительно-восстановительные условия метаморфизма как в отношении количественных значений f_{O_2}, так и диапазона его вариаций (см. табл. 5). Полученные результаты количественно подтверждают заключение Д.С. Коржинского [1] об "особом" поведении кислорода в процессе метаморфизма. Такое поведение может быть интерпретировано как инертное или, лучше, как локально зависимое. Последнее подчеркивает двойственный характер кислорода – его инертность в локально замкнутных для внешнего флюида участках породы с большой буферной емкостью, где химический потенциал O_2 контролируется составом Fe=Mg минералов, и вполне подвижное поведение при непрерывном поступлении значительной массы флюида в толщу пород, когда химический потенциал определяется уже свойствами этого флюида. Такое поведение кислорода сохраняется и на гидротермальной, в том числе регрессивной, стадии метаморфизма (см. табл. 5). Инертное (локально зависимое) поведение кислорода определяет зависимость его летучести (химического потенциала) от параметров метаморфизма (T, $P_{общ}$, P_{H_2O}) и состава минералов и тем самым связь окислительно-восстановительных условий осадкообразования и метаморфизма. Это дает возможность реконструкции условий первичного осадкообразования и диагенеза по данным, полученным для конечных этапов метаморфических процессов [6, 7]. На рис. 10 приведен пример таких количественных построений. Приняты условия осадкообразования: T = 25° С, $P_{общ}$ = 1 бар, n_{H_2O} = 1; изменение параметров T, $P_{общ}$ и P_{H_2O} линейное, как показано на врезке. При этих условиях с увеличением степени метаморфизма f_{O_2} будет изменяться изохимически в соответствии с изолиниями составов минералов. Любые другие (в принципе возможные) изменения f_{O_2} требуют воздействия внешнего флюида, т.е. перехода кислорода во вполне подвижное состояние. При расчетах в соответствии с полученными нами экспериментальными и термодинамическими данными ограничивали поля устойчивости ортопироксеновых железистых кварцитов по предельным для каждого района составам ортопироксена, определяли параметры (T, $P_{общ}$, n_{H_2O}, f_{O_2}) их перехода в куммингтонитовые породы и соответствующие составы предельного куммингтонита, проводили дальнейшую термодинамическую экстраполяцию полей устойчивости этих пород в область более низких температур и давлений. Сопоставление данных показывает, что наиболее широкий диапазон окислительно-восстановительных условий осадкообразования был характерен для Лабрадорского трога и Мариупольского рудного поля (от наиболее окисленных до наиболее восстановленных осадков), наиболее узкий – для Йилгарнского блока (в относительно окислительной области). Максимальное соотношение Fe^{3+}/Fe^{2+} в первичных осадках различных регионов также было различно и понижалось в последовательности: Лабрадорский трог – Приазовье – Йилгарнский блок. Это и обусловило сохранность гематитсодержащих пород даже на гранулитовой ступени метаморфизма в первом регионе, исчезновение их при T = 450–500° С – во втором и около 200–300° С – в третьем.

Полученные данные показывают, что окислительно-восстановительные условия первичного осадкообразования (наряду с общей железистостью пород) являются важней-

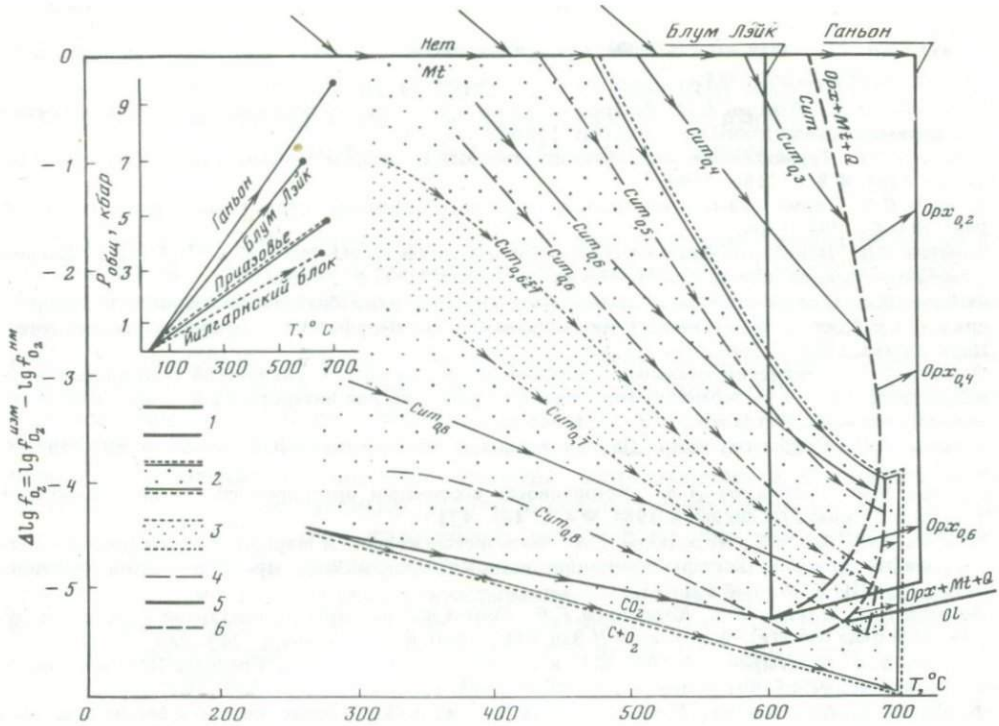


Рис. 10. Сопоставление окислительно-восстановительного режима в некоторых железистых формациях докембрия

1–3 — поля устойчивости высокожелезистых пород: *1* — Лабрадорский трог, *2* — Мариупольское рудное поле, *3* — Йилгарнский блок; *4* — границы устойчивости минеральных ассоциаций; *5, 6* — изолинии составов минералов: *5* — Лабрадорский трог, *6* — Мариупольское рудное поле; стрелками показано изменение летучести кислорода при переходе от низких ступеней метаморфизма к высоким; на врезке — положение геотермических градиентов

шим фактором рудоносности железистых формаций докембрия [6, 7]. При этом степень метаморфизма пород имеет лишь подчиненное значение, и ее влияние на содержание рудного вещества в породах не так однозначно, как представлялось ранее. Основные изменения железорудной концентрации должны происходить при фазовых (моновариантных) превращениях, например при переходе куммингтонитовых пород в ортопироксеновые или оливиновые. При этом может теряться до 10–20% магнетита от общего его содержания в породе. Однако с увеличением окислительного потенциала эта зависимость уменьшается и даже сменяется на обратную при кристаллизации ортопироксена, более магнезиального, чем куммингтонит (см. рис. 10). Взаимосвязь летучести кислорода и железистости минералов определяет повышенное содержание магнетита в породах, образовавшихся в более окислительных условиях, по сравнению с породами, формировавшимися в восстановительных условиях, где большая часть железа связана в силикатах, а магнетит может исчезать полностью. Эти выводы подтверждаются данными поисково-разведочного опробования на Мариупольском рудном поле и в Белоцерковско-Одесской структурной зоне [12, 13].

Таким образом, дифференцированность различных регионов и даже участков отдельных месторождений по окислительно-восстановительному режиму осадкообразования и метаморфизма – одному из важнейших факторов рудоносности железистых толщ – требует учета этого фактора при проведении поисково-разведочных работ на строго количественной основе.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Коржинский Д.С.* Зависимость минералообразования от глубины// Зап. Всерос. минерал. о-ва. 1937. Ч. 66, № 2. С. 369–384.
2. *Корольков Г.Я., Фонарев В.И.* Распределение Mg и Fe^{2+} между оливинами и ортопироксенами (экспериментальные данные) //Геохимия. 1980. № 5. С. 661.
3. *Фонарев В.И.* Термодинамические функции твердых растворов оливина и ортопироксена//Геохимия. 1981. № 8. С. 1186–1199.
4. *Фонарев В.И.* Термодинамические функции куммингтонитовых твердых растворов// Геохимия. 1981. № 9. С. 1294–1304.
5. *Фонарев В.И.* Некоторые фазовые соотношения в системе $FeO–MgO–SiO_2–H_2O–O_2$ // Очерки физико-химической петрологии. М.: Наука, 1982. Вып. 10. С. 179–203.
6. *Фонарев В.И.* Режим кислорода при метаморфогенном рудообразовании в железистых формациях докембрия // Региональный метаморфизм и метаморфогенное рудообразование. Киев: Наук. думка, 1984. С. 160–169.
7. *Фонарев В.И.* Экспериментальные исследования минеральных равновесий железистых формаций докембрия и их термодинамическая и петрологическая интерпретация: Дис. ... д-ра геол.-минерал. наук. М.: ИГЕМ АН СССР, 1984. 548 с.
8. *Фонарев В.И., Графчиков А.А.* Двупироксеновый геотермометр // Минерал. журн. 1982. **4**, № 5, С. 3–12.
9. *Фонарев В.И., Графчиков А.А.* Устойчивость ассоциации ортопироксен + клинопироксен + + магнетит + кварц // Геохимия. 1984. № 4. С. 465–471.
10. *Фонарев В.И., Ван К.В., Корольков Г.Я.* Железистые кварциты Мариупольского рудного поля и Среднего Побужья (составы ортопироксенов, клинопироксенов, куммингтонитов и актинолитов). ВИНИТИ. 1983. № 831–83.
11. *Фонарев В.И., Докина Т.Н., Корольков Г.Я.* Синтез и параметры элементарной ячейки ортопироксенов ряда энстатит–ферросилит // Зап. ВМО. 1980. Вып. 2, ч. 109. С. 243–246.
12. *Фонарев В.И., Богатырев В.Ф., Ван К.В.* и др. Железистые кварциты Среднего Побужья (физико-химические условия метаморфизма) // Геохимия. 1983. № 10. С. 1413–1424.
13. *Фонарев В.И., Полуновский Р.М., Корольков Г.Я.* и др. Железистые кварциты Мариупольского рудного поля // Геохимия. 1983. № 8. С. 1184–1202.
14. *Bohlen S.R., Wall V.J., Boettcher A.L.* Experimental investigation and application of granatgranulite equilibria // Contribs Mineral. and Petrol. 1983. **83**, N 1/2. P. 52–61.
15. *Cameron M., Papike J.J.* Structurel and chemical variations in pyroxenes // Amer. Miner. 1981. **66**, N 1/2. P. 1–51.
16. *Dymek R.F.* Titanium, aluminium and interlayer cation substitutions in biotite from high-grade gneisses, West Greenland // Ibid. 1983. **68**. P. 880–899.
17. *Fonarev V.I.* Experimental studies of equilibria with Fe-Mg solid solutions: Geological thermo-baroxometry // Geol. Zb. Geol. Carpath. 1985. **36**, N 5. P. 597–617.
18. *Fonarev V.I., Graphchikov A.A.* Experimental study of Fe-Mg-and Ca-Distribution between coexisting ortho- and clinopyroxenes at *P*-294 MPa, *T*=750 and 800° C // Contribs Mineral. and Petrol. 1982. **79**. P. 311–318.
19. *Fonarev V.I., Korolkov G.Ja.* The assemblage orthopyroxene + cummingtonite + quartz. The low-temperature stability limit // Ibid. 1980. **73**. P. 413–420.
20. *Ganguly J., Ghose S.* Aluminous orthopyroxene: order–disorder thermodynamic properties, and petrologic implications // Ibid. 1979. **69**. P. 375–385.
21. *Gressey G., Schmid R., Wood B.J.* Thermodynamic properties of almandine – grossular garnet solid solutions // Ibid. 1978. **67**, N 4. P. 397–404.
22. *Hewitt D.A., Wones D.R.* Physical properties of some synthetic Fe-Mg-Al trioctahedral biotites // Amer. Miner. 1975. **60**. P. 854–862.
23. *Huckenholz H.C., Hölzl E., Lindhuber W.* Grossularite, its solidus and liquidus relations in the $CaO–Al_2O_3–SiO_2–H_2O$ system up to 10 kbar // Neues Jb. Mireral. Abh. 1975. **124**, N 1. S. 1–46.
24. *Lindsley D.H.* Pyroxene thermometry // Amer. Miner. 1983. **68**, N 5/6. P. 477–493.
25. *Lindsley D.H., Dixon S.A.* Diopside-enstatite equilibria at 850 to 1400° C, 5 to 35 kbars // Amer. J. Sci. 1976. **276**. P. 1285–1301.
26. *Lindsley D.H., Munoz J.L.* Subsolidus relations along the join hedenbergite–ferrosilite // Amer. J. Sci. A. 1969. **267**. P. 295–324.
27. *Sanz J., Gonzales-Carreno T., Ganceda R.* On dehydroxylation mechanisms of a biolite in vacuo and in oxygen // Phys. and Chem. Miner. 1983. **9**, N 1. P. 14–18.
28. *Schulien S.* Mg-Fe partitioning between biotite and a super-critical chloride solution // Contribs Mineral. and Petrol. 1980. **74**, N 1. P. 85–93.
29. *Wones D.R.* Physical properties of synthetic biotites on the join phylogopite – annite // Amer. Miner. 1963. **48**. P. 1300–1321.
30. *Wones D.R., Eugster H.P.* Stability of biotite: experiment, theory, and application // Ibid. 1965. **50**. P. 1228–1272.

УДК 548.5 : 549.5/.6

Г.В.Новиков, М.И.Патук

КИНЕТИЧЕСКИЙ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ ФАКТОРЫ В МОДЕЛЬНЫХ ЭКСПЕРИМЕНТАХ НА РАВНОВЕСИЕ В СИСТЕМЕ СИЛИКАТ–ОКИСЕЛ–ФЛЮИД

Становится все более очевидным, что равновесная термодинамика не в состоянии описать многие важные свойства минеральных систем, наблюдаемых в природе. Тем более это утверждение справедливо для модельного эксперимента в минералогии с его ограниченной временно́й шкалой, где кинетический фактор часто предопределяет исход вопреки ставшему привычным в минералогии, общепризнанному термодинамическому. Выявление роли каждого из этих двух факторов в формировании минеральных фаз и их ассоциаций становится актуальной проблемой. Сегодня уже нельзя ограничиться моделированием и изучением только равновесных отношений в минеральных системах, полностью отвлекаясь от способов достижения этого равновесия. В минералогической литературе появляются, например, работы, в которых развиваются кинетические модели процессов распределения изоморфных катионов по неэквивалентным кристаллографическим позициям в индивидуальных минеральных фазах [4] и двухфазных ассоциациях [3], учитывающие скорость остывания. Появление первой монографии "об основных чертах поведения минера́лов" [1] и обзора о возможных применениях теории реакций распада в твердой фазе применительно к процессам в минералах [5] указывает на растущий интерес к процессам в минеральных системах, на возрастающую потребность в более строгом и глубоком их изучении. Правда, в двух упомянутых обзорных работах почти нет результатов экспериментальных исследований собственно механизма и кинетики превращений в конкретных минералах и их ассоциациях. Таких работ, действительно, еще очень мало.

В данной статье обсуждаются результаты исследования превращений в нескольких минеральных системах двумя физическими методами – методом ядерного гамма-резонанса (ЯГР) и рентгеновской дифрактометрии. В одних случаях выбор изучаемых объектов определялся стремлением охватить основные типы процессов в традиционном модельном эксперименте "на равновесия" в силикатсодержащих системах, в других – желанием детально изучить кинетику определенного типа превращений в отдельной фазе, и тогда выбор фазы диктовался удобствами эксперимента и возможностями выбранных методов исследования. Часть экспериментов была поставлена в результате обнаружения в ходе технологических исследований интересного явления – образования в гетерогенных минеральных системах метастабильных атомных группировок с устойчивым ближним порядком, которое, как представляется, имеет тесную связь с обсуждаемой в данной работе проблемой о взаимоотношениях кинетического и термодинамического факторов в процессах минералообразования на промежуточных стадиях формирования кристаллических фаз.

Мы сознавали, что при известной сложности минеральных фаз и тем более процессов в гетерогенных системах с их участием можно рассчитывать лишь на получение эмпирических закономерностей. Тем не менее, как нам кажется, и для этих сложных систем удается выявить самые важные особенности превращения в нескольких конкретных минеральных системах, оказавшихся в типовых условиях. Полученные результаты, по-видимому, могут найти приложение при планировании и постановке экспериментов, моделирующих минеральные равновесия, и, возможно, при интерпретации некоторых процессов минералообразования в природе.

Мы рассмотрим данные о превращениях в минералах в нескольких типичных ситуациях с некоторым акцентом на случаях, когда кинетический фактор приводит к результатам, отчетливо отличающимся от предсказываемых равновесной термодинами-

кой. Обозначенная в названии статьи проблема имеет два принципиально различных аспекта.

С одной стороны, для определения условий образования минералов в природе по их свойствам или по свойствам их ассоциаций необходимо прежде всего установить, какой из двух названных факторов был определяющим. Ответ зависит, конечно, от типа минеральных фаз и условий, в которых идет их формирование. Поэтому для обычных минеральных систем необходимо, хотя бы в общих чертах, представлять возможные механизмы взаимодействия с сосуществующими фазами, примерный масштаб скорости различных "элементарных процессов".

С другой стороны, корректная постановка экспериментов, моделирующих равновесные условия, должна исключать влияние на конечные результаты эксперимента кинетического фактора, заставить его "работать" на реализацию действительно термодинамически равновесных фазовых отношений. Поэтому сведения об основных механизмах и кинетике превращений в минеральных ассоциациях, включающих главные типы минералов, необходимы в практическом эксперименте.

КИНЕТИЧЕСКИЙ ФАКТОР В ЭКСПЕРИМЕНТЕ, МОДЕЛИРУЮЩЕМ КАТИОННЫЕ РАВНОВЕСИЯ

Рассмотрим некоторые данные о кинетике и механизме превращений трех типичных разновидностей железо-магнезиальных минералов переменного состава – оливина, пироксена и шпинели – в гидротермальных условиях. Подобные эксперименты получили широкое распространение при моделировании минеральных равновесий, в частности при изучении закономерностей распределения изоморфных компонентов (Fe^{2+} и Mg^{2+}) между различными минеральными фазами. Мы воспроизвели традиционную двухампульную схему такого эксперимента, которая выглядит так (рис. 1): две фазы, например окисел (*Ox*) и силикат (*Sil*), имеющие некоторую исходную относительную концентрацию (*X*) ионов железа, помещаются совместно в открытой золотой ампуле, которая, в свою очередь, находится в герметичной платиновой ампуле, погруженной в автоклав. Затем задаются нужные условия: температура, давление, окислительно-восстановительный потенциал внутри платиновой ампулы. Цель эксперимента – провести обменную реакцию

$$Ox(X_{\text{исх}}) + Sil(X_{\text{исх}}) \rightarrow Ox(X_{\text{равн}}) + Sil(X_{\text{равн}}),$$

в результате которой фазы должны "перераспределить" изоморфные катионы железа и магния в соответствии с требованиями термодинамического равновесия при заданных условиях.

Проследим, какими путями реализуется в модельном эксперименте на практике это "перераспределение" в случае нескольких типичных минеральных ассоциаций при участии водного флюида. Это позволит не только более осознанно подходить к определению длительности подобных экспериментов, но даст возможность сформулировать некоторые критерии достижения равновесия.

Метод меченой фазы

В экспериментах такого рода возможности мёссбауэровской спектроскопии можно принципиально расширить, используя идею "меченой фазы". Мы поместили в большую платиновую ампулу вместе с открытыми золотыми ампулами, содержащими исследуемые объекты (см. рис. 1), небольшое количество металлического железа, обогащенного на 90% изотопом ^{57}Fe. Такая схема эксперимента позволяет проследить за проникновением в твердые фазы катионов флюида, который в данном случае и является меченой фазой. Поскольку исходные твердые фазы содержат на 100 атомов железа лишь 2 "мёссбауэровских" атома ^{57}Fe (относительное содержание изотопа ^{57}Fe в природе 2,17%), достаточно еще 1 катиону из 100 в исходной твердой фазе оказаться замещен-

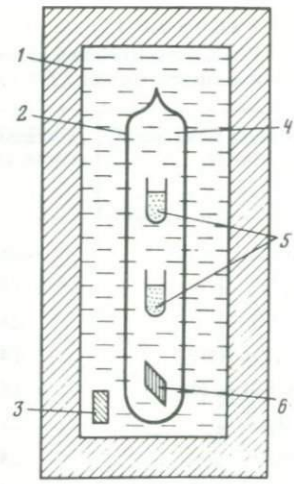


Рис. 1. Схема эксперимента, используемая при изучении катионных равновесий

1 – автоклав; *2* – Pt -ампула; *3* – буферная окислительно-восстановительная ассоциация Fe + Mt; *4* – общий флюид; *5* – исследуемые фазы; *6* – ^{57}Fe

ным "меченым" атомом железа из флюида, как это легко будет обнаружено по изменению интенсивности мессбауэровского спектра этой фазы в 1,5 раза. Если исходить даже из такой необязывающей оценки погрешности в определении площади мессбауэровского спектра, как 10%, мы получим, что замещение нескольких катионов из 1000 в твердой фазе может быть уверенно зафиксировано в эксперименте с меченым флюидом.

Отличие метода мёссбауэровского меченого атома от метода радиоактивной метки очевидно – с его помощью можно оценить относительную интенсивность "взаимодействия с флюидом" каждой из твердых фаз в отдельности, не разделяя эти фазы в продуктах. Причем такой эксперимент позволяет наблюдать за взаимодействием твердых фаз с флюидом уже на самых начальных стадиях, выявлять относительную интенсивность различных процессов, выделить, в частности, роль химического взаимодействия на контакте твердых фаз. В зависимости от цели эксперимента меченой фазой может быть и любая твердая фаза в системе.

Заметим, что роль флюида в традиционном модельном эксперименте "на равновесие" не сводится просто к ускорению процессов, ведущих к формированию конечной равновесной ассоциации. Более принципиальное значение имеет тот факт, что предположение о наличии равновесия между флюидом и каждой из участвующих твердых фаз существенно используется при обосновании самого принципа экспериментального моделирования минеральных равновесий: термодинамический потенциал компонентов в двух твердых фазах признается одинаковым на том основании, что эти фазы находятся в равновесии с общим флюидом.

В свою очередь, такое равновесие между флюидом и твердой фазой предполагает динамическое равновесие на границе между ними, что должно сопровождаться, в частности, стационарным катионным обменом между флюидом и твердой фазой. Именно этот процесс и регистрируется в эксперименте с меченым флюидом. Каждая твердая фаза в таких экспериментах характеризуется, таким образом, не только составом, но и параметром $p = \frac{[^{57}Fe]}{[^{56}Fe] + [^{57}Fe]}$, отражающим относительное содержание в ней изотопа ^{57}Fe. Отклонение этого параметра p для какой-либо из твердых фаз, найденное после опыта с меченым флюидом, от исходной величины (для фаз с природным изотопным составом $p = 0{,}02$) является верным признаком участия флюида в формировании этой фазы (для водного флюида в наших экспериментах $p = 0{,}9$). Равенство параметра p для всех твердых фаз в системе может служить критерием достижения полного равновесия в опыте с меченым флюидом.

Взаимодействие флюида с шпинелью, оливином и пироксеном

Для того чтобы выявить действительную роль флюида в процессах, протекающих в условиях реального модельного эксперимента "на равновесие", мы поставили специальные эксперименты, в которых изучалось взаимодействие оливина, шпинели и пироксена – типичных минералов – с "общим" меченым флюидом. Фазы помещали в открытые золотые ампулы, сообщающиеся со свободным объемом большой платиновой ампулы, занятым меченым водным флюидом. Обеспечив одинаковые параметры состояния флюида, которые невозможно контролировать в ходе экспериментов, мы

Таблица 1

Результаты изучения взаимодействия с флюидом индивидуальных фаз – шпинели, оливина и клинопироксена (T = 700° С, P = 1 кбар)

Состав исходного раствора	Длительность опыта, сут	Фаза		$p = \frac{[^{57}Fe]}{[^{57}Fe] + [^{56}Fe]}$
		исходная	после опыта	
H_2O	25	$Sp_{0,0}$	$Sp_{0,045}$	0,9
H_2O	14	$Sp_{0,16}$	$Sp_{0,28}$	0,15
H_2O	25	$Sp_{0,86}$	$Sp_{0,78}$	0,035
0,1 н. NaCl	14	$Sp_{0,16}$	$Sp_{0,37}$	0,18
0,001 н. NaCl	14	$Sp_{0,16}$	$Sp_{0,53}$	0,17
H_2O	25	$Ol_{0,16}$	$Ol_{0,16}$	0,15
H_2O	14	$Ol_{0,07}$	$Ol_{0,09}$	0,04
0,1 н. NaCl	14	$Ol_{0,07}$	$Ol_{0,09}$	?
			$Ol^{*}_{0,23}$	0,25
0,001 н. NaCl	14	$Ol_{0,07}$	$Ol^{*}_{0,28}$	0,2
H_2O	25	$Px_{1,0}$	$Px_{1,0}$	0,02
H_2O	25	$Px_{0,17}$	$Px^{**}_{0,07}$	?
H_2O	14	$Px_{0,0}$	Px^{**}_{0}	?
0,1 н. NaCl	14	$Px_{0,0}$	$Px^{**}_{0,02}$	?
0,001 н. NaCl	14	$Px_{0,0}$	$Px^{**}_{0,05}$	?

* Появление новой оливиновой фазы.

** В ампуле присутствуют посторонние рентгеноаморфные фазы.

Примечание. Индекс при символе фазы указывает относительное содержание железа [Fe]/[Fe] + [Mg] по данным рентгеновской порошковой дифрактометрии. Для определения состава *Sp* использованы данные работы [5], *Ol* – [6].

получаем возможность изучать особенности взаимодействия различных фаз с флюидом в сравнении. Такая постановка эксперимента имеет и некоторые очевидные недостатки (например, мы не знаем действительного катионного состава "общего" флюида), но и при таком сугубо эмпирическом подходе, обеспечив "равные условия" для различных фаз, можно получить сравнительную характеристику процессов в них, включая относительные величины коэффициентов внутрикристаллической диффузии, способность к перекристаллизации, кинетику совокупного процесса обмена катионами с флюидом.

При типичных параметрах (T = 700° С, P = 1 кбар) в опытах с отдельными фазами длительностью до 1 мес изменения в фазах оказались крайне малыми. По данным рентгеновской дифрактометрии, все три исследованные фазы сохраняют структуру, лишь слабо изменялся состав шпинели и в еще меньшей степени – оливина (табл. 1, рис. 2, *б*; рис. 3, *б*). Причем, судя по полуширине рефлексов на дифрактограммах, фазы остаются практически гомогенными. В то же время состав твердых фаз, находящихся в соседних "сообщающихся" золотых ампулах, явно не соответствовал равновесному распределению железа и магния между ними.

Таким образом, рассчитывать в модельном эксперименте только на механизм прямого взаимодействия с флюидом таких фаз, как пироксен, оливин и шпинель, просто нельзя – это слишком медленный процесс. При реальной продолжительности модельного эксперимента термодинамический фактор "не успевает сработать".

Правда, обмен катионами между водным флюидом и двумя из трех исследованных фаз – оливином и шпинелью – проявляется совершенно отчетливо благодаря непривычно высокой чувствительности метода ЯГР при использовании идеи "меченого ато-

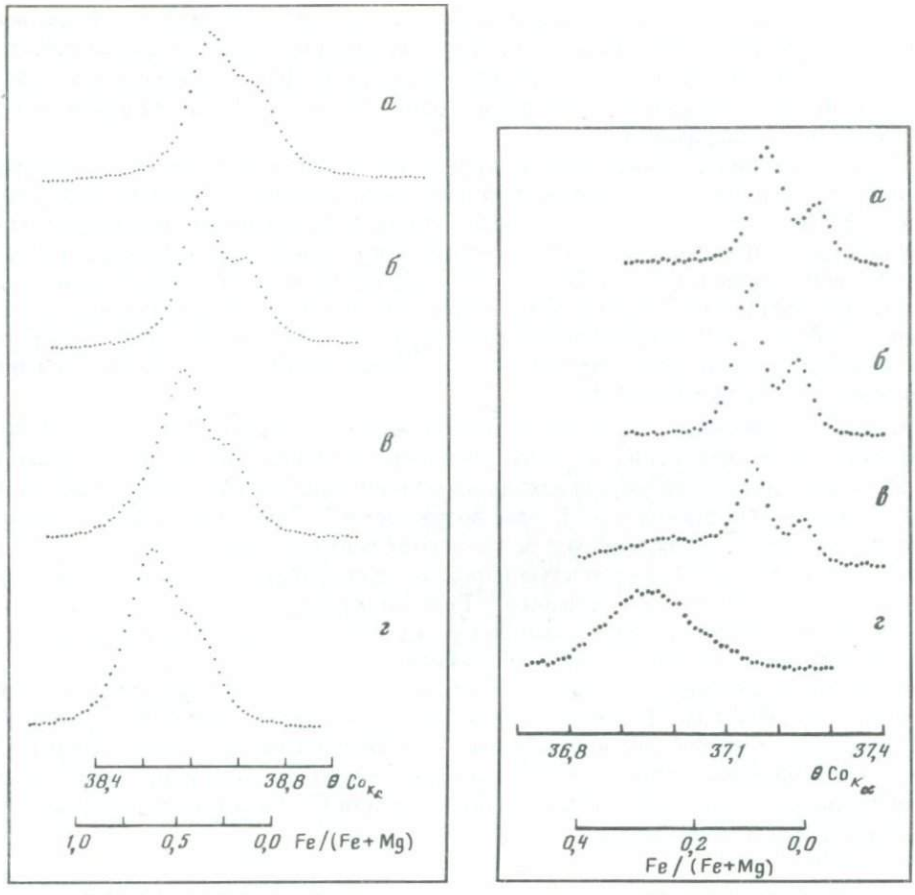


Рис. 2. Рефлекс 440 в дифрактограммах исходной шпинели $Sp_{0,16}$ (*а*) и после ее выдержки в контакте с водным флюидом (*б*) и флюидом, содержащим различную концентрацию Cl^- иона – 0,1 н. NaCl (*в*) и 0,001 н. NaCl (*г*); $T = 700°$ C; $P = 1$ кбар; 14 сут

Рис. 3. Рефлекс 062 в дифрактограммах исходного оливина $Ol_{0,07}$ (*а*) и после его выдержки в контакте с водным флюидом (*б*) и флюидом, содержащим различную концентрацию Cl^- иона – 0,1 н. NaCl (*в*) и 0,001 н. NaCl (*г*); $T = 700°$ C; $P = 1$ кбар; 14 сут

ма". В опытах с оливином и шпинелью "первые" меченые ионы ^{57}Fe на 1000 катионов в твердой фазе, внедрившиеся в нее из флюида, обнаруживаются уже через несколько суток (см. табл. 1).

Количественно процесс взаимодействия твердых фаз с флюидом может быть охарактеризован изменением параметра изотопного обогащения p для этих фаз в опытах различной длительности. Например, после выдержки в течение 25 сут чисто магнезиальной шпинели $Sp_{0,0}$ в контакте с водным флюидом, меченым ионами ^{57}Fe, она превращается в $Sp_{0,045}$, причем параметр изотопного обогащения p в этом случае оказывается столь же высоким, как у единственной в системе обогащенной этим изотопом твердой фазы – металлической пластинки (см. рис. 1, *б*), которая в ходе опыта превращается в магнетит. Другими твердыми фазами, "поставлявшими" ионы железа во флюид в этом эксперименте, были находившиеся в соседних открытых золотых ампулах шпинели с различным содержанием железа: $Sp_{0,17}$, $Sp_{0,39}$ и $Sp_{0,86}$. Эти исходные шпинели имели природный изотопный состав ($p = 0,02$), и присутствие их ионов железа во флюиде должно было бы заметно снижать величину параметра p флюида. Таким образом, значе-

ние p = 0,9 для полученной шпинели $Sp_{0,045}$ указывает на полное преобладание во флюиде ионов железа (^{57}Fe) из металлической пластинки. В данном случае избранный нами способ позволяет в опытах со шпинелью получить флюид с известным коэффициентом изотопного обогащения, что делает метод меченого флюида пригодным и для количественного эксперимента.

Параметр изотопного обогащения p других шпинелей в том же опыте возрастал по сравнению с его начальным значением в различной степени в зависимости от состава исходной фазы. В тех случаях, когда после опыта (при высоком содержании железа в исходной шпинели) содержание железа в шпинели уменьшалось, параметр p возрастал наиболее слабо – лишь в 1,5 раза ($Sp_{0,86} \rightarrow Sp_{0,78}$, см. табл. 1). Последний пример интересен тем, что дает прямое свидетельство диффузии ионов ^{57}Fe в направлении, противоположном "основному" потоку ионов железа, приводящему к уменьшению содержания ионов железа в твердой фазе, стремящемуся "уравновесить" распределение катионов между флюидом и этой твердой фазой.

Внутрикристаллическая диффузия катионов железа проявляется и в экспериментах с оливином, хотя изменения состава исходного оливина менее значительны (см. табл. 1). В зависимости от состава исходного оливина и продолжительности опыта параметр изотопного обогащения в этой фазе возрастает в 2–7 раз, причем в более железистом оливине возрастание параметра p более значительно (см. табл. 1).

Резко отличается своей инертностью пироксен, для которого в этих условиях совсем не наблюдается проникновения меченого ^{57}Fe в структуру.

Появления фаз нового состава в ампулах с индивидуальными фазами ни в одном эксперименте с водным флюидом мы не обнаружили.

Зная масштаб скорости процессов (в их совокупности) взаимодействия каждой отдельной твердой фазы с флюидом, можно с большей определенностью судить о механизме процессов в более сложной ситуации – в экспериментах с двухфазными минеральными ассоциациями. Однако прежде чем рассматривать результаты таких экспериментов, приведем некоторые данные о влиянии ионов Cl^- на скорость процессов в экспериментах с отдельными фазами.

Влияние ионов Cl^- на взаимодействие флюида с твердыми фазами

Столкнувшись с неожиданно медленным взаимодействием флюида с типичными минеральными фазами, мы решили выяснить, в какой мере в данных конкретных случаях это связано со свойствами самих твердых фаз, а в какой – со свойствами флюида. Во флюид был введен анион Cl^-. Ясно, что как состав катионных комплексов во флюиде, так и их концентрация при этом изменятся, повлияет это и на транспортные свойства флюида, и на условия вблизи поверхности твердой фазы. В какой мере это отразится на кинетике и механизме процессов, мог показать только конкретный эксперимент.

Может повлиять появление иона Cl^- в системе и на изотопный состав ионов железа в самом "общем" флюиде, так как изменится относительная растворимость всех твердых фаз, в том числе и "меченой" твердой фазы, поставляющей изотоп ^{57}Fe во флюид. В результате параметр изотопного обогащения флюида изменится. Тем не менее поскольку исследуемые минеральные фазы взаимодействуют в опыте с единым "общим" флюидом, сравнительный анализ особенностей их взаимодействия с флюидом по-прежнему возможен. Как мы убедимся, изменения процесса взаимодействия твердых фаз с флюидом, вызванные введением иона Cl^-, действительно позволяют выделить роль некоторых свойств флюида.

Были поставлены эксперименты с теми же тремя фазами в отдельных золотых ампулах – оливином, шпинелью и пироксеном, но в общую платиновую ампулу вместе с металлическим ^{57}Fe добавлялся вместо дистиллированной воды раствор хлорида металла (NaCl, реже $CuCl_2$) или разбавленная соляная кислота. Эффект зависел в основном от количества введенного в систему иона Cl^-. Форма, в которой он вводился, если и влияла на результат, то слабо.

Шпинель, как и в случае "чистого водного" флюида, изменяла состав не разрушаясь, но в присутствии иона Cl^- ее состав изменялся значительно быстрее (см. рис. 2, *в, г*). Наиболее существенно изменение состава шпинели ускорялось при очень низкой концентрации хлор-иона в исходном растворе (0,001 н. NaCl). Шпинель $Sp_{0,16}$, например, через 14 сут превратилась в $Sp_{0,53}$, в то время как при более высокой концентрации Cl^- в исходном растворе (0,1 н. NaCl) эта же шпинель превратилась в $Sp_{0,37}$ (см. табл. 1). Количество меченых ионов железа в шпинели возросло в этих опытах в 8–9 раз ($p = 0,17–0,18$).

В аналогичных опытах с оливином $Ol_{0,07}$ отмечалось появление новой оливиновой фазы (*Ol**) и уменьшение количества исходного оливина (см. рис. 3, *в, г*), причем в рентгеновской дифрактограмме рефлексы появляющейся фазы были сильно уширены. При малом содержании Cl^- (0,001 н. NaCl) в ампуле исчез весь исходный оливин. Появляющаяся новая фаза имеет, очевидно, большой разброс по составу и характеризуется высоким параметром изотопного обогащения (см. табл. 1), последнее прямо указывает на участие меченых ионов "общего" флюида в ее формировании. При большом содержании Cl^- (0,1 н. раствор) в системе значительная часть исходного оливина $Ol_{0,07}$ сохранилась (см. рис. 3, *в*), изменение состава этой сохранившейся части оливина столь же незначительно, как и в опыте с "чистым водным" флюидом. Вновь появляющиеся фазы оливина имеют сходные особенности, о чем можно было судить по участкам дифрактограмм продуктов в области малых углов.

Таким образом, появление иона Cl^- ускоряет изменение состава шпинели, для которой коэффициент твердофазовой катионной диффузии высок, и не меняет скорости изменения состава оливина, для которого внутрикристаллическая катионная диффузия относительно затруднена. Поскольку состав флюида не может повлиять на коэффициент внутрикристаллической диффузии, его влияние на скорость изменения состава шпинели может быть связано лишь с изменением условий на поверхности частиц этой твердой фазы. Сюда относятся в первую очередь концентрация и форма комплексов ионов железа и магния во флюиде, способных быть "усвоенными" твердой фазой, и, возможно, вид стационарного профиля концентрации этих комплексов вблизи границы раздела твердая фаза–флюид.

Принципиальной представляется особенность взаимодействия оливина с Cl-содержащим флюидом: в этом случае налицо еще два процесса – растворение исходной фазы и формирование новой (см. рис. 3, *в, г*). Причем на скорость этих двух процессов ион Cl^- оказывает решающее влияние и наиболее сильно это влияние при низкой концентрации хлор-иона в системе. Для объяснения этой зависимости необходимы дополнительные исследования.

Не кажется удивительным отсутствие изотопного обмена между флюидом и пироксеном, для которого характерен самый низкий коэффициент внутрикристаллической диффузии в ряду трех исследованных фаз. В лабораторном эксперименте длительностью в несколько месяцев у пироксена существует единственная возможность привести свой состав в соответствие с окружением – полностью раствориться и сформироваться заново. В контакте с флюидом, содержащим ионы Cl^- (рис. 4, *в, г*; см. табл. 1), в экспериментах с индивидуальными фазами в отдельных ампулах исходный пироксен практически сохраняет свой состав, крайне медленно "обмениваясь" катионами с флюидом. Правда, иногда в мессбауэровском спектре отмечалось возрастание интенсивности компонент исходного диопсида, но его "взаимодействие" с флюидом проявлялось только в тех случаях, когда флюид содержал ионы Cl^-. Чаще всего это взаимодействие незначительно, оно не приводило к заметному изменению состава исходного или росту пироксена нового состава, а обнаруживалось по появлению в ампуле с пироксеном небольшого количества новых твердых рентгеноаморфных фаз, содержавших меченые катионы флюида. Новых кристаллических фаз в ампуле, содержащей пироксен, по рентгеновским дифрактограммам не обнаруживается, однако в мёссбауэровском спектре (рис. 5, *б*) после опыта часто появляется новый дублет (*D*) с параметрами, далекими

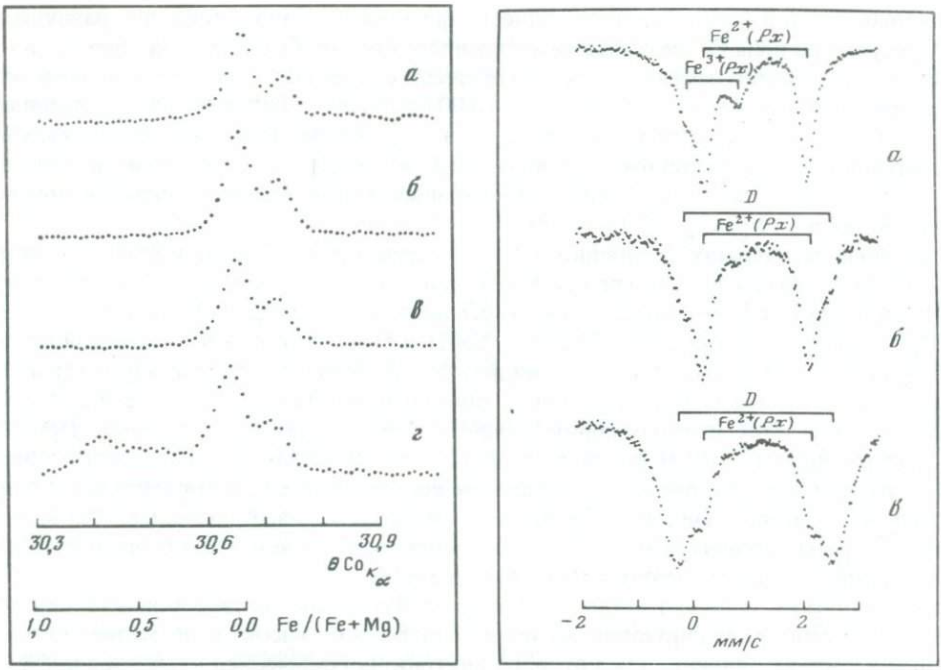


Рис. 4. Рефлекс 150 в дифрактограммах исходного клинопироксена $Px_{0,02}$ (*а*) и после его выдержки в контакте с водным флюидом (*б*) и флюидом, содержащим различную концентрацию Cl^- иона – 0,1 н. NaCl (*в*) и 0,001 н. NaCl (*г*); $T = 700°$ С; $P = 1$ кбар; 14 сут

Рис. 5. Мёссбауэровские спектры исходного (*а*) диопсида ($Px_{0,02}$) и после его выдержки в контакте с Cl^--содержащим меченым (^{57}Fe) флюидом – 0,1 н. NaCl (*б*) и 0,001 н. NaCl (*в*); $T = 700°$ С; $P = 1$ кбар; 14 сут

от параметров спектра пироксена. Этот дублет определенно относится к вновь появившимся силикатным группировкам, содержащим октаэдрически координированные ионы Fe^{2+}. На дифрактограмме получаемого продукта, кроме рефлексов исходного пироксена, наблюдаются лишь отдельные малоинтенсивные рефлексы, которые не могут быть отнесены к известным кристаллическим силикатным фазам. Очевидно, что ионы Fe^{2+} входят в состав аморфных силикатных фаз, причем присутствие иона Cl^- во флюиде способствует растворению кристаллической пироксеновой фазы и образованию этих аморфных силикатных фаз. И снова, как и в случае шпинели и оливина, влияние ионов Cl^- оказалось наиболее сильным при самой низкой их концентрации в системе (0,001 н. NaCl; см. рис. 5, *в*).

Заметим, что и вновь возникающая фаза *Ol** в аналогичных экспериментах с оливином, возможно, отличается "несовершенством", но в этом случае размеры когерентно рассеивающих областей достаточны для формирования обычной дифракционной картины. Несовершенство структуры фазы *Ol** проявляется лишь в сильном уширении ее рефлексов, которое поэтому может быть отнесено к химической гетерогенности кристаллической фазы.

Процессы в двухфазных минеральных ассоциациях окисел + силикат

На первый взгляд результаты экспериментов с "изолированными" фазами разительно отличаются от полученных в опытах с двухфазными ассоциациями тех же минеральных фаз. Как ни сложен химический процесс в гетерогенной системе, содержащей две твердые фазы переменного состава, комплексное применение методов ЯГР и рентгенов-

Таблица 2

Результаты экспериментов "на равновесие" с двухфазными ассоциациями $Ol + Sp$ ($T = 700°$ C, $P = 1$ кбар)

Длительность опыта, сут	Фаза		$p = \frac{^{57}Fe}{^{57}Fe + ^{56}F}$	Длительность опыта, сут	Фаза		$p = \frac{^{57}Fe}{^{57}Fe + ^{56}Fe}$
	исходная	после опыта			исходная	после опыта	
25	$Sp_{0,0}$ + $Ol_{0,17}$	$Sp_{0,2}$ + $Ol_{0,16}$ + $Ol^*_{0,1}$	0,16 ? ~0,4	25	$Sp_{0,85}$ + $Ol_{0,17}$	$Sp_{0,7}$ + $Ol_{0,2}$ + $Ol^*_{0,3}$	0,03 ~0,15 ~0,15

ской дифрактометрии позволяет выявить для двух исследованных минеральных ассоциаций основные особенности, отличающие его от более простого случая взаимодействия отдельной твердой фазы с флюидом. В этом существенно помогают результаты экспериментов с "изолированными" фазами.

Рассмотрим случай ассоциации оливин + шпинель. В присутствии "чистого водного" флюида при стандартных во всех наших экспериментах условиях ($T = 700°$ C, $P = 1$ кбар) в этой ассоциации отчетливо наблюдаются значительные изменения фаз при длительности опыта 15–30 сут. Сравним поведение оливина в двух опытах одинаковой длительности (25 сут), в которых исходными были ассоциации $Ol_{0,18} + Sp_{0,0}$ и $Ol_{0,18} + Sp_{0,85}$ (рис. 6, 7). Прежде всего очевидно, что опыт прерван в момент, когда система далека от равновесного состояния. Значительная часть (примерно 1/4) исходного оливина в обоих случаях еще сохранилась (см. рис. 6, *б, в*), ее состав очень незначительно изменился в направлении предполагаемого равновесия. Самое существенное изменение в системе – появление нового оливина (Ol^*), состав которого, правда, часто ближе все-таки к исходному, чем к ожидаемому равновесному. Для обеих оливиновых фаз в этих опытах характерны уширенные рефлексы на рентгеновских дифрактограммах продуктов, что объясняется, очевидно, значительной их химической гетерогенностью. Все эти особенности процесса в двухфазной ассоциации уже не объясняются взаимодействием твердых фаз с "общим" флюидом, которое, как мы видели, приводит к значительно менее существенным изменениям исходных твердых фаз. Образование в опытах с водным флюидом новой оливиновой фазы Ol^* определенно является результатом химического взаимодействия на контакте твердых фаз – Ol и Sp, где локальные свойства флюида существенно отличаются от его свойств (в первую очередь состава) в свободном пространстве платиновой ампулы.

Прямым доказательством измененного (по сравнению с "общим" флюидом в свободном пространстве) состава флюида в реакционной зоне, где идут наиболее существенные процессы в двухфазной ассоциации шпинель + оливин, является, например, резкое снижение параметра изотопного обогащения (см. рис. 7; табл. 2) шпинели по сравнению с опытами, в которых та же фаза находилась в отдельной ампуле. В ассоциации $Sp_{0,0} + Ol_{0,18}$ исходная шпинель "приобрела" (в обмен на ионы магния) даже больше ионов железа (рис. 8, *в*, $Sp_{0,0} \rightarrow Sp_{0,2}$; см. табл. 2), чем та же шпинель в отдельной ампуле (см.рис. 8, *б*, $Sp_{0,0} \rightarrow Sp_{0,045}$). Однако приобретенные ионы железа оказываются обогащенными изотопом ^{57}Fe из флюида в значительно меньшей степени (см. рис. 7, *б*, $p(Sp_{0,2}) = 0,16$), чем в опыте с изолированной фазой ($p(Sp_{0,045}) = 0,9$).

Различным оказывается изотопный состав железа и в разных точках реакционной зоны. Например, в случае той же ассоциации $Sp_{0,0} + Ol_{0,18}$ флюид наиболее обогащен изотопом ^{57}Fe в областях, где образуется новая оливиновая фаза $Ol^*_{0,1}$, для нее параметр изотопного обогащения оказывается значительно более высоким ($p(Ol^*_{0,1}) \cong 0,4$; см. табл. 2).

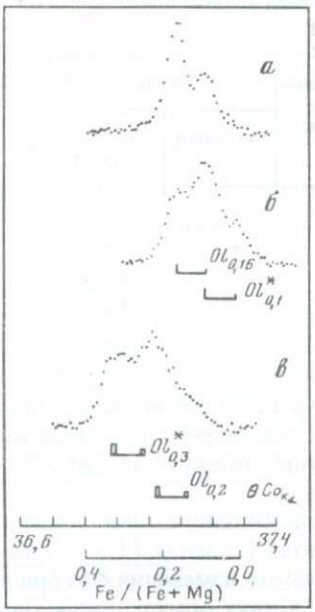


Рис. 6

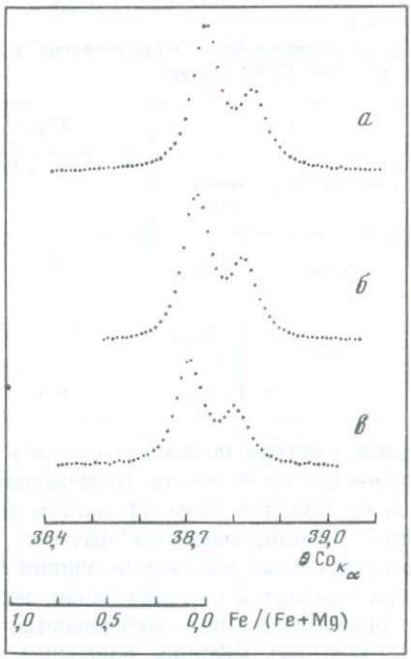


Рис. 8

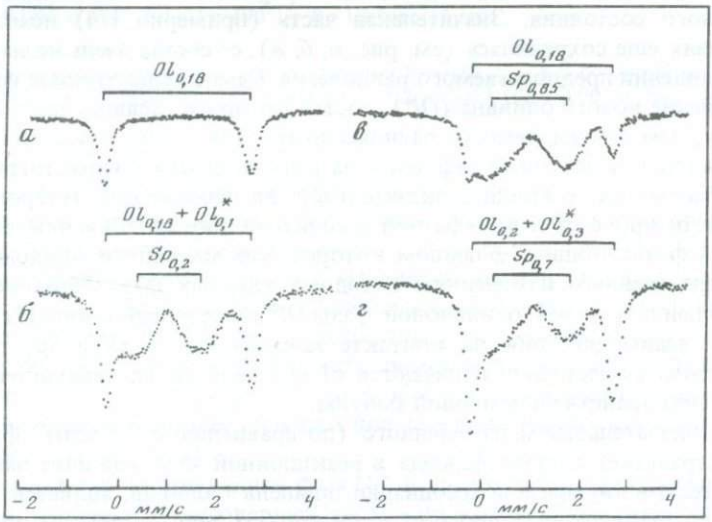


Рис. 7

Рис. 6. Рефлекс в дифрактограмме оливина

а — исходный $Ol_{0,18}$; *б* — после выдержки в контакте с водным флюидом в ассоциации $Ol_{0,18}$ + $Sp_{0,0}$; *в* — в ассоциации $Ol_{0,18}$ + $Sp_{0,85}$; $T = 700°$ С; $P = 1$ кбар; 25 сут

Рис. 7. Мёссбауэровские спектры исходных ассоциаций $Ol_{0,18}$ + $Sp_{0,0}$ (*а*) и $Ol_{0,18}$ + $Sp_{0,85}$ (*в*) и после выдержки в контакте с водным флюидом, меченым изотопом ^{57}Fe (*б*, *г*); $T = 700°$ С; $P = 1$ кбар, 25 сут

Рис. 8. Рефлекс в дифрактограмме шпинели

а — исходная $Sp_{0,0}$; *б* — после выдержки в водном флюиде; *в* — после выдержки в ассоциации с $Ol_{0,18}$; $T = 700°$ С; $P = 1$ кбар; 25 сут

Сложные закономерности распределения в реакционной зоне ионов железа, "пришедших" из "общего" флюида и из различных твердых фаз, проявляются в приведенных оценках параметра изотопного обогащения различных фаз в опытах с двухфазными ассоциациями (см. табл. 2). Полный детальный анализ этих закономерностей не входит в нашу задачу, однако еще один факт мы отметим. В ассоциации $Sp_{0,85} + Ol_{0,18}$ (см. рис. 7, *г*) изотопное обогащение даже вновь образованной фазы ($Ol^{*}_{0,3}$, см. рис. 6, *в*) оказывается довольно низким ($p \simeq 0{,}15$), что прямо указывает на то, что образование этой фазы идет в частях реакционной зоны, содержащих в основном ионы железа из соседней твердой фазы – $Sp_{0,85}$, которая в этом опыте "теряет" железо.

Таким образом, твердые фазы блокированы локальным флюидом, ионы которого лишь незначительно обмениваются катионами с "общим" флюидом. Очевидно, что катионный состав "общего" флюида в такой ситуации не может играть основной роли в определении состава фаз, формирующихся в этих областях реакционной зоны. В масштабах времени модельного эксперимента упоминавшийся принцип моделирования катионных равновесий оказывается нарушенным.

В случае ассоциации $Sp_{0,85} + Ol_{0,18}$ основным механизмом формирования оливина, как и в опытах с изолированной фазой, остается образование новой фазы – процесс, которому предшествует растворение исходного оливина. Если в ходе опыта условия в реакционной зоне изменяются (так как меняются состав и относительное количество твердых фаз, см. рис. 6, 7), то должен изменяться и состав растущей фазы оливина. Оливин, образующийся в условиях наших экспериментов с ассоциацией $Sp + Ol$ при продолжительности опытов 1–2 мес, еще не отвечает равновесию в системе. Ясно также, что при такой продолжительности опытов в различных точках реакционной зоны условия (в частности, составы ближайших фаз) продолжают оставаться различными, что приводит к разбросу в составе формирующегося оливина.

Что касается поведения шпинели в ассоциации оливин + шпинель, то она сохраняется как единая фаза, ее состав изменяется в направлении, зависящем от состава оливина. На дифрактограммах продуктов опытов мы неизменно находили практически неуширенные рефлексы единственной шпинельной фазы. Ее состав в смеси после опыта часто больше отличался от исходного, чем состав такой же шпинели, помещенной в соседней открытой золотой ампуле. Это объясняется различием в условиях вблизи поверхности частиц шпинели в этих двух экспериментах и еще раз подтверждает решающую роль условий в реакционной зоне. В целом "приспособление" шпинели к окружению – более медленный процесс по сравнению со скоростью формирования новой оливиновой фазы в тех же опытах. Исходная шпинель, не разрушаясь, меняет свой начальный состав в результате твердофазовой диффузии катионов железа и магния, направление и скорость диффузионных процессов зависят от условий на поверхности частиц шпинели.

В экспериментах неизменно проявляется процесс катионного обмена между "общим" флюидом и этой твердой фазой, правда, в опытах, где шпинель находится в ассоциации с другой твердой фазой, этот обмен выражен значительно слабее. На проникновение ионов меченого ^{57}Fe из "общего" флюида в шпинель указывает наблюдаемое во всех опытах возрастание параметра p изотопного обогащения в шпинели. При этом в эксперименте, где количество ионов железа в исходной фазе уменьшалось в результате замещения их ионами магния (см. рис. 7, *г*, $Sp_{0,85} \rightarrow Sp_{0,7}$), параметр p в шпинели после опыта возрастает всего в 1,5 раза (см. рис. 7, *г*; $p(Sp_{0,7}) = 0{,}03$), а в опыте, где общее содержание железа в шпинели возрастало (см. рис. 6, *в*; 7, *б*; $Sp_{0,0} \rightarrow Sp_{0,2}$), параметр p более значительно отличается от природного изотопного состава ($p = 0{,}16$). В последнем случае, однако, величина p остается значительно более низкой, чем характерная для "общего" флюида.

Совокупность полученных результатов, в первую очередь данные о параметре изотопного обогащения в различных твердых фазах в опытах с меченым флюидом, позволяет говорить о "локальном" флюиде, свойства (прежде всего состав) которого отличают его от флюида в свободном объеме платиновой ампулы. Ясно, что свойства этого "ло-

кального" флюида зависят от состава и свойств исходных твердых фаз в смеси. В свою очередь, свойства "локального" флюида определяют "направление" и скорость процессов изменения исходных и вновь образующихся твердых фаз в ассоциации. Роль кинетического фактора в этой ситуации обычно оказывалась решающей.

Подводя итог обсуждению процессов в двухфазной ассоциации оливин + шпинель, отметим, что медленное изменение состава частиц шпинели обусловливает наличие в системе переменного фактора на всем протяжении многомесячного эксперимента. Изменение исходных и формирование новых фаз происходит в условиях изменяющейся во времени концентрации компонентов в реакционной зоне. Кинетика "совокупного" процесса "уравновешивания" в данной системе лимитируется твердофазовой диффузией в шпинели – наиболее медленным процессом в системе. В продуктах всех наших экспериментов ассоциация оливин + шпинель была далека от равновесия. Хотя вновь образующаяся фаза оливина и контрастна по составу в сравнении с исходным оливином, однако и ее состав не отражает равновесных отношений в системе. Тем более это относится к шпинели.

Тем не менее ассоциация оливин + шпинель дает пример относительно благоприятной ситуации для моделирования катионного равновесия. Кинетические особенности процессов в этой системе по крайней мере не приводят к развитию таких реакций, которые "удаляли" бы какую-либо из исходных фаз от равновесия. Ниже мы рассмотрим именно такой случай.

Превращения в двухфазной ассоциации шпинель+ пироксен

Химические процессы в ассоциации шпинель + пироксен, пожалуй, еще более интересны и поучительны. Пироксен в условиях "чистого водного" флюида крайне инертен, а шпинель, хотя и довольно медленно, но обменивается катионами с "общим" флюидом, сохраняя структуру. Зная эти результаты экспериментов с индивидуальными фазами, легко предвидеть, что в ассоциации шпинель + пироксен взаимодействующие фазы будут "приспосабливаться" друг к другу совершенно различными путями. Для достижения равновесия в этой ассоциации необходимо ускорение процесса растворения исходного пироксена и роста новой пироксеновой фазы с составом, более соответствующим окружению (пироксен не может изменить свой состав, не разрушаясь).

В двухфазных смесях пироксен взаимодействует со шпинелью более интенсивно, чем оливин. Однако в опытах со смесями $Px + Sp$ процессы на контакте твердых фаз не приводят к формированию ожидаемой равновесной двухфазной ассоциации. Новый пироксен, судя по рентгеновским данным, при этом не образуется. Более того, по мёссбауэровским спектрам, в продуктах таких опытов зачастую вообще нет силикатных атомных группировок, содержащих ионы железа (рис. 9, 10). Лишь в случаях, когда контраст в отношении [Fe]/([Fe] + [Mg]) для исходных шпинели и пироксена был невелик, а состав исходного пироксена был близок к диопсиду (например, после опыта с ассоциацией $Sp_{0,0} + Px_{0,2}$ длительностью 25 сут), в мёссбауэровском спектре мы наблюдали (см. рис. 10, *б*) дублет пироксена, а в дифрактограмме продуктов – рефлексы сохранившейся исходной пироксеновой фазы. Чистый исходный диопсид частично сохранялся в ассоциациях со шпинелью, что отмечалось по дифрактограммам смеси после опытов, но железосодержащих пироксеновых фаз, по данным мёссбауэровской спектроскопии, не наблюдалось (см. рис. 10, *а, в*).

Если исходным в смеси со шпинелью был геденбергит $Px_{1,0}$, он полностью распадался за время опыта. При этом, когда исходная шпинель в смеси приближалась по составу к герциниту (рис. 11, *в*), значительная часть ионов Al в октаэдрических позициях ее структуры замещалась ионами железа, наследуемыми от распавшегося геденбергита. Это следует из относительно низкой величины параметра p изотопного обогащения шпинели. Появление ионов железа в октаэдрических позициях (занятых в исходной шпинели ионами алюминия) следует из факта возникновения магнитного обменного

Рис. 9. Схема процессов в модельном эксперименте на катионное равновесие в ассоциации *Ol + Sp*

Рис. 10. Мёссбауэровские спектры ассоциаций $Px_{0,0} + Sp_{0,3}$ (*а*), $Px_{0,2} + Sp_{0,0}$ (*б*) и $Px_{0,0} + Sp_{0,85}$ (*в*) после выдержки в контакте с меченым (^{57}Fe) водным флюидом; $T = 700°$ C; $P = 1$ кбар, 33 сут

Рис. 11. Мёссбауэровские спектры ассоциаций $Px_{1,0} + Sp_{0,0}$ (*а*), $Px_{1,0} + Sp_{0,3}$ (*б*) и $Px_{1,0} + Sp_{0,85}$ (*в*) после выдержки в контакте с меченым (^{57}Fe) водным флюидом; $T = 700°$ C; $P = 1$ кбар, 33 сут

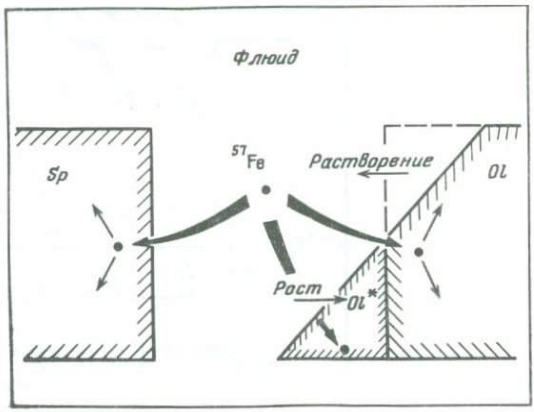


Рис. 9

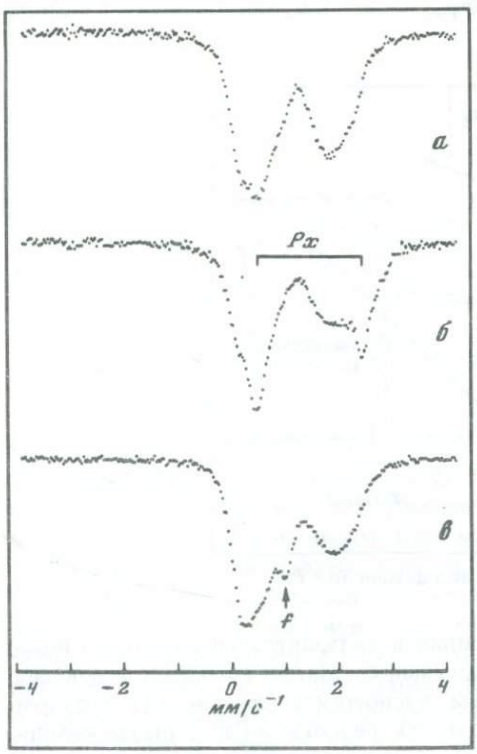


Рис. 10

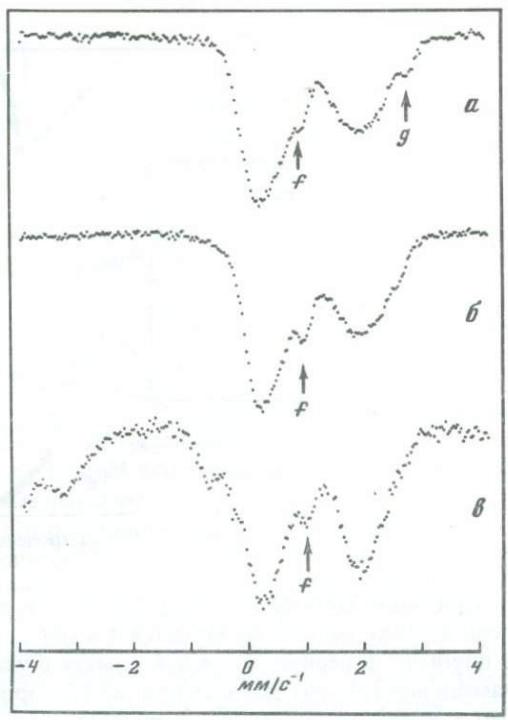


Рис. 11

взаимодействия между ионами железа в структуре шпинели (рис. 12). При комнатной температуре это взаимодействие приводит к появлению магнитного упорядочения лишь в случае, когда более половины тетраэдрических и октаэдрических позиций структуры заняты ионами, имеющими собственный магнитный момент, в данном случае ионами железа. В рассматриваемом случае ($Px_{1,0} + Sp_{0,85}$) образовавшаяся шпинель уже вышла из герцинитового ряда и по составу близка к магнетиту. Вытесненный алюминий, очевидно, ассимилируется не содержащими железа силикатными атомными группировками. В некоторых случаях в подобных опытах возникает кристаллический корунд.

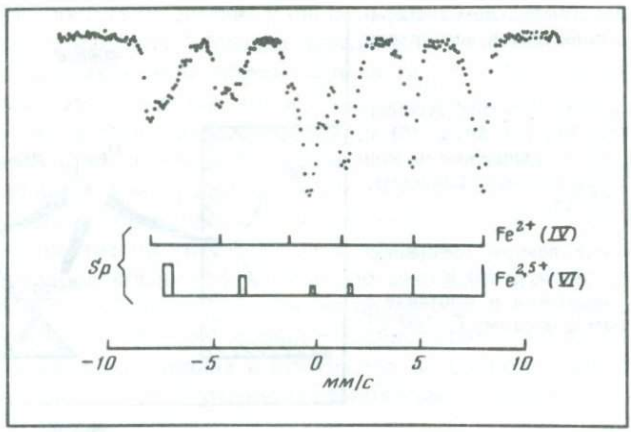


Рис. 12. Мёссбауэровский спектр ассоциации $Px_{1,0} + Sp_{0,85}$ после выдержки в контакте с водным флюидом; $T = 700°$ С; $P = 1$ кбар, 33 сут

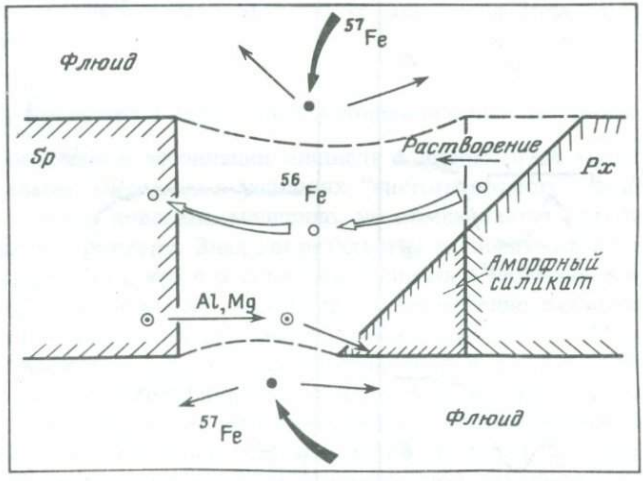


Рис. 13. Схема процессов в ассоциации *Sp + Px*

Признаки частичного замещения ионов алюминия в октаэдрических позициях шпинели ионами железа наблюдаются и в опытах с другими составами исходных пироксена и шпинели, в первую очередь в опытах с участием геденбергита (см. рис. 11). О таком замещении говорит появление в мёссбауэровском спектре дублета Fe^{3+}, правая компонента которого отчетливо разрешается (*f*), а левая накладывается на другие линии. Попутно отметим, что оценка содержания железа в шпинельной фазе в этих экспериментах по зависимости размера элементарной ячейки от состава может оказаться существенно завышенной, если использовать "калибровочные" данные для шпинелей герцинитового ряда.

Все процессы в ассоциации идут практически без участия ионов железа "общего" флюида. Даже шпинель, принимавшая в свою структуру ионы ^{57}Fe из меченого флюида в случае ассоциации *Sp + Ol*, в опытах со смесью *Sp + Px* не обогащается ионами ^{57}Fe, хотя относительное содержание железа в шпинели возрастает более значительно, чем в смеси *Sp + Ol* (см. табл. 2). Схематически процессы в ассоциациях *Sp + Px* представлены на рис. 13.

Таким образом, в опытах "на равновесие" с ассоциацией *Sp + Px* еще более отчетливо проявляется роль локальных условий на границе твердых фаз в смеси, процессы

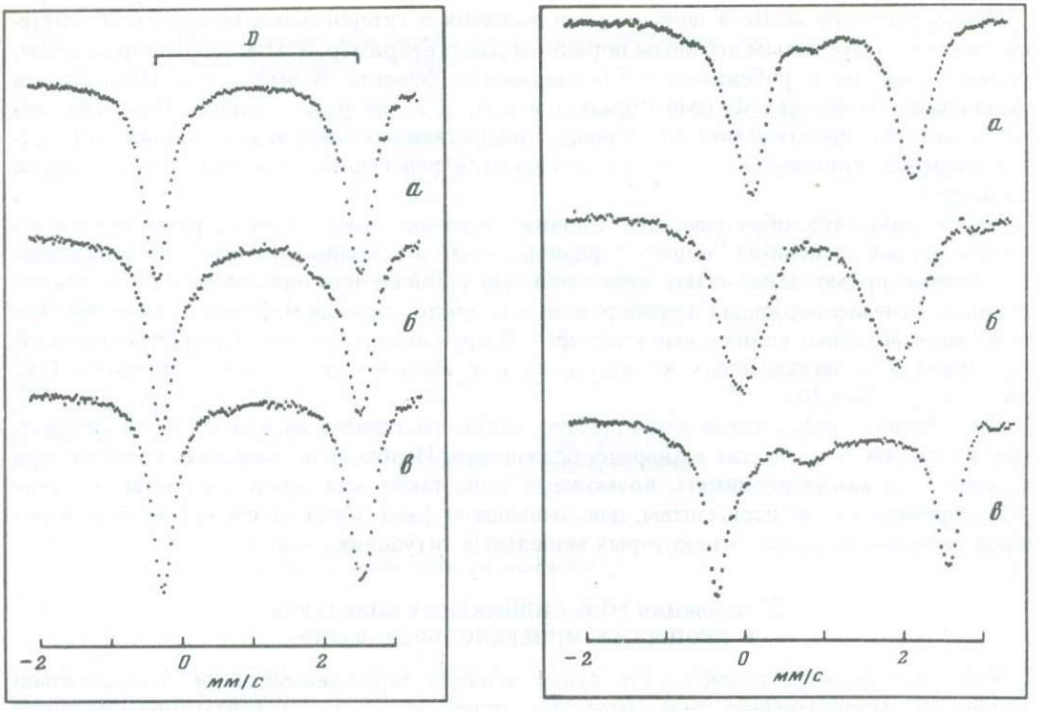


Рис. 14. Мёссбауэровские спектры продуктов взаимодействия ортопироксена (*а*), куммингтонита (*б*) и рибекита (*в*) с меченым Cl^--содержащим флюидом (0,1 н. NaCl); $T = 700°$ С; $P = 1$ кбар, 14 сут

Рис. 15. Мёссбауэровские спектры "восстановленного" геля с суммарным составом $Px_{0,2}$ (*а*), стекла того же состава (*б*) и "восстановленного" геля с суммарным составом $Ol_{0,2}$ (*в*)

в реакционной зоне еще меньше связаны со свойствами "общего" флюида в свободном пространстве над твердыми фазами. Во всяком случае, катионы этого флюида практически не принимают участия в химических процессах формирования твердых фаз, на что прямо указывают эксперименты с меченым флюидом.

Твердые силикатные фазы, образующиеся в реакционной зоне в ассоциации *Sp + Px*, не успевают сформироваться как кристаллические фазы. Эти силикатные продукты чаще всего не содержат ионов железа. Причиной является, очевидно, относительно более высокая устойчивость таких атомных группировок, а процессы зародышеобразования, видимо, резко преобладают над процессом роста кристаллических фаз. Так, в данном случае реализуется правило Оствальда, которое провозглашает право системы при движении к равновесию задержаться на последнем из кинетически обеспеченных этапов.

Одной из причин возникновения такого своеобразного кинетического "тупика" в ассоциации *Sp + Px* может быть образование устойчивых многоатомных силикатных группировок, блокирующих реакционную зону от "общего" флюида. Иначе трудно объяснить, например, практически полное прекращение обмена ионами между шпинелью в смеси *Sp + Px* и "общим" меченым флюидом, в то время как этот обмен отчетливо фиксируется (в том же опыте!) в соседней открытой золотой ампуле со шпинелью. Трудно сказать, частицы ли это аморфной фазы или многоатомные молекулы в областях флюида, прилегающих к поверхности твердой фазы. Кроме того, необходимо еще доказать прямыми методами существование таких устойчивых кластеров, оценить их возможные размеры.

Некоторые аргументы в пользу существования в гетерогенных минеральных системах частиц с устойчивым атомным порядком дают, например, опыты с ортопироксеном, куммингтонитом и рибекитом в Cl-содержащем флюиде. В ампулах с этими тремя различными по составу фазами образуется одна и та же фаза – оливин (рис. 14), что указывает на существование во флюиде тождественных железосодержащих силикатных атомных группировок. Это подтверждается рентгеновскими дифрактограммами продуктов.

Характерно, что образующийся оливин содержит ионы железа, заимствованные в значительной степени из "общего" флюида, – это в основном изотоп ^{57}Fe. Приведенные данные прямо доказывают избирательную устойчивость оливиноподобных многоатомных железосодержащих группировок в хлоридсодержащем флюиде. Заметим, что те же многоатомные силикатные кластеры обнаруживаются по мёссбауэровским спектрам (правда, в подчиненных количествах) и в ампуле, содержавшей пироксен (см. рис. 5, *б*, *в*, дублет *D*).

Приведенных результатов недостаточно, чтобы настаивать на важной роли силикатных кластеров в процессах минералообразования. Необходимо выяснить условия, при которых они могут возникать, возможные типы таких кластеров, их состав и строение. Обратимся к экспериментам, доказывающим факт образования устойчивых кластеров различного состава в некоторых модельных ситуациях.

ВОЗМОЖНАЯ РОЛЬ СИЛИКАТНЫХ КЛАСТЕРОВ В ПРОЦЕССАХ МИНЕРАЛООБРАЗОВАНИЯ

Уже сама по себе возможность существования термодинамически относительно устойчивых многоатомных силикатных группировок с составом и взаимным расположением атомов, подобными существующим в кристаллических фазах, может существенно повлиять на наше представление о процессах формирования минералов. Это относится не только к модельному эксперименту с его ограниченной временно́й шкалой, но и к природным процессам. Рассмотрим случай, когда кристаллическая фаза образуется при температуре, более низкой, чем "пороговая" температура катионной диффузии в данной твердой фазе. Если такая фаза формируется из атомных группировок, содержащих ионы железа и магния в определенном отношении, она унаследует именно это отношение. В то же время термодинамически (или кинетически) обусловленный состав кластеров в растворе может существенно отличаться от состава равновесной кристаллической фазы. Вот лишь одна из возможных причин такого отличия: частицы малого размера должны существенно отличаться от кристаллической фазы степенью упорядочения составляющих их атомов (включая кремнекислородный остов) и, следовательно, термодинамически "равновесным" составом. Кроме того, для малых частиц существенную роль может играть поверхностная энергия, теряющая свое значение в кристаллической фазе. В результате образующаяся из таких кластеров силикатная кристаллическая фаза уже не будет индикатором условий своего формирования.

ДОКАЗАТЕЛЬСТВА СУЩЕСТВОВАНИЯ СИЛИКАТНЫХ Fe-СОДЕРЖАЩИХ КЛАСТЕРОВ

Приведем несколько примеров, доказывающих устойчивость железосодержащих силикатных атомных группировок малого размера, возникающих на промежуточных стадиях формирования кристаллической фазы. В этих атомных группировках реализуется ближний порядок атомов, подобный тому, который существует в таких кристаллических фазах, как оливин, пироксен, щелочной амфибол. Соответствующие группировки атомов наблюдаются и в стеклах с составом, близким к различным силикатным фазам.

Кластеры в аморфных силикатных гелях. При термической обработке ($T \simeq 600^\circ$C) силикатных гелевых смесей в восстановительной среде (водород) в них возникают

Таблица 3

Параметры СТС мёссбауэровских спектров некоторых кристаллических и аморфных силикатных фаз (T = 300 K)

Фаза	Изомерный сдвиг, мм/с	Квадрупольное расщепление, мм /с	Фаза	Изомерный сдвиг, мм/с	Квадрупольное расщепление, мм/с
Природный рибекит*	M1**: 1,138(4) M3: 1,127 (6)	2,896(4) 2,399 (6)	$Px_{1,0}$	1,16(1)	2,19(1)
"Восстановленный "гель Fe-рибекитового состава	1,16 (2)	2,81 (2)	Стекло пироксенового состава	1,10 (4)	2,10 (4)
			$Ol_{0,18}$	1,15 (1)	2,99 (1)
Стекло рибекитового состава	1,15 (3)	2,89 (3)	"Восстановленный" гель оливинового состава	1,15 (2)	2,93 (2)
$Px_{0,02}$	1,17 (1)	1,90 (1)			

* Из коллекции И.Л. Лапидеса.

** M1, M3 – кристаллографические позиции ионов Fe^{2+}.

устойчивые многоатомные группировки, в которых ионы двухвалентного железа координированы подобно кристаллической фазе. Задавая суммарный состав исходной гелевой смеси, можно получить кластеры различного строения. При такой обработке гелевых смесей, например, пироксенового состава рентгеноаморфные продукты дают мёссбауэровский спектр с параметрами сверхтонкой структуры, близкими параметрам ионов Fe^{2+} в спектре пироксена (рис. 15, *а*; табл. 3). Правда, компоненты дублета в спектре "восстановленного" аморфного геля существенно уширены и отдельных дублетов, отвечающих разным кристаллографическим позициям в структуре пироксена, различить не удается. Однако разница в параметрах спектров "восстановленных" гелей пироксенового и оливинового составов достаточно очевидна (см. рис. 15, *в*; табл. 3).

С энергетической точки зрения образование таких "структурных заготовок" будущей кристаллической фазы неудивительно. При разрушении в резко восстановительных условиях комплексов, содержащих ионы Fe^{3+}, создаются благоприятные условия для химических превращений. Активированные продукты распада легко взаимодействуют, энергия активации процесса образования кластеров оказывается обеспеченной. Мелкодисперность продуктов распада в гелевых смесях снимает необходимость в диффузии компонентов на значительные расстояния. Размеры частиц в исходных гелевых смесях в наших опытах не превышали 50–100 Å, если судить по частицам гематита, размер которых был оценен по уширению рефлексов на рентгеновской дифрактограмме.

Образование таких атомных группировок определяется в первую очередь кинетическим фактором, хотя и указывает одновременно на относительную термодинамическую устойчивость этих кластеров. Тот факт, что в этих экспериментах в продуктах появлялось лишь незначительное количество металлического железа – несомненно термодинамически самой "выгодной" железосодержащей фазы, свидетельствует о том, что процесс прерывается на промежуточной стадии. Способность силикатных кластеров Fe^{2+} сохраняться в таких условиях (в атмосфере водорода) доказывает их высокую устойчивость. И снова это – ситуация, когда кинетический фактор предопределяет исход вопреки "требованию" равновесной термодинамики переходить в состояние с наинизшей свободной энергией. Промежуточный продукт, образуемый в системе на

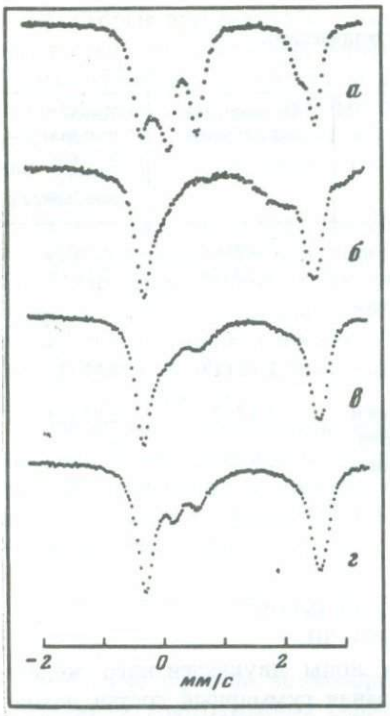


Рис. 16. Мёссбауэровские спектры кристаллического рибекита (*а*), "восстановленного" геля (*б*) и стекол (*в*, *г*) близкого состава

кинетической стадии, соответствует доступному минеральному уровню свободной энергии (еще одна иллюстрация правила Оствальда).

Таким образом, кроме вывода о возможности существования устойчивых силикатных кластеров, содержащих ионы железа в позициях, подобных существующим в соответствующих кристаллических фазах, мы получаем конкретный пример процесса, при котором образование таких кластеров оказывается кинетически более благоприятным, чем формирование "более выгодных" совершенных кристаллических фаз, соответствующих абсолютному минимуму свободной энергии в системе.

Еще одним, правда косвенным, подтверждением высокой устойчивости силикатных атомных группировок, подобных существующим в кристаллических фазах, могут быть данные об особенностях ближнего порядка в некоторых стеклах, имеющих состав, близкий к составу типичных кристаллических силикатных фаз – пироксена и щелочного амфибола.

Ближний порядок в железосодержащих силикатных стеклах. Существование упорядоченного расположения кремний-кислородных группировок в силикатных стеклах хорошо известно [2]. Менее ясен вопрос о влиянии на структуру стекла катионов, которые в кристаллических структурах выполняют и очевидную структурную функцию – обеспечивают определенное сочленение кремнекислородных тетраэдров, предопределяя строение сложных конструкций из них – макрорадикалов с четким дальним порядком. Конечно, при формировании структуры стекла в результате "закалки" расплава относительное расположение атомов сохраняется не полностью, однако можно предполагать, что наиболее устойчивые атомные группировки, существующие в расплаве, наследуются стеклом. Поэтому мы вправе были ожидать существование в стеклах различного состава фрагментов, соответствующих кристаллической структуре разных фаз, подобных тем, которые наблюдались в аморфных силикатных продуктах.

Действительно, в стеклах пироксенового состава ближайшее окружение ионов Fe^{2+} подобно кристаллическому пироксену (см. рис. 15, *б*), а в стеклах с составом щелочного амфибола – кристаллическому амфиболу (рис. 16, *в*). В обоих случаях это октаэдры из ионов кислорода, но степень их искажения различна, причем примерно настолько, насколько она различна в этих двух кристаллических фазах.

Весьма существенным представляется следующий факт. В стеклах рибекитового состава с различным отношением Fe/Mg, видимо, преобладают атомные железосодержащие группировки с одинаковым соотношением железа и магния. К такому предположению приводит наблюдаемое в "рибекитовых" стеклах с различным относительным содержанием железа одинаковое отношение трех- и двухвалентных ионов (см. рис. 16, *в*, *г*). Если допустить, что в атомных группировках в стекле действительно повторяется фрагмент кристаллического рибекита, то из оценки площадей дублетов Fe^{3+} и Fe^{2+} следует, что в стекле образуются фрагменты чисто железистого рибекита.

Для более определенных суждений о ближнем порядке в силикатных стеклах необходимы дополнительные тщательные исследования. Приведенные данные доказывают лишь факт ближнего упорядочения в стеклах и образования железосодержащих группировок, подобных фрагментам соответствующих кристаллических структур.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные результаты обобщены на схемах процессов в модельных экспериментах "на равновесие" для двух исследованных минеральных ассоциаций – *Ol* + *Sp* и *Px* + *Sp* (см. рис. 9,12). Во всех экспериментах длительности опытов (до 2 мес) оказалось явно недостаточно для получения равновесных ассоциаций. Продукты, которые мы получали на достигаемых промежуточных стадиях превращений в двухфазных ассоциациях, определялись кинетикой наиболее быстрых "элементарных" процессов, причем последствия этого определяющего влияния совершенно различны для изучавшихся ассоциаций.

В ассоциации *Sp* + *Ol* лимитирующим кинетику "уравновешивания" системы в целом (см. рис. 9) оказывается процесс твердофазовой диффузиии в шпинели, он и определяет время, необходимое для достижения равновесия. Сосуществующий оливин "изменяется" в основном в результате многократной перекристаллизации "на фоне" непрерывного изменения состава сосуществующей шпинели. В этой ситуации размер частиц шпинели, очевидно, в основном определяет скорость суммарного процесса уравновешивания системы, температурная зависимость скорости процесса в целом должна иметь аррениусовский характер.

В ассоциации *Sp* + *Px* за 1–2 мес успевают пройти лишь самые первые стадии реакции (см. рис. 12). Пироксен полностью исчезает, новая железосодержащая пироксеновая фаза чаще всего не образуется. Шпинель "чрезмерно" обогащается ионами железа, несомненно, удаляясь от состава, равновесного для системы в целом. Этот пример наглядно иллюстрирует возможность возникновения кинетического "тупика" в модельном эксперименте. Кинетика одного из "элементарных процессов", необходимых для формирования равновесной ассоциации, оказывается существенно более медленной, чем альтернативные реакции, приводящие к меньшему выигрышу в свободной энергии для системы в целом. Если для пары *Ol* + *Sp* использованная схема эксперимента "на равновесие" при существенно увеличенном времени опытов может дать желаемое равновесное распределение катионов, то для ассоциации *Sp* + *Px* такая схема эксперимента вряд ли приемлема.

Важно, что процессы протекают преимущественно на контакте твердых фаз без участия катионов "общего" флюида. Взаимодействие твердой фазы с этим "общим" флюидом, заполняющим свободное пространство в общей ампуле, чаще всего крайне незначительно (опыты с отдельными фазами, слабый обмен катионами "общего" флюида с катионами твердых фаз). Следовательно, катионный состав "общего" флюида в аналогичных экспериментах не может играть решающей роли в определении состава фаз, формирующихся в реакционной зоне.

Приведенные в этой работе экспериментальные результаты изучения особенностей превращений в конкретных силикатных системах указывают на существенную особенность механизма этих превращений – большую роль устойчивых атомных группировок на промежуточных стадиях формирования кристаллических фаз. Устойчивость силикатных кластеров подтверждается их обнаружением в аморфных гелевых смесях и силикатных стеклах. Ионы двухвалентного железа в многоатомных силикатных группировках послужили тем структурно-чувствительным зондом, который позволил отождествить эти группировки с фрагментами соответствующих кристаллических фаз. Кремнекислородный остов этих кластеров характеризуется большой энергией связи и, по-видимому, часто выступает в химических превращениях как сохраняющийся макрорадикал.

Важными представляются некоторые прогнозируемые последствия устойчивости таких многатомных группировок. Катионный состав подобных силикатных кластеров, обнаруживаемых в модельных гидротермальных системах, зачастую не находится в равновесных отношениях с "общим" флюидом. С одной стороны, это чрезвычайно затрудняет получение в эксперименте за ограниченное время действительно равновесного распределения изоморфных катионов между кристаллическими фазами, одной

из которых является силикат. С другой стороны, устойчивость многоатомных силикатных группировок может, вероятно, и в природных условиях приводить к неравновесным ассоциациям и тем более к неравновесным заселенностям изоморфными катионами неэквивалентных позиций в отдельных кристаллических фазах.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Паттнис А., Мак-Коннелл Дж.* Основные черты поведения минералов. М.: Мир, 1983. 304 с.
2. *Mysen B.O., Virgo D., Seifert F.A.* Redox equilibria of iron in alkaline earth silicate melts: relationships between melt structure, oxigen fugacity, temperature and properties of iron-bearing silicate liquids// Amer. Miner. 1984. **69**. P. 834–847.
3. *Onorato P.I.K., Hopper R.W., Yinnon H.* et al. Solute partitioning under conditions as a cooling rate indicator//J. Geophys. Res. B. 1981. **86**, N 10. P. 9511–9518.
4. *Seifert F.A., Virgo D.* Kinetiks of Fe-Mg order–disorder reaction in anthophyllits: quantitative cooling rates//Science. 1975. **188**. P. 1107–1110.
5. *Yund R.A., McCallister R.H.* Kinetics and mechanism of exsolution//Chem. Geol. 1970. **6**, N 1. P. 5–30.

УДК 54.162

М.Б. Гейликман

КИНЕТИКА НЕРАВНОВЕСНОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ С РАССЛОЕНИЕМ

ВВЕДЕНИЕ

Фазовое превращение, протекающее с конечной скоростью и при конечных отклонениях от равновесия, всегда должно приводить к формированию новой фазы с неравновесными свойствами. Это отличие свойств системы от равновесных зависит от кинетических параметров системы и определяется соотношением между скоростью превращения и характерными скоростями тех процессов, которые обеспечивают релаксацию характеристик новой фазы к их равновесным значениям. То обстоятельство, что свойства фаз вблизи границы раздела отличны от равновесных, влияет, в свою очередь, на кинетику фазового превращения.

Кинетические факторы играют важную роль в природных и экспериментальных условиях, поскольку равновесная кристаллизация проявляется как общая тенденция процесса, но почти всегда наблюдаются отклонения от равновесия. Учет кинетических факторов привел к введению нового определения парагенезиса минералов применительно к магматическим горным породам как совокупности совместно кристаллизующихся минералов (т. е. находящихся в эвтектических, котектических и перитектических соотношениях) [12], а не только как совокупности минералов, находящихся между собой в состоянии термодинамического равновесия.

В теории роста кристаллов неравновесная кристаллизация впервые была подробно рассмотрена на примере роста упорядочивающегося кристалла [17]. В этой работе было обнаружено новое явление – кинетический фазовый переход, т. е. переход от одного кинетического режима роста к другому, что результативно приводит к формированию твердой фазы с существенно неравновесными свойствами.

Поэтому представлялось интересным предпринять теоретическое исследование кинетических условий, приводящих к образованию расслоенных парагенетических состояний с неравновесными свойствами, и механизмов их стабилизации. Вначале это было сделано для твердофазного превращения вюрцит–сфалерит [6, 21], где были изучены механизмы стабилизации метастабильных политипоидных структур – периодических слоистых структур, сопровождающихся модуляцией состава по периоду. Однако из-за замедленности диффузии в твердой фазе наиболее интересным представляется образование расслоенных фазовых состояний в процессе кристаллизации.

КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ В ЭВТЕКТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЕ С ИЗОМОРФНО РАСПАДАЮЩЕЙСЯ ТВЕРДОЙ ФАЗОЙ

Рассмотрим изотермический процесс кристаллизации бинарного расплава, состоящего из компонентов A и B и имеющего исходный состав C_0. Примем, что в жидкой фазе массоперенос носит чисто диффузионный характер:

$$\frac{\partial C_L}{\partial t} = D_L \left(\frac{\partial^2 C_L}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C_L}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C_L}{\partial z^2}\right), \tag{1}$$

а диффузией в твердой фазе можно пренебречь. На границе раздела фаз, уравнение которой запишем в виде $z = \zeta(x, y, t)$, должно выполняться условие массобаланса

$$D_L \, \partial C_L/\partial n = V_n (C_S - C_L) \text{ при } z = \zeta. \tag{2}$$

Здесь C_S и C_L – состав (молярная доля B) твердой и жидкой фаз; $\partial C_L/\partial n$ – производная по нормали к границе; V_n – скорость роста по нормали; D_L – коэффициент диффузии в жидкой фазе. Помимо условия (2), на фронте кристаллизации должны выполняться еще два кинетических условия. Для их вывода следует учесть эффект Гиббса–Томсона. Как известно [14], этот эффект приводит к дополнительному вкладу в разность химических потенциалов на искривленной границе раздела:

$$\mu_{L_i}^{(r)} - \mu_{S_i}^{(r)} = \mu_{L_i} - \mu_{S_i} + \sigma \Omega \mathcal{K} \, (i = A, B). \tag{3}$$

Здесь $\mu_{L_i}^{(r)} - \mu_{S_i}^{(r)}$, $\mu_{L_i} - \mu_{S_i}$ – разность химических потенциалов на искривленной и на плоской границе раздела соответственно; σ – коэффициент поверхностного натяжения; Ω – атомный объем; $\mathcal{K}$ – кривизна межфазной границы:

$$\mathcal{K} = \nabla \left(\nabla \zeta / \sqrt{1 + (\nabla \zeta)^2}\right). \tag{4}$$

Зная разности химических потенциалов (3), можно найти потоки компонентов из жидкой в твердую фазу:

$$J_i = \sum_{j=A,B} W_{ij} \left(\mu_{L_j}^{(r)} - \mu_{S_j}^{(r)}\right). \tag{5}$$

В формуле (5) W_{ij} – кинетические коэффициенты. Выражения для потоков следует подставить в кинетические граничные условия, которые для растворов замещения и при пренебрежнии диффузией в твердой фазе имеют вид [5, 26]:

$$V_n = J_A + J_B; \; C_S V_n = J_B; \; (1 - C_S) V_n = J_A. \tag{6}$$

Для нахождения явного вида кинетических граничных условий необходимы явные выражения для химических потенциалов фаз.

В качестве первой модели рассмотрим симметричную эвтектическую систему [8], в которой критическая температура расслоения твердой фазы T_c близка к эвтектической температуре T_e: $T_c - T_e \ll T_e$. Фазовая диаграмма системы изображена на рис. 1. В этом случае для термодинамических потенциалов вблизи эвтектической точки можно использовать степенные разложения

$$f_S(T, C_S) \simeq f_{0S}(T) + a_S(T)(C_S - \tfrac{1}{2})^2 + b(C_S - \tfrac{1}{2})^4; \tag{7а}$$

$$f_L(T, C_L) \simeq f_{0L}(T) + a_L(C_L - \tfrac{1}{2})^2. \tag{7б}$$

Здесь $a_S(T) \sim -\tau < 0$, где $\tau = (T_c - T)/T_c \ll 1$; b и a_L положительны. Будем считать для простоты, что кинетические свойства компонентов A и B симметричны, т. е., помимо соотношения Онсагера $W_{AB} = W_{BA}$, выполняется условие $W_{AA} = W_{BB}$. Тогда из формул (3), (5)–(7) получим

$$V_n = V(C_S) + \Gamma \mathcal{K}; \tag{8а}$$

$$C_L = C_L(C_S) + L\mathcal{K}. \tag{8б}$$

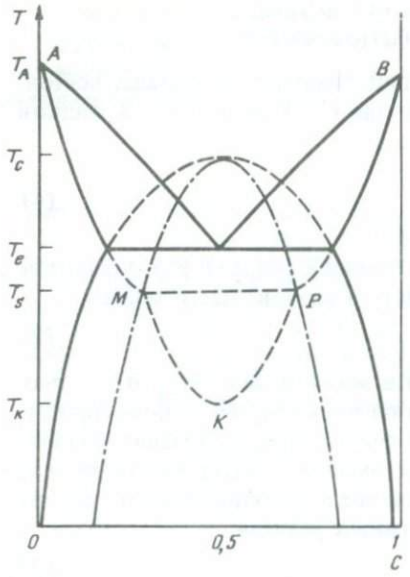


Рис. 1. Симметричная эвтектическая диаграмма с изоморфно распадающейся твердой фазой. Штрих-пунктир – линия спинодали

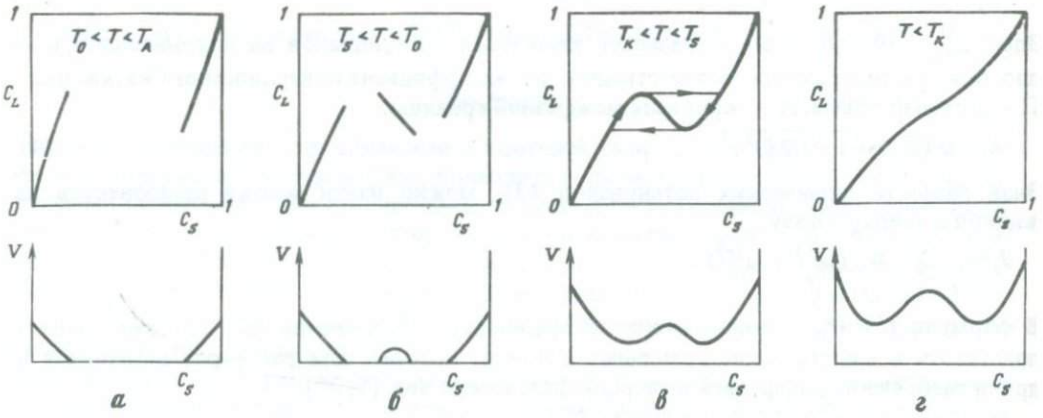


Рис. 2. Кинетические зависимости состава расплава и скорости роста от состава твердой фазы, кристаллизующейся при различных температурах

Здесь

$$V(C_S) = 2(W_{AA} + W_{AB})\left[\Delta(T) - \frac{a_S^2}{3b} + 3b(\eta^2 - \eta_{sp}^2)^2\right]; \tag{9а}$$

$$C_L(C_S) - \tfrac{1}{2} = -a_L^{-1}\left(|a_S| - \frac{V(C_S)}{W_{AA} - W_{AB}}\right)\eta + \frac{2b}{a_L}\eta^3; \tag{9б}$$

$$\Gamma = 2(W_{AA} + W_{AB})\,\sigma\,\Omega; \tag{9в}$$

$$L = \Gamma(C_S - \tfrac{1}{2})/a_L(W_{AA} - W_{AB}) \tag{9г}$$

и $\eta = C_S - \tfrac{1}{2}$; $\eta_{sp} = \pm(-a_S/6b)^{1/2}$ – спинодальные составы, определяемые из условия $\partial^2 f_S/\partial C_S^2 = 0$; $\Delta(T) = f_{0L}(T) - f_{0S}(T) + a_S^2/4b$.

Кривые зависимостей $V(C_S)$ и $C_L(C_S)$ схематично изображены на рис. 2 (кривые проведены при произвольных составах, а не только близких к ½). Величина $\Delta(T)$ характеризует переохлаждение жидкой фазы, она равна нулю при эвтектической температуре и растет с понижением температуры. При температуре T_0, определяемой условием $\Delta(T_0) = a_S^2/4b$ (или $f_{0L}(T_0) = f_{0S}(T_0)$), в окрестности состава $C_S = \tfrac{1}{2}$ появляется участок кривой с $V > 0$ (см. рис. 2, *б*). При температуре T_S, определяемой условием

$\Delta(T_S) = a_S^2/3b$, линии солидусов AM и BP пересекаются с линией спинодали (см. рис. 1), и ниже T_S скорость $V(C_S)$ положительна при всех составах (см. рис. 2, *в*, *г*).

В работе [22] была рассмотрена другая модель симметричной эвтектической системы: выражение для f_S было записано в приближении регулярных, а f_L – в приближении идеальных растворов; температуры и теплоты плавления обеих чистых фаз приняты равными ($T_A = T_B$, $q_A = q_B$), кроме того, для простоты принято, что $q_A = k_Б T_A$ ($k_Б$ – постоянная Больцмана); для потоков J_i использовано более общее по сравнению с (5) нелийное соотношение

$$J_i = w_i \left(1 - \exp \frac{\mu_{S_i} - \mu_{L_i}}{k_Б T}\right), \tag{10}$$

но без перекрестных членов. Здесь принято

$$w_A = \omega (1 - C_L), \quad w_B = \omega C_L,$$

где ω – кинетический коэффициент. Для этой модели величины, фигурирующие в уравнениях (8), имеют вид:

$$V(C_S) = \omega \left[1 - (1 - C_S) F - C_S G\right]; \tag{11а}$$

$$C_L(C_S) = C_S \left[1 - (1 - C_S)(F - G)\right]; \tag{11б}$$

$$\Gamma = \frac{\sigma \Omega \omega}{k_Б T} \left[(1 - C_S) F + C_S G\right]; \tag{11в}$$

$$L = \frac{\sigma \Omega}{k_Б T} C_S (1 - C_S)(F - G), \tag{11г}$$

где

$$F \equiv \exp\left[1 - T_{A/T} + 2 C_S^2 T_{C/T}\right]; \; G \equiv \exp\left[1 - T_A/T + 2 (1 - C_S)^2 T_{C/T}\right]. \tag{11д}$$

Термодинамические и кинетические свойства данной модели зависят от приведенной температуры T/T_C и от безразмерного параметра T_A/T_C [22]. Диаграмма равновесия эвтектического типа существует при $0 < T_A/T_C < 1{,}5$. Фазовая диаграмма и кинетические зависимости $V(C_S)$ и $C_L(C_S)$ имеют качественно такой же вид, как и в первой модели (см. рис. 1 и 2), если параметр T_A/T_C лежит в интервале $1{,}458 < T_A/T_C < 1{,}5$. В общем случае появляются некоторые дополнительные особенности, проанализированные в работе [22].

Мы достаточно подробно привели вывод кинетических граничных условий в двух моделях, так как он применим, очевидно, не только для эвтектической системы, но и в общем случае. Нужно лишь взять выражения для термодинамических потенциалов твердой и жидкой фаз, отвечающие конкретной рассматриваемой системе, вычислить химические потенциалы компонентов и затем воспользоваться приведенными выше формулами. Выведенные граничные кинетические условия вместе с условием массобаланса (2) и уравнением диффузии (1) составляют полную, замкнутую формулировку задачи об изотермической кристаллизации бинарного раствора. Такая формулировка, включающая точные кинетические условия, без априорных упрощающих предположений типа локального равновесия на границе фаз, особенно необходима при рассмотрении неравновесной кристаллизации. Кроме того, приведенная формулировка позволяет установить непосредственную связь фазовой диаграммы системы (выражения для химических потенциалов) с возможными режимами кристаллизации, характер которых зависит от вида кинетических граничных условий.

Подробный анализ возможных режимов кристаллизации в различных областях фазовой диаграммы рассматриваемой эвтектической системы приведен в работе [22]. Ниже эвтектической температуры возможны следующие основные режимы роста: а) стационарный рост с плоским фронтом кристаллизации, приводящий к образова-

нию однородной твердой фазы с составом, равным составу исходного расплава; устойчивость этого режима подробно рассмотрена в работе [11], построены области существования этого режима на фазовой диаграмме; б) колебательный, попеременный рост, приводящий к росту слоистой по составу твердой фазы со слоями, параллельными фронту кристаллизации; в) стационарный совместный рост твердых фаз, или эвтектический рост, также приводящий к образованию слоистой твердой фазы, но со слоями, перпендикулярными фронту кристаллизации.

КОЛЕБАТЕЛЬНЫЙ РЕЖИМ РОСТА И ПЕРИОДИЧЕСКАЯ ЗОНАЛЬНОСТЬ

Анализ кинетических граничных условий показывает [8, 22], что в области фазовой диаграммы *МРК* на рис. 1 возможен колебательный режим роста, вызванный немонотонной зависимостью $C_L\,(C_S)$ (см. рис. 2, *в*). Границы области МРК при данной температуре определяются составами C_S, при которых кривая $C_L\,(C_S)$ имеет максимум и минимум. Количественное рассмотрение этого режима во всей указанной области вызывает большие трудности, но сильно облегчается при температурах, близких к T_K, где происходит переход к монотонной зависимости $C_L\,(C_S)$. В окрестности T_K эту зависимость можно представить в виде

$$C_L - ½ \approx -\epsilon\,(T)\,(C_S - ½) + b/3\,(C_S - ½)^3, \tag{12}$$

где $\epsilon(T) \sim (T - T_K)/T_K \ll 1$; b – константа. Используя малость ϵ, можно свести общую диффузионную задачу с движущейся границей (1), (2), (12) к решению нелинейного интегрального уравнения [8, 22]. Это уравнение имеет вид

$$m\,(\vartheta) - \frac{m^3\,(\vartheta)}{3} = \int_0^{\vartheta} d\,\vartheta'\,\frac{m\,(\vartheta') - m_0}{\sqrt{\pi\,(\vartheta - \vartheta')}}, \tag{13}$$

где безразмерное время $\vartheta = t\,V^2/\epsilon\,D_L$, а

$$m = (C_S - ½)\,(\tilde{b}/\epsilon)^{½}, \tag{14а}$$

$$m_0 = (C_0 - ½)\,(\tilde{b}/\epsilon)^{½} \tag{14б}$$

и C_0 – состав исходного расплава. Уравнение (13) определяет зависимость от времени состава твердой фазы на фронте кристаллизации. Результаты численного решения этого уравнения приведены на рис. 3. Зависимость m от ϑ имеет вид разрывных колебаний. Скачки C_S происходят при достижении точек минимума и максимума, а весь колебательный процесс кристаллизации идет по траектории, показанной стрелками на рис. 2, *в*. Концентрация C_L колеблется с тем же периодом, но остается непрерывной. Поскольку в твердой фазе диффузия отсутствует, рис. 3 дает одновременно концентрационный профиль слоистой структуры, образующейся в твердой фазе. Период этой структуры равен $L = \vartheta_0\,\epsilon^2\,D_L/V$, где ϑ_0 – период разрывных колебаний, который определяется уравнением (13). При $C_0 = ½$ период $\vartheta_0 = 0{,}76$, и при фиксированной температуре ϑ_0 растет по мере приближения C_0 к границам области существования колебательного режима МКР на рис. 1. Это видно из результатов, приведенных на рис. 3. Количественный вид этой зависимости содержится в работе [22]. Таким образом, разрывный колебательный режим приводит к образованию периодической зональной структуры [9] со слоями, параллельными фронту кристаллизации.

Отметим, что возникновение ритмической зональности в процессе не изотермической, а направленной кристаллизации эвтектики было качественно рассмотрено ранее в работе [18]. Экспериментальные исследования ритмической зональности были проведены для солевых систем [1] и для системы диопсид–анортит [13]. В работе [24], посвященной изучению осциллирующей зональности в природных плагиоклазах, были сформулированы феноменологические граничные условия на фронте кристаллизации. Эти условия отражают химические реакции, идущие на границе раздела растущего кристалла с расплавом, и не связаны с какой-либо конкретной диаграммой состояния.

Рис. 3. Периодический профиль концентрации в твердой фазе, сформированный колебательным режимом роста при различных составах исходного расплава m_0, см. формулу №14б)

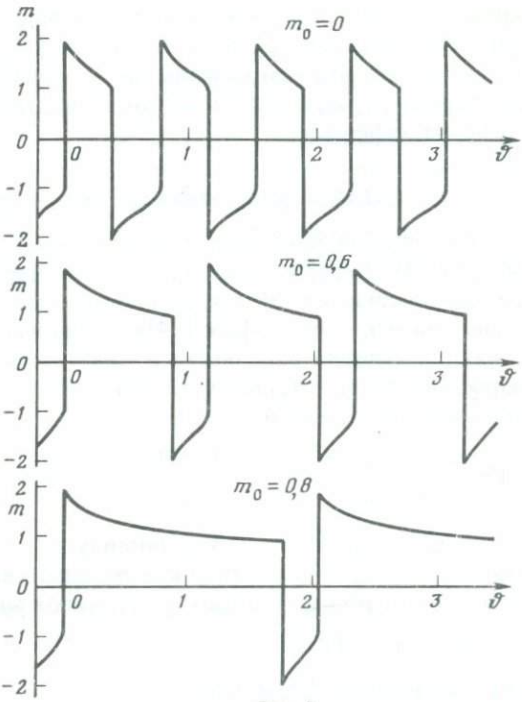


Рис. 3

Рис. 4. Пространственное расположение фаз и профиль концентрации в твердой фазе при эвтектическом режиме роста; X – пространственная координата вдоль фронта кристаллизации

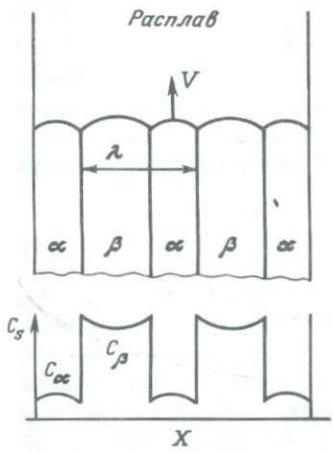


Рис. 4

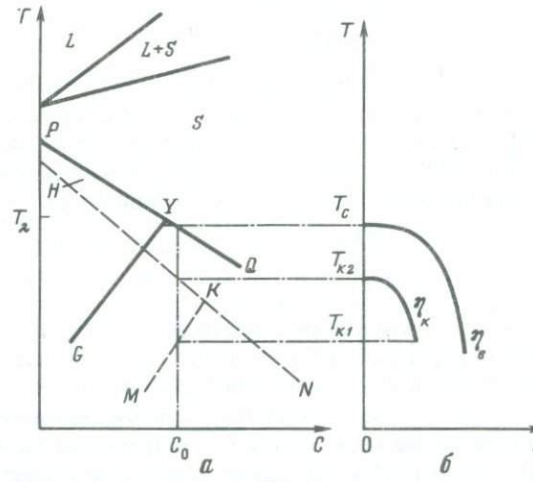


Рис. 5

Рис. 5. Система с трикритической точкой упорядочения в субсолидусной области

а – схематическое изображение фазовой диаграммы системы: сплошные линии – равновесная фазовая диаграмма; *PY, YQ* – линии равновесных переходов упорядочения 2-го и 1-го рода соответственно; *GYQ* – область равновесного расслоения на упорядоченную и неупорядоченную фазы; *Y* – трикритическая точка; *HK, KN* – линии кинетических переходов 2-го и 1-го рода; *MKN* – область двухфазного роста; *б* – зависимость параметра порядка твердой фазы от температуры: η_e – равновесный параметр порядка; η_K – параметр порядка растущего кристалла при стационарном режиме кристаллизации с составом C_0; T_{K_1}, T_{K_2} – температуры кинетических фазовых переходов 1-го и 2-го рода

Параметры, фигурирующие в этих условиях, были подобраны таким образом, чтобы зависимость состава кристалла от состава расплава имела S-образный вид. Соображения авторов о том, что при наличии такой зависимости процесс кристаллизации может носить характер разрывных колебаний, подтверждены ими путем численного решения уравнения диффузии.

КИНЕТИЧЕСКИЕ ЭФФЕКТЫ ПРИ ЭВТЕКТИЧЕСКОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ

Эвтектический рост заключается в совместном стационарном росте обеих твердых фаз (рис. 4). Перераспределение компонентов осуществляется в расплаве перед фронтом кристаллизации. Во всех существующих теориях эвтектического роста (их обзор можно найти в монографии [14]) предполагалось, что на фронте кристаллизации выполняются условия равновесия и кинетическое переохлаждение, связанное с конечной скоростью роста, отсутствует. При этих предположениях скорость кристаллизации определяется формулой

$$V = \frac{D_L\,(C_{L\alpha} - C_{L\beta})}{C^e_\beta - C^e_\alpha}\;\;\frac{\xi\,(1-\xi)}{P(\xi)}\;\;\frac{(1-\lambda_c/\lambda)}{\lambda}, \tag{15}$$

где $C_{L\alpha}(T)$, $C_{L\beta}(T)$ – линии ликвидусов, продолженные ниже эвтектической температуры; C^e_α, C^e_β – эвтектические составы твердых фаз. Параметр ξ определяет относительное содержание твердых фаз, обусловленное исходным составом расплава:

$$C^e_\alpha\,\xi + C^e_\beta\,(1-\xi) = C_0\,. \tag{16}$$

$P(\xi)$ определяется формулой

$$P(\xi) = \sum_{n-1}^{\infty}\;\frac{\sin^2(\pi\,n\,\xi)}{(\pi\,n)^3}. \tag{17}$$

Величина λ – период пластинчатой эвтектической структуры, а λ_c – его критическое значение; при $\lambda < \lambda_c$ эвтектический рост невозможен. Анализ, проведенный в работе [24], показывает, что кинетические эффекты изменяют вид аналитической зависимости $V(\lambda)$. С учетом кинетических эффектов формула для скорости эвтектической кристаллизации приобретает следующий вид:

$$\tilde{V}(\lambda) = \frac{V(\lambda)}{1 + D_L/w\,\lambda}\,, \tag{18}$$

где w – кинетический коэффициент, имеющий размерность скорости; $V(\lambda)$ определяется формулой (15). Реально вклад кинетических эффектов может оказаться малым. Если для кинетического коэффициента использовать часто применяемую оценку $w \sim D_L/d$, где d – величина порядка межатомного расстояния, то $D_L/w\,\lambda \sim d/\lambda \ll 1$. В этом случае кинетическими поправками можно пренебречь. Следует, однако, отметить, что формула (18) была получена в области небольших переохлаждений. В общем случае существенно неравновесной кристаллизации кинетические поправки являются немалыми и нужно применять общий подход, сформулированный в работе [10].

КИНЕТИКА КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ВБЛИЗИ ТРИКРИТИЧЕСКОЙ ТОЧКИ УПОРЯДОЧЕНИЯ

Вид фазовой диаграммы альбит-анортитового ряда полевых шпатов (плагиоклазов) обсуждается давно, но полностью не выяснен до настоящего времени. В работе [19] был предложен вариант фазовой диаграммы с трикритической точкой (ТКТ) алюмосиликатного упорядочения в перистеритовой области составов (менее 30 мол.% анортита), а в работе [23] обсуждалось существование еще двух ТКТ в субсолидусной кальциевой области. По определению, в ТКТ линия фазовых переходов 2-го рода

переходит в линию переходов 1-го рода. Вопрос о справедливости такого варианта фазовой диаграммы остается открытым, однако для адекватной интерпретации экспериментальных данных следует выяснить основные теоретические закономерности кристаллизации вблизи ТКТ. Фазовая диаграмма системы схематически изображена на рис. 5. Основная физическая особенность такой системы – зависимость степени упорядоченности твердой фазы как от состава, так и от температуры кристаллизации, т. е. от кинетического фактора. Поэтому следует писать точные кинетические условия на фронте кристаллизации. Общая схема их вывода аналогична изложенной выше. Термодинамический потенциал твердой фазы вблизи ТКТ может быть записан в рамках теории фазовых переходов Ландау [2, 15]:

$$f_S = f_{S\lambda}(T) + f(\eta) + \Lambda (C_S - C_\lambda)\,\eta^2 + (\mu_{SB\lambda} - \mu_{SA\lambda})(C_S - C_\lambda) + \\ + \frac{b_S}{2}(C_S - C_\lambda)^2, \qquad (19а)$$

где

$$f(\eta) = \frac{A(T)}{2}\eta^2 + \frac{B}{4}\eta^4 + \frac{E}{6}\eta^6. \qquad (19б)$$

Здесь η – параметр порядка; $A(T) = a(T - T_\lambda)/T_\lambda$; B, E, Λ – феноменологические коэффициенты разложения Ландау. Индекс λ означает, что величина берется в ТКТ. Далее можно действовать так же, как и выше, но поскольку термодинамический потенциал, помимо состава, зависит еще от параметра порядка η, для него надо записать дополнительное кинетическое условие. Мы воспользуемся феноменологическим кинетическим условием, сформулированным в работе [3] при изучении кристаллизации с упорядочением, но без изменения состава. Это условие дает выражение для потока параметра порядка на фронте кристаллизации, записанное в рамках линейной необратимой термодинамики:

$$\eta V = -\Gamma_\eta \, d f_S / d\eta, \qquad (20)$$

где Γ_η – кинетический коэффициент. Детали дальнейшего вывода приведены в [7]. Перечислим основные результаты качественного характера. Показано, что рост упорядоченного кристалла возможен при температурах ниже некоторого наибольшего значения, которое тем не менее всегда меньше температуры равновесного упорядочения T_C при данном составе. Этот вывод имеет физический характер и не зависит от особенностей модели. Действительно, поскольку для рассматриваемой диаграммы температура солидуса $T_M > T_C$, а скорость стационарного роста определяется близостью температуры кристаллизации T к T_M (а именно $V \sim T_M - T$), то вблизи T_C (при $T \leqslant T_C$) термодинамический стимул упорядочения еще мал, а кинетический фактор разупорядочения – скорость роста – уже конечен. Упорядоченный рост становится возможным, когда термодинамический стимул упорядочения (минимум термодинамического потенциала) перевешивает кинетический фактор разупорядочения. На рис. 5 пунктирными линиями нанесены линии кинетических переходов для наиболее общего случая (другие случаи разобраны в работе [7]). Кинетический переход – это переход от роста неупорядоченного (выше линии перехода) к росту упорядоченного кристалла (ниже линии перехода). Оказывается, что возможно существование ТКТ кинетических фазовых переходов (см. рис. 5, *а*, точка *K*), где сходятся линии кинетических переходов 1-го и 2-го рода. В области температур и составов *MKN* рост однородной по составу упорядоченной фазы оказывается неустойчивым. В этой области может осуществляться либо совместный рост упорядоченной и неупорядоченной фаз (аналогичный эвтектическому росту, изображенному на рис. 4), либо их попеременный колебательный рост (аналогичный описанному выше).

ЭВОЛЮЦИЯ И ОТБОР ПРИ РОСТЕ ЭВТЕКТИЧЕСКОЙ И ПОЛИДОМЕННОЙ СТРУКТУР

Формула (15) показывает, что теория стационарного роста эвтектической структуры дает лишь связь между скоростью кристаллизации и периодом пластинчатой эвтектической структуры λ. Ответить на вопрос, с каким же λ растет структура на самом деле (или какой период "выбирает" себе структура), в рамках такого подхода невозможно. Проблема отбора структуры чрезвычайно актуальна в настоящее время, поскольку характерна для целого ряда нелинейных задач динамики формообразования диссипативных структур [25]. В работе [20] для направленной кристаллизации эвтектики показано, что отбор может осуществляться по чисто кинетическим причинам, т. е. в результате конкуренции процессов рождения и гибели пластин. В отличие от работы [20], где исследованы модельные уравнения эволюции структуры, растущей в градиенте температуры, нами получены динамические уравнения для изотермической кристаллизации эвтектики на основе решения диффузионной задачи для непериодической эвтектической структуры [4]. Анализ этих уравнений проведен для длинноволновых искажений регулярной эвтектической структуры, т. е. в том случае, когда характерный масштаб неоднородности $l \gg \lambda$. Изучена также полидоменная структура, состоящая из пластин одной фазы, но различающихся по ориентациям, так что границы между пластинами несут дополнительную энергию (межзеренные границы). В отличие от эвтектической структуры, где возможен совместный устойчивый рост обеих твердых фаз, полидоменная структура неустойчива и стремится к укрупнению. Ситуация оказывается аналогичной задаче о кинетике коалесценции зародышей по Оствальду [16]. Временной закон эволюции полидоменной структуры оказывается следующим: $\lambda \sim t^{1/3}$, где t – время, λ – средний размер домена.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Для адекватного описания процессов кристаллизации, проходящих при немалых отклонениях от равновесия твердой и жидкой фаз, в том числе кристаллизации в субсолидусной области, требуется формулировка точных граничных условий на фронте кристаллизации, которые, как правило, носят существенно нелинейный характер. Наглядным примером этого является колебательный режим кристаллизации, приводящий к формированию периодической зональности твердой фазы. При этом слои твердой фазы имеют неравновесный состав, определяющийся в сильной степени кинетическими факторами. Последнее справедливо и для эвтектического режима роста [10]. При кристаллизации упорядочивающегося твердого раствора в субсолидусной области неравновесной оказывается величина параметра порядка, так как отличная от нуля скорость роста уменьшает степень упорядоченности твердой фазы. Если впоследствии в твердой фазе не проходят релаксационные диффузионные процессы, то неравновесные характеристики (состав, параметр порядка) оказываются замороженными.

В этой ситуации решающую роль приобретает кинетический режим кристаллизации, формирующий твердую фазу. Важной проблемой является конкуренция различных режимов роста, которые могут осуществляться в одной и той же области составов и температур, как это, например, происходит при росте упорядочивающегося кристалла вблизи трикритической точки. Проблема конкуренции кинетических режимов является сложной задачей, не имеющей, вообще говоря, общего решения, так как в неравновесной термодинамике отсутствует какой-либо функционал, аналогичный термодинамическому потенциалу в равновесной термодинамике, минимизация которого давала бы предпочтительные кинетические нестационарные режимы. Перечисленный круг вопросов требует дальнейшего изучения кинетики формирования совместно кристаллизующихся фаз и механизмов самоорганизации парагенезисов.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Агошков В.М.* Физико-химическое исследование процесса зонной плавки двухкомпонентных систем с эвтектикой//Геохимия. 1963, № 4. С. 351–360.
2. *Анисимов М.А., Городецкий Е.Е., Запрудский В.М.* Фазовые переходы с взаимодействующими параметрами порядка//Успехи физ. наук. 1981. **133.** С. 103–138.
3. *Бренер Е.А., Темкин Д.Е.* Кинетика нормального роста упорядочивающегося кристалла//Кристаллография. 1983. **28.** С. 18–26.
4. *Бренер Е.А., Гейликман М.Б., Темкин Д.Е.* Эволюция и отбор при росте полидоменной и эвтектической структур//VI Всесоюз. конф. по росту кристаллов: Тез. докл. Ереван: Изд-во АН АрмССР, 1985. Т. 1. С. 16–17.
5. *Борисов В.Т.* Кинетические диаграммы кристаллизации сплавов//Докл. АН СССР. 1962. **142.** С. 69–71.
6. *Гейликман М.Б.* О влиянии примесей на образование политипов при переходе вюрцит–сфалерит//Всесоюз. симпоз. по экспериментальному исследованию эндогенного рудообразования. Черноголовка: ОИХФ АН СССР, 1981. С. 65–66.
7. *Гейликман М.Б.* О кристаллизации вблизи трикритической точки упорядочения//Кристаллография, 1987. 32 с.
8. *Гейликман М.Б., Темкин Д.Е.* Колебательный режим кристаллизации расслаивающегося сплава//Письма в ЖЭТФ. 1982. **36.** С. 238–241.
9. *Гейликман М.Б., Темкин Д.Е.* Колебательный режим кристаллизации расслаивающегося твердого раствора и периодическая зональность//IV Всесоюз. симпоз. "Кинетика и динамика геохимических процессов". Киев: Наук. думка, 1983. С. 3–4.
10. *Гейликман М.Б., Темкин Д.Е.* Кинетические условия на фронте кристаллизации эвтектики// Кристаллография. 1984. **29,** № 4. С. 643–651.
11. *Гейликман М.Б., Темкин Д.Е.* Устойчивость кристаллизации однородной фазы в расслаивающейся системе//Кристаллография. 1985. **30,** № 4. С. 636.
12. *Жариков В.А.* Основы физико-химической петрологии. М.: Изд-во МГУ, 1976. 214 с.
13. *Коптев-Дворников Е.В., Ярошевский А.А.* Экспериментальное моделирование ритмической кристаллизации в системе пироксен–плагиоклаз в связи с происхождением ритмически расслоенных магматических тел//Геохимия. 1970. № 6. С. 710–720.
14. *Кристиан Дж.* Теория превращений в металлах и сплавах. М.: Мир, 1978. 806 с.
15. *Ландау Л.Д.* Собр. трудов. М.: Наука, 1969. Т. 1. 242 с.
16. *Лифшиц И.М., Слезов В.В.* О кинетике диффузионного распада пересыщенных твердых растворов//ЖЭТФ. 1958. **35.** С. 479–492.
17. *Чернов А.А.* Кинетические фазовые переходы//ЖЭТФ. 1967. **53.** С. 2090–2098.
18. *Ярошевский А.А.* О происхождении ритмических структур изверженных горных пород//Геохимия. 1970. № 5. С. 562–574.
19. *Carpenter M.A.* A "conditional spinodal" within the peristerite miscibility gap of plagioclase feldspars// Amer. Miner. 1981. **66.** P. 553–560.
20. *Datye V., Mathur R., Langer J.S.* Mode selection in a caricature of eutectic solidification//J. Statist. Phys. 1982. **29.** P. 1–16.
21. *Geilikman M.B.* Mechanisms of polytype stabilization during the würzite–sphalerite transition//Phys. and Chem. Miner. 1982. **8.** P. 2–7.
22. *Geilikman M.B., Temkin D.E.* Growth kinetics of an alloy with miscibility gap//J. Cryst. Growth. 1984. **67.** P. 607–626.
23. *Grove T.L., Ferry J.M., Spear F.S.* Phase transition and decomposition relations in calcic plagioclase// Amer. Miner. 1983. **68.** P. 41–59.
24. *Haase C.S., Chadam J., Feinn D., Ortoleva P.* Oscillatory zoning in plagioclase feldspars//Science. 1980. **209.** P. 272–274.
25. *Langer J.S.* Instabilities and pattern formation in crystal growth//Rev. Modern Phys. 1980. **52.** P. 1–28.
26. *Temkin D.E.* Interface kinetics in the growth of two-component crystals//J. Cryst. Growth. 1981. **52.** P. 299–310.

УДК 553.22:550.89:549.07

Г.П. Зарайский, Ю.Б. Шаповалов, В.Н. Балашов, Ф.М. Стояновская, Е.В. Рядчикова, К.В. Мартынов

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЗОНАЛЬНОСТИ И УСЛОВИЙ ФОРМИРОВАНИЯ РУДОНОСНЫХ МЕТАСОМАТИТОВ СТАДИИ КИСЛОТНОГО ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ

Среди всего многообразия околорудных изменений пород на гидротермальных месторождениях ведущее значение принадлежит метасоматитам стадии кислотного выщелачивания [25]. Не случайно некоторые типы месторождений (например, "грейзеновые") даже получили названия по характеру изменений вмещающих пород. В.А. Жариковым [8] выделяется десять главных околорудных метасоматических формаций кислотной стадии гидротермального цикла в связи с гранитоидным магматизмом: кварц-полевошпатовые метасоматиты (*QF*), грейзены (*G*), вторичные кварциты (*SQ*), кварц-полевошпат-амфибол (хлорит)-эпидотовые метасоматиты (*QE*), пропилиты (*P*), кварц-серицитовые (*QS*), кварц-турмалиновые (*QT*) метасоматиты, гумбеиты (*Gb*), березиты (*B*), аргиллизиты (*A*).

Все эти типы околорудных изменений могут развиваться по породам одинакового или близкого состава (например, гранитоидного), поэтому их разнообразие должно быть связано в первую очередь с вариациями физико-химических условий, определяющихся температурой, давлением и составом воздействующего раствора. Установление этих условий является первостепенной задачей при выяснении генезиса гидротермальных месторождений, так как несомненно, что постоянная и повсеместная связь определенных металлов и типов руд с определенными метасоматическими преобразованиями вмещающих пород не может быть случайной. Так, например, редкометальные месторождения Sn, W, Mo, Be во всем мире сопровождаются грейзенизацией; с колчеданными, колчеданно-полиметаллическими, золото-серебряными рудами связаны пропилитизация и кварц-серицитовый метасоматоз; турмалинизация является обычным типом изменений на сульфидно-касситеритовых месторождениях; березитизация, как правило, сопровождает золотое, урановое и полиметаллическое оруденение; для месторождений ртути типична аргиллизация, а медно-порфировые месторождения повсеместно характеризуются совместным проявлением кварц-полевошпатового, кварц-серицитового метасоматоза и аргиллизации. Причины этой связи пока во многом не ясны, однако несомненно, что они являются физико-химическими и обусловлены спецификой состава гидротермального раствора и особенностями эволюции P–T параметров минералообразования.

В течение ряда лет мы занимаемся экспериментальным исследованием околорудного метасоматизма [9, 13, 20–23, 31, 32]. Основные результаты этих работ, касающиеся процессов кислотного выщелачивания, обобщены в монографии [24]. В настоящей статье изложены новые данные по этой проблеме, полученные в последние годы. Экспериментальное моделирование кислотного метасоматоза проводилось Ф.М. Стояновской и Е.В. Рядчиковой, изучение минеральных равновесий – Ю.Б. Шаповаловым и К.В. Мартыновым, исследование транспортных процессов – Г.П. Зарайским и В.Н. Балашовым. Разработка программ расчетов и моделирования на ЭВМ выполнена В.Н. Балашовым.

Специфика метасоматических явлений требует наряду с использованием традиционных экспериментальных методов применения специальных приемов и способов исследования. Нами разработана методика, в которой сочетаются три экспериментальных подхода.

1. Прямое экспериментальное моделирование околорудного метасоматоза, состоящее в непосредственном воспроизведении зональной метасоматической колонки, охватывающей всю совокупность продуктов преобразования от неизмененной исходной породы до тыловых зон, представляющих крайнюю степень метасоматического измене-

ния. Как показывает опыт наших исследований, с помощью этого метода можно воспроизвести почти все основные формации и фации рудоносных метасоматитов и наметить граничные значения физико-химических параметров, контролирующих их формирование.

2. Исследование минеральных равновесий в системах с вполне подвижными компонентами. Этот метод используется в качестве корректирующего: он позволяет получать более строгие данные по условиям стабильности отдельных минералов, которые могут служить опорными при интерпретации результатов моделирующих экспериментов.

3. Исследование миграции вещества при метасоматических процессах, включающее количественное определение параметров диффузионного и инфильтрационного массопереноса, изучение структуры порового пространства горных пород, установление динамики развития метасоматической зональности, выявление миграционной способности и термодинамической подвижности компонентов.

Необходимость такого комплексного подхода вытекает из двойственной природы метасоматизма, состоящей в соблюдении равновесных соотношений при протекании реакций метасоматического минералообразования (локальное химического равновесие) на фоне неравновесного процесса диффузионного или инфильтрационного транспорта химических компонентов, являющегося главной движущей силой всего метасоматического процесса в целом.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ КИСЛОТНОГО МЕТАСОМАТОЗА

Все эксперименты выполнены по диффузионной методике, разработанной и описанной ранее [13, 24, 31]. В опытах использовали аляскитовый гранит и гранодиорит, измельченные до размера частиц $\leqslant 0{,}1$ мм и набивавшиеся в золотые или платиновые пробирки (d = 5 мм, l = 50 мм). Химический и минеральный состав пород указан в табл. 1. Открытые пробирки помещали вертикально в герметичные титановые вкладыши объемом 150 см^3. Особенность методики состояла в поддержании постоянной активности "вполне подвижных компонентов" с помощью использования большого объема воздействующего раствора. Емкость вкладыша (150 см^3 по сравнению с 0,8 см^3 объема измельченной породы в пробирке) позволяла сохранять заданную концентрацию компонентов в растворе примерно на одном уровне, несмотря на неко-

Таблица 1

Химический и минеральный составы (в мас. %) пород, использовавшихся для экспериментов

№ п/п	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	F	H_2O^+	Сумма
1	76,87	0,30	12,56	0,38	–	0,10	0,50	3,80	4,98	0,31	0,31	99,98
2	65,90	0,80	15,60	–	2,80	2,20	4,00	3,78	3,50	–	1,16	99,74

	Минеральный состав						
№ п/п	*Q*	*Ksp*	*Pl*	*Am*	*Bi*	*Ilm* + *Mt*	Другие минералы
1	35	29	34 (X_{Ca} = 1–20)	–	I(X_{Fe} = 50)	0,50	Σ(*Ms, Chl, Cc, Fl*) < 1
2	24	15	46(X_{Ca} = 29)	5(X_{Fe} = 36)	9(X_{Fe} = 48)	< 0,5	Σ(*Chl, Zo, Ms, Ap, Sph*) < 1

1 – аляскитовый гранит, месторождение Акчатау, Центральный Казахстан; 2 – гранодиорит, месторождение Майхура, Средняя Азия; X_{Ca} – доля Ca в плагиоклазе (в ат. %), X_{Ca} = Ca/(Ca + Na)·100; X_{Fe} – доля Fe в биотите и амфиболе (в ат.%), X_{Fe} = [Fe/(Fe + Mg)]·100. Химические анализы выполнены в ИЭМ АН СССР Л.Е. Постновой и Н.И. Чернавиной.

Здесь и далее приняты следующие символы минералов: *Ab* – альбит; *And* – андалузит (*X*-андалузит); *Ank* – анкерит (карбонат ряда доломит-ферродоломит); *Am* – амфибол ряда актинолита и роговой обманки; *Ap* – апатит; *Bi* – биотит; *Brc* – брусит; *Brn* – брейнерит (карбонат ряда магнезит–сидерит); *Cc* – кальцит; *Chl* – хлорит; *Dol* – доломит; *Ep* – эпидот; *Fl* – флюорит; *Ilm* – ильменит; *Kl* – каолинит; *Ksp* – калиевый полевой шпат (ортоклаз, микроклин, санидин); *Mgs* – магнезит; *Ms* – мусковит; *Mt* – магнетит; *Mtm* – монтмориллонит; *Phl* – флогопит; *Pl* – плагиоклаз; *Pph* – пирофиллит; *Q* – кварц; *Ser* – серицит; *Sph* – сфен; *Tu* – турмалин; *Tz* – топаз.

торый расход в процессе взаимодействия с породой. В зависимости от условий экспериментов к раствору добавляли твердые фазы (измельченный кварц, глинозем, серу, щавелевую кислоту и др.), вводили кислородные буферы. Снаряженные вкладыши помещали в автоклавы. Давление задавалось по коэффициенту заполнения (± 50 бар), температура поддерживалась и регистрировалась автоматически с точностью ± 5°С. В процессе опыта раствор взаимодействовал с породой путем диффузии через открытое отверстие пробирки. В результате на месте первоначально однородной породы возникала зональная метасоматическая колонка, исследовавшаяся после опыта оптическими, рентгеновскими и рентгеноспектральными (микрозонд) методами.

Бóльшая часть опытов посвящена моделированию ранее экспериментально не изученных типов метасоматитов, таких, как кварц-турмалиновые метасоматиты, топазовые грейзены, гумбеиты флогопитовой фации, пропилиты. Проведены также контрольные эксперименты по уточнению условий образования березитов, аргиллизитов и кварц-мусковитовых грейзенов.

Моделирование мусковитовых и топазовых грейзенов

Мусковитовые грейзены. Экспериментальные метасоматиты, по минеральному составу и типу зональности соответствующие грейзенам мусковитовой (кварц-мусковитовой) фации, были получены ранее при $P = 1$ кбар, $T = 500°C$ [21, 24, 31]. Показано, что в изотермических и изобарических условиях главным фактором, контролирующим образование мусковитовых грейзенов, является величина отношения m_{KCl}/m_{HCl} в воздействующем растворе, которая должна составлять от 5 до 40 (или $\lg(m_{KCl}/m_{HCl})$ от 0,7 до 1,6). При меньших значениях этого отношения в тыловой зоне экспериментальных колонок вместо мусковита возникает андалузит, а при больших – калиевый полевой шпат.

Новая серия экспериментов проведена при $P = 1$ кбар и $T = 400°C$. Исходной породой служил аляскитовый гранит (см. табл. 1). В диапазоне значений $\lg(m_{KCl}/m_{HCl})$ от 0 до 1,0 концентрация HCl была постоянной и составляла $0{,}1m$, а концентрацию KCl изменяли для получения нужной величины отношения. В диапазоне значений от 1,0 до 3,0 постоянной оставалась концентрация KCl ($m_{KCl} = 1{,}0$), а m_{HCl} была переменной. Во всех опытах к раствору добавляли в избытке тонко измельченный кварц для насыщения по SiO_2. Продолжительность экспериментов составляла 2 недели.

Влияние состава раствора на строение экспериментальных метасоматических колонок показано на рис. 1. По ординате отложено расстояние вдоль колонки от открытого конца пробирки (нулевая отметка), где порода непосредственно контактировала с раствором. По сравнению с опытами при 500°С область формирования мусковитовых грейзенов сместилась вправо и несколько расширилась ($\lg(m_{KCl}/m_{HCl}) = 1{,}4–2{,}7$). Полученные значения хорошо совпадают с известными данными по условиям стабильности мусковита [10, 11, 24, 46].

Экспериментальные колонки имеют отчетливое зональное строение. В составе некоторых зон, кроме минералов, указанных на схеме, иногда присутствуют реликты минералов предыдущих зон. Их неравновесный характер несомненен. К таким минералам относятся мусковит в кварц-пирофиллитовой зоне, калиевый полевой шпат в зоне $Q + Ms$ и биотит в зоне $Q + Ksp + Ms$. Как правило, их количество не превышает 5–10%. Привлекает внимание интенсивная проработка породы: за 2 недели фронт диффузионного метасоматоза достигает дна пробирки, исходный гранит нигде не сохраняется. По мере усиления интенсивности метасоматоза (с приближением к открытому концу пробирки) число минералов закономерно уменьшается вплоть до тыловых зон, имеющих биминеральный состав: $Q + Pph$, $Q + Ms$, $Q + Ksp$.

Отметим, что изменение состава раствора отражается не только на парагенезисах тыловых зон, но и на строении всей колонки в целом. Например, отчетливо фиксируются два типа грейзеновой зональности, граница между которыми проходит по значению $\lg(m_{KCl}/m_{HCl}) = 1{,}75$. При меньшей величине этого отношения образуются типич-

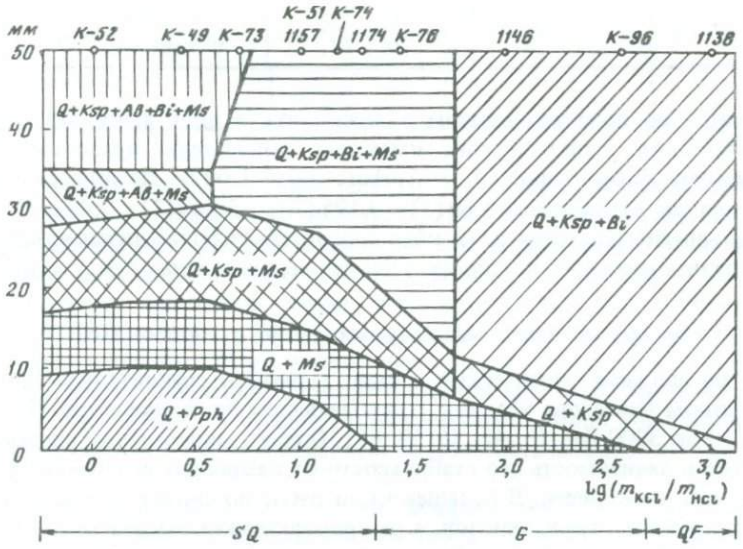


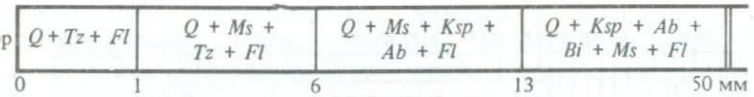
Рис. 1. Зависимость строения экспериментальных колонок кислотного выщелачивания гранита от величины отношения m_{KCl}/m_{HCl} в растворе ($T = 400°$ С, $P = 1$ кбар, $t = 2$ недели, Q в избытке). Цифры вверху – номера опытов

ные грейзеновые колонки с мусковитом во всех зонах, а при больших – колонки только с тыловой кварц-мусковитовой зоной, в средней и передовой части которых мусковита нет, а имеет место интенсивная калишпатизация и присутствует биотит. Второй тип зональности менее обычен для грейзеновых месторождений.

Среди кварц-пирофиллитовых метасоматитов, которые могут быть сопоставлены с соответствующей фацией вторичных кварцитов, также выделяются два типа колонок – с альбитом и с калиевым полевым шпатом. Общая конфигурация диаграммы наглядно отражает, как по мере возрастания отношения m_{KCl}/m_{HCl} в растворе во всех зонах экспериментальных колонок сначала преобладает мусковит, а затем он вытесняется калиевым шпатом. Типичные кварц-калишпатовые метасоматиты развиваются по граниту вместо грейзенов при значениях $\lg(m_{KCl}/m_{HCl}) > 2{,}7$.

Топазовые грейзены. Экспериментальное моделирование топазовых грейзенов сопряжено с определенными трудностями. Нам не удалось получить топазовую зону посредством воздействия на гранит растворов чистой HF (0,1; 0,5; 1,0m), несмотря на широкую вариацию P–T условий (P = 1 и 2 кбар, T = 300, 400, 500, 600°С). Во всех опытах происходит интенсивное растворение гранита с образованием пустоты почти до половины высоты пробирки. Это, несомненно, связано с формированием легкорастворимых кремнефторидных комплексов. Тыловая зона оказывается сложенной эльпасолитом (K_2NaAlF_6), флюоритом, фторидами магния и железа, а в следующих зонах колонки происходит мусковитизация. Менее концентрированные растворы HF растворяют кварц и слабо изменяют остальные минералы гранита. При насыщении раствора кремнеземом путем добавления измельченного кварца образуется кварц-флюорит-слюдистая тыловая зона, в которой иногда оптически обнаруживается топаз (при 400 и 500°С), но в очень небольшом количестве, ниже чувствительности рентгеновского метода.

Зональные метасоматические колонки, соответствующие топазовым грейзенам, удалось воспроизвести при одновременном насыщении раствора 0,1m HF кремнеземом (кварц в избытке) и глиноземом (добавление порошка Al_2O_3 (корунд)). В результате воздействия такого раствора на аляскитовый гранит при T = 500°С, P = 1 кбар в течение 408 ч получена колонка топазовых грейзенов:



Топаз образуется по полевым шпатам и мусковиту в виде агрегатов очень мелких тонкопризматических кристалликов, имеющих показатели преломления, соответствующие чистому фтор-топазу (n_g = 1,616; n_p = 1,607). На дифрактограммах он диагностируется по отражениям 3,69(5); 3,195(10); 2,940(7); 2,493(2); 2,360(3); 2,056(3). Повышение давления до 2 кбар способствует более интенсивному развитию топаза в экспериментальных колонках. Обычно во всех зонах присутствует флюорит.

Воспроизведение кварц-турмалинового метасоматоза

Несмотря на сложный химический состав, турмалин сравнительно легко синтезируется в широком диапазоне условий, охватывающем по температуре 350–750°С и по давлению от 10 до 3000 бар [6, 42, 56, 59, 61]. Однако минеральные равновесия с участием турмалина и зависимость его стабильности от различных интенсивных параметров экспериментально не изучены. В большей части работ по синтезу турмалина в качестве шихты использовались смеси окислов, а раствор содержал высокие концентрации (десятки процентов) борной кислоты, буры и других солей, что малореально для природного минералообразования.

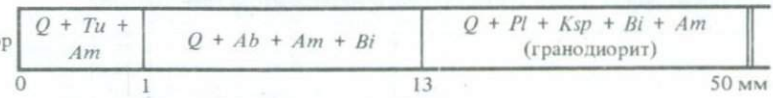
Ф. Смит [59] пришел к выводу, что в гидротермальных условиях при 400–450°С турмалин устойчив в слабощелочных бор- и натрийсодержащих растворах и неустойчив в сильнокислых и сильнощелочных. Он также подчеркивает, что парагенезис турмалина с альбитом требует высокой концентрации натрия и бора в растворе и щелочной среды. В то же время К. Фрондел и Р. Коллетт [42] получали турмалин при 350–550°С в слабокислом растворе 0,3m NaCl + 3,0m H_3BO_3, воздействуя им на силлиманит, топаз, каолинит, пирофиллит, цоизит, мусковит и некоторые другие минералы в смеси с магнетитом. А.М. Мусаев и И.Х. Хамрабаев [27] также отмечают, что образование турмалина на поверхности кусочков гранита при T = 475°С, P = 0,5 кбар происходит в слабокислых Na-содержащих борно-хлоридных растворах, имеющих pH около 6 (4% H_3BO_3 с небольшими добавками NaCl, NaOH, $KB_3O_8 \cdot 4H_2O$).

В наших экспериментах по кварц-турмалиновому метасоматозу исходной породой служил биотит-роговообманковый гранодиорит (см. табл. 1). Опыты проводили в температурном диапазоне 300–600°С при постоянном давлении 1 кбар. Стандартная продолжительность составляла 2 недели. Воздействующий раствор во всех случаях содержал борную кислоту (от 10^{-3} до 2,0m H_3BO_3) и был насыщен по кремнезему (кварц в избытке). Исследовали зависимость процесса турмалинизации и строения возникающих метасоматических колонок от введения в раствор натрия (NaCl, $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$), калия (KCl), железа ($FeCl_2$, $FeCl_3$) и магния ($MgCl_2$) – компонентов, входящих в состав турмалина и, следовательно, влияющих на его устойчивость.

В чистых растворах H_3BO_3 нам не удалось получить турмалинизацию. В тыловых зонах колонок сохраняются темноцветные (биотит, амфибол) и альбитизированный плагиоклаз. Увеличение кислотности раствора путем добавления 0,1m HCl (pH после опыта – 1,9) вызывает сильный вынос оснований и образование при 500°С тыловой андалузитовой зоны, сменяющейся глубже кварц-парагонитовой и кварц-мусковитовой зонами.

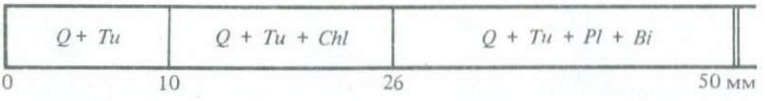
Повышение активности натрия (растворы 1,0m H_3BO_3 + (10^{-2} – 1,0)m NaCl) усиливает процесс альбитизации гранодиорита и в опытах при 500°С приводит к образованию колонок щелочного метасоматоза с эгирином и щелочным амфиболом. Турмалин удалось получить, повысив концентрацию H_3BO_3 до 2,0m. При этом изменение концентрации NaCl в пределах 0,01–1,0m мало влияет на интенсивность турмалинизации, которая в этих условиях протекает довольно вяло, распространяясь не далее 1–2 мм от открытого конца пробирки. Глубже гранодиорит подвергается альбитизации. Так,

например, при 500°С и воздействии раствора 2,0m H_3BO_3 + 0,01m NaCl (pH = 3,5) турмалин образуется в тыловой зоне в ассоциации с кварцем и амфиболом (оп. К-37):



Альбит здесь развивается по полевым шпатам, а турмалин замещает альбит и биотит. Привлекает внимание устойчивость амфибола, которого в тыловой зоне больше, чем в исходном гранодиорите. Кварца в тыловой зоне сравнительно мало, но отмечается довольно много сассолина [$B(OH)_3$)], по-видимому, закалочного. По данным анализа на микрозонде рассчитан состав турмалина: $Ca_{0,78}(Mg_{2,16}Fe_{0,98}Ti_{0,09})_{3,23} \cdot (Mg_{0,07}Al_{5,93})_6[Si_{5,13}Al_{0,87}]_6[BO_3]_3(O_{18,26}OH_{3,74})_{22}$. Бор не анализировали, количество кислорода и группы OH рассчитывали по балансу зарядов. По составу турмалин близок к увиту, имеет небольшой дефицит катионов группы X, занятой исключительно кальцием, хотя и в породе и в растворе присутствовал натрий. Железистость (Fe/(Fe + Mg) ат. %) составляет 31%, что ниже, чем железистость амфибола и биотита исходной породы.

Процесс турмалинизации значительно интенсифицируется в присутствии железа или магния в растворе. При 500°С воздействие раствора с относительно высокой концентрацией железа (1,0m H_3BO_3 + 0,1m NaCl + 0,1m $FeCl_2$, pH = 2) приводит к формированию колонки, в которой турмалин появляется во всех зонах вплоть до дна пробирки (оп. К-8):



Здесь турмалин последовательно замещает все минералы гранодиорита, кроме кварца, в ассоциации с которым слагает мощную (10 мм) и чистую тыловую зону, лишенную реликтов каких-либо других минералов. В этих условиях амфибол и калиевый полевой шпат отсутствуют вплоть до дна пробирки, а биотит сохраняется в передовой зоне. На протяжении колонки состав турмалина изменяется. В тыловой зоне он имеет максимальную железистость 83% и высокое светопреломление (n_o = 1,670). В формуле обнаруживается большой дефицит катионов в позиции X (всего 0,28 форм. ед.) и высокое содержание глинозема, занимающего не только позицию Z, но частично входящего в Y и даже замещающего часть кремнезема в тетраэдрах: $(Na_{0,08}Ca_{0,20})_{0,28}(Mg_{0,3}Fe_{1,51}Al_{1,83}Ti_{0,03})_{3,67}Al_6[Si_{5,28}Al_{0,72}]_6[BO_3]_3(O_{19,99} \cdot OH_{2,01})_{22}$. В табл. 2 приведены данные рентгенограммы этого и некоторых других турмалинов, полученных при разных условиях. В передовой части колонки железистость турмалина уменьшается (n_o = 1,663).

В опыте, проведенном в аналогичных условиях, но с 0,1m $MgCl_2$ вместо $FeCl_2$, тип колонки не изменяется, но в тыловой зоне образуется почти чисто магнезиальный турмалин (оп. К-23): $(Na_{0,66}Ca_{0,15}Mg_{0,03})_{0,84}(Mg_{2,01}Fe_{0,04}Ti_{0,04}Al_{1,07})_{3,16} \cdot Al_6[Si_{5,91}Al_{0,09}]_6[BO_3]_3(O_{19,36}OH_{2,64})_{22}$, имеющий показатель преломления n_0 = 1,636.

Как установлено, присутствие натрия в растворе вовсе не обязательно для турмалинизации, которая может происходить в результате воздействия насыщенного кремнеземом раствора борной кислоты без NaCl, но с небольшими добавками $FeCl_2$ или $MgCl_2$. Кварц-турмалиновый метасоматоз проявляется уже при концентрации $FeCl_2$ $10^{-3}m$ и усиливается с увеличением этого значения.

На рис. 2 представлены результаты серии опытов, проведенных при постоянной концентрации $FeCl_2$ в растворе, равной 0,01m.

Однозначно устанавливается, что увеличение температуры благоприятствует турмалинизации. С понижением температуры для образования кварц-турмалиновых мета-

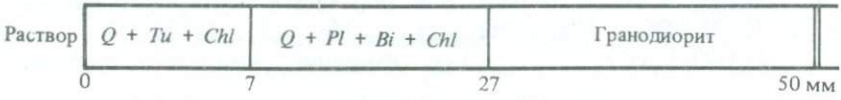
Таблица 2

Данные порошковых рентгенограмм турмалинов из тыловых зон экспериментальных колонок кварц-турмалинового метасоматоза гранодиорита

К-8		К-23		К-31		П. Розенберг, Ф. Фойт [56]	
d, Å	I/I_0	*d*, Å	I/I_0	*d*, Å	I/I_0	*d*, Å	I/I_0
6,317	39	6,228	16	6,263	38	6,339	73
4,934	15	4,961	13	4,992	27	4,953	28
4,608	17	4,575	23	4,575	14	4,589	16
*	*	*	*	4,191	53	4,200	50
3,976	80	3,969	87	3,962	100	3,970	100
3,443	40	3,469	45	3,443	39	3,449	45
*	*	*	*	*	*	3,363	24
–	–	–	–	3,087	5	3,099	9
3,006	9	2,998	15	–	–	3,004	11
2,938	42	2,952	63	2,934	45	2,939	35
2,890	7	2,888	11	2,881	7	2,882	< 1
2,571	100	2,566	100	2,559	100	2,568	63
–	–	–	–	–	–	2,383	< 1
2,364	18	2,370	15	2,365	13	2,364	17
2,338	14	2,346	100	2,332	13	2,334	12
2,181	10	2,183	10	2,173	5	2,177	8
2,160	10	2,157	8	2,152	7	2,155	5
2,112	9	2,105	11	2,102	8	2,106	8
–	–	–	–	–	–	2,058	< 1
2,032	36	2,034	34	2,031	26	2,031	25
1,912	21	1,912	29	1,911	14	1,908	14

*Отражения, искаженные примесью кварца.

соматитов необходимы все более высокие концентрации H_3BO_3 – от 0,6*m* при 500°С до 1,7*m* при 300°С. В изученных условиях повышенной кислотности (pH до опыта 3,0–3,7, после опыта 2,3–3,4) область кварц-турмалиновых метасоматитов граничит со стороны низких концентраций H_3BO_3 с полями кварц-андалузитовых, кварц-пирофиллитовых метасоматитов и аргиллизитов. Зависимость строения колонок от температуры в пределах 300–500°С выражена слабо. Турмалин развивается в тыловой части колонки до глубины 5–10 мм, обычно он ассоциирует с кварцем и хлоритом. Плагиоклаз, как правило, не альбитизируется. Биотит в этих колонках обнаруживает большую устойчивость, чем амфибол, а каолинит исчезает одним из первых (оп. К-68):



Несмотря на воздействие железосодержащего раствора и отсутствие в нем магния, возникающие турмалины являются железо-магнезиальными (оп. К-56, см. рис. 2): $(Ca_{0,60}Mg_{0,01})_{0,61}(Mg_{1,29}Fe_{1,08}Ti_{0,06}Al_{0,97})_{3,40}Al_6[Si_{5,51}Al_{0,49}]_6[BO_3]_3(O_{18,56} \cdot (OH)_{3,44})_{22}$. Их железистость составляет около 40–45% при 500–600°С и возрастает до 80% с понижением температуры. Во всех случаях устанавливается дефицит щелочей в позиции *X* и избыток глинозема. О синтезе подобных "щелочно-дефектных" турмалинов сообщали К. Фрондел и Р. Коллетт [42], А. Тейлор и В. Террелл [61]. Ф. Розенбергом и Ф. Фойтом [56] получены даже и "бесщелочные" турмалины в системе $MgO–Al_2O_3–SiO_2–B_2O_3–H_2O$ при 450 и 600°С и 1 кбар (B_2O_3 в избытке). По структуре

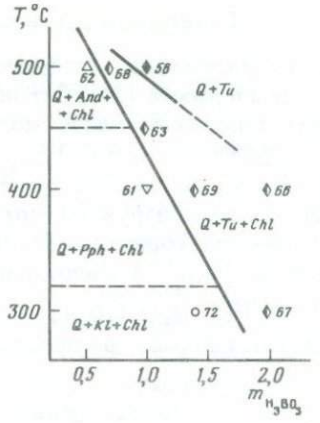
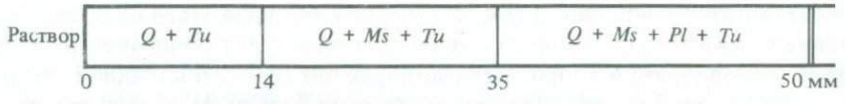


Рис. 2. T–$m_{H_3BO_3}$ диаграмма, характеризующая условия образования кварц-турмалиновых метасоматитов при воздействии на гранодиорит растворов, содержащих железо ($10^{-2}m$ $FeCl_2$) при $P = 1$ кбар и избытке Q. Символы минералов – парагенезисы тыловых зон экспериментальных колонок, цифры – номера опытов

и свойствам турмалин, синтезированный при 600°С, близок к богатому алюминием дравиту, в котором происходит замещение $Mg^{2+} + Na^+$ на Al^{3+} + вакансия. Позиция X в результате остается почти полностью свободной (возможно, занятой протоном). Авторы рассматривают этот минерал как один из конечных членов турмалиновой группы. В табл. 2 для сравнения приведена его рентгенограмма. В наших опытах образованию щелочно-дефектных турмалинов, по-видимому, способствовала повышенная кислотность.

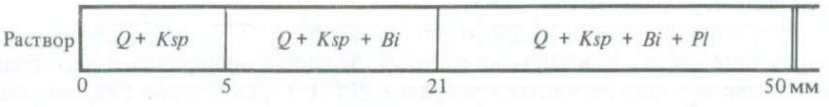
При температуре 600°С процесс турмалинизации выражен слабее. По предварительным данным поле турмалина здесь частично срезается кордиеритом.

Обычный для природных метасоматитов парагенезис турмалина с серицитом (мусковитом) удалось получить при добавлении к железосодержащим борнокислым растворам умеренных концентраций калия (T = 500°С; раствор 1,0m H_3BO_3 + 0,1m $FeCl_2$ + + 0,1m KCl; pH = 2,3; оп. К-31):



Ассоциация турмалина с мусковитом развивается в передовой и средней зонах колонки по амфиболу, калиевому полевому шпату, биотиту, плагиоклазу. В тыловой зоне турмалин замещает мусковит и присутствует совместно с кварцем, занимая не менее 30% объема. По составу он подобен охарактеризованным выше: $(Na_{0,11}K_{0,03}Ca_{0,23} \cdot Mg_{0,02})_{0,36}(Mg_{1,08}Fe_{0,75}Al_{1,74}Ti_{0,04})_{3,61}Al_6[Si_{5,80}Al_{0,20}]_6[BO_3]_3(O_{20,44} \cdot (OH)_{1,56})_{22}$.

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



Как можно заключить на основании проведенных экспериментов, строение колонок кварц-турмалиновых метасоматитов весьма чувствительно к вариациям состава раствора и в значительно меньшей степени зависит от температуры.

Основные результаты экспериментального изучения этих метасоматических формаций изложены в работе [24]. Остановимся на некоторых новых данных.

Как было показано ранее, поле березитов на диаграммах $T-\lg(m_{KCl}/m_{HCl})$, $T-X_{CO_2}$, $\lg(m_{KCl}/m_{HCl})-X_{CO_2}$ и др. занимает центральное положение среди других родственных метасоматитов средне-низкотемпературного кислотного выщелачивания. Было также обнаружено, что в сложной системе калиевый хлоридный раствор–углекислота–сера–горная порода поле устойчивости серицита (мусковита) на диаграмме $T-\lg(m_{KCl}/m_{H^+_{зак}})$ ориентировано более полого, чем в классической системе $SiO_2-Al_2O_3-K_2O-HCl-H_2O$ [10, 11, 24, 46] и при низких температурах (250–300°С) сильно расширяется вправо, распространяясь на область устойчивости калиевого полевого

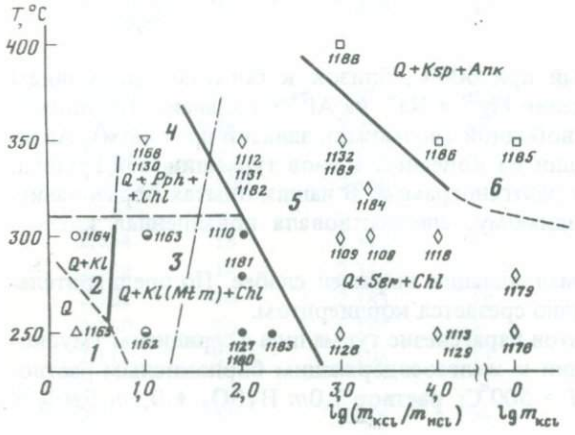


Рис. 3. $T-\lg(m_{KCl}/m_{HCl})$ диаграмма, характеризующая условия образования средне-низкотемпературных метасоматитов кислотного выщелачивания по гранодиориту при воздействии углекислых растворов без серы при $P=1$ кбар, $X_{CO_2}=0{,}1$, $m_{KCl}=1{,}0m$ и избыточным Q. Символы минералов – парагенезисы тыловых зон экспериментальных колонок, цифры – номера опытов

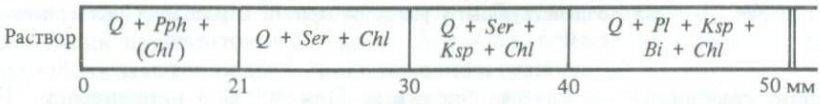
шпата. Для проверки предположения о том, что главной причиной этого несоответствия является влияние углекислоты, а не присутствие серы, проведена серия экспериментов по метасоматозу гранодиорита в хлоридных растворах без серы с постоянной мольной долей углекислоты 0,1, задававшейся введением щавелевой кислоты. Концентрация KCl во всех опытах $1m$, отношение m_{KCl}/m_{HCl} регулировалось изменением концентрации HCl, раствор насыщался кварцем. Давление составляло 1 кбар, продолжительность опытов 2 недели.

На рис. 3 показано расположение парагенезисов тыловых зон экспериментальных метасоматических колонок в координатах $T-\lg(m_{KCl}/m_{HCl})$. Действительно, в экспериментах без серы, но в присутствии CO_2 поле серицита при температурах 250–300°С захватывает область высоких значений $\lg(m_{KCl}/m_{HCl})>4$. Серицит в этих условиях устойчив вместо калиевого полевого шпата даже в растворах чистого $1{,}0m$ KCl без добавления HCl (оп. 1178, 1179), однако с повышением температуры до 350°С он сменяется калиевым полевым шпатом (оп. 1185).

Для расчета концентрации частиц водного раствора при P–T условиях экспериментов и равновесных концентраций в системе раствор–заданная минеральная ассоциация мы использовали комплекс оперативных программ РГС-1 ("равновесие гидротермальных систем"), разработанный В.Н. Балашовым и основанный на решении системы уравнений независимых химических реакций и материального баланса. В качестве основы банка термодинамических констант и частиц растворов приняты согласованные данные Г. Хелгесона и др. [44, 45]. Расчет исходного состава раствора по этой программе на ЭВМ NORD 10/50 показывает, что в опытах с $1{,}0m$ KCl (без HCl) при $P=1$ кбар, $X_{CO_2}=0{,}1$, $T=300$°С (кварц в избытке) величина отношения $\lg(m_{K^+}/m_{H^+})$ составляет 2,32, а при 250°С она равна 2,33, т.е. для обеих температур лежит в поле стабильности мусковита. Для этих же условий, но без CO_2 соответствующие

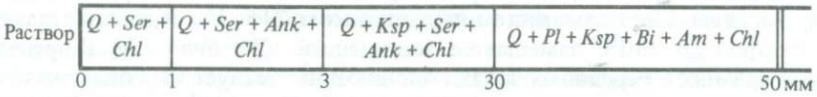
значения равны 4,04 и 4,18, что отвечает условиям устойчивости калиевого полевого шпата. Отметим, что влияние угольной кислоты становится существенным только при отсутствии HCl или низкой ее концентрации. При концентрации HCl выше 10^{-3} *m* значения $\lg(m_{K^+}/m_{H^+})$ в системах с углекислотой и без нее практически совпадают для всех температур. Поэтому на рис. 3 граница между серицитом и каолинитом в отличие от границы *Ser–Ksp* не испытывает отклонения вправо.

Строение экспериментальных колонок, полученных в опытах без серы, подобно описанному ранее [24] и отличается только отсутствием пирита, вместо которого в тыловых зонах присутствует хлорит. На рис. 3 выделены шесть полей, различных по типу образующихся колонок. Штрихпунктирная линия ограничивает область развития карбонатов в средних и передовых зонах колонок. Слева от нее карбонаты на всем протяжении колонки отсутствуют. Поля *1, 2, 4* могут быть сопоставлены с различными фациями вторичных кварцитов – монокварцевой, кварц-каолинитовой и кварц-пирофиллитовой. По рентгеновским и оптическим данным в тыловой зоне кол. 1165 (поле *1*), имеющей мощность 0,8 мм, нет никаких других минералов, кроме кварца, а глубже идет мощная кварц-каолинитовая зона (до 14 мм). В колонке кварц-пирофиллитовых метасоматитов (оп. 1168) пирофиллит последовательно сменяется парагенезисами с серицитом и калиевым полевым шпатом:

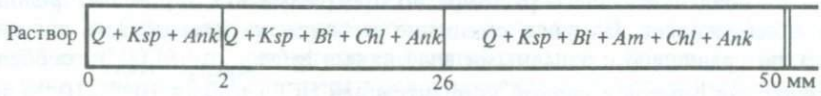


Экспериментальные колонки поля *3* ближе всего отвечают аргиллизитам. По рентгенограммам в парагенезисах тыловых зон колонок, полученных в левой части поля, устанавливается каолинит, а в правой – монтмориллонит. В средних зонах в небольшом количестве может присутствовать карбонат брейнеритового или анкеритового типа. Следует отметить, что в опытах при 250°C сохраняется много реликтовых минералов (*Ksp, Pl, Bi*) даже в тыловых зонах, что сильно затрудняет интерпретацию полученных результатов.

Центральная часть диаграммы занята наиболее обширным полем *5*, выделяющимся по появлению в тыловой зоне серицита. Парагенезис *Q + Ser + Chl* отвечает широкой группе кварц-серицитовых метасоматитов, но в средних зонах этих колонок присутствует анкерит, сменяющийся ниже 300°C брейнеритом, что позволяет сопоставлять их с березитами. В качестве примера приведем строение кол. 1108:



Наконец, в поле *6* образуются кварц-калишпатовые метасоматиты (гумбеиты) с маложелезистым анкеритом (доломитом) во всех зонах (оп. 1186):



Примечательно полное отсутствие плагиоклаза в колонке и парагенезис калиевого полевого шпата с анкеритом в тыловой зоне.

Флогопитовые гумбеиты. Приведенная выше колонка подобна гумбеитовой, но положение флогопита, обычного для гумбеитов, в ней занимает биотит. С целью воспроизведения флогопитовой фации гумбеитов проведена серия опытов с добавлением к раствору 0,1 *m* $MgCl_2$. Все остальные условия оставались прежними. Повышение активности магния привело к интенсивному образованию флогопита в тыловых зонах гум-

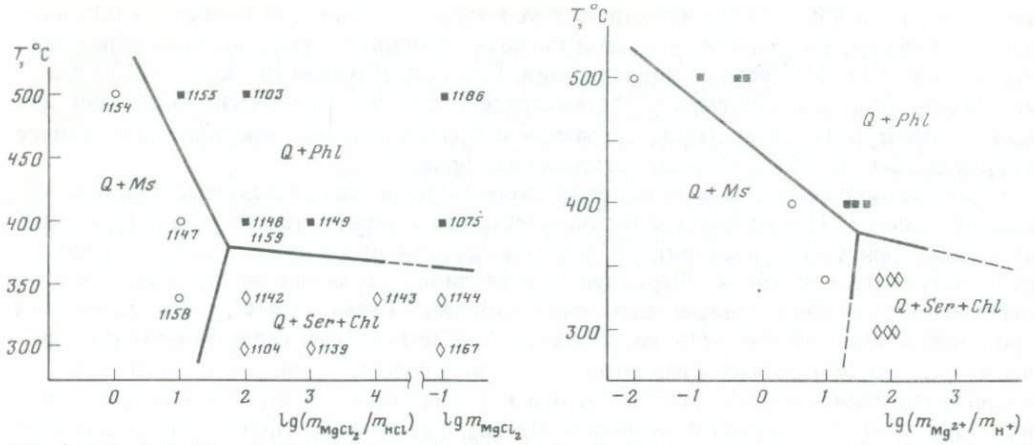
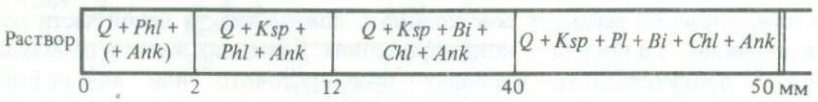


Рис. 4. Условия образования гумбеитов флогопитовой фации по гранодиориту в зависимости от T и величины отношения m_{MgCl_2}/m_{HCl} в растворе

Рис. 5. T – $\lg(m_{Mg^{2+}}/m_{H^+})$ диаграмма условий образования гумбеитов флогопитовой фации, построенная по данным расчета состава воздействующего раствора при P–T условиях экспериментов

беитовых колонок, сменяющегося глубже биотитом. При 400°С и концентрации HCl $10^{-3}m$ образуется колонка (оп. 1159):



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

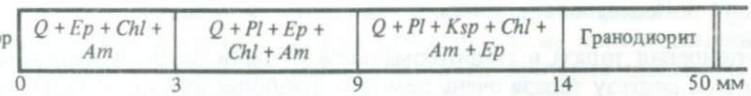
На рис. 4 показаны границы устойчивости парагенезисов тыловых зон колонок этой серии экспериментов (P = 1 кбар, X_{CO_2} = 0,1, $m_{HCl} = 1{,}0m$, $m_{MgCl_2} = 0{,}1m$). Кварц-флогопитовая ассоциация имеет вполне определенное положение: она ограничивается по кислотности, сменяясь с ее повышением парагенезисом $Q + Ms$, и по температуре, с понижением которой до 340°С замещается ассоциацией $Q + Ser + Chl$. В пределах всей диаграммы в средних и передовых зонах колонок присутствует карбонат, железистость которого закономерно изменяется с температурой. При 500°С это почти чистый доломит (n_0 = 1,680), при 400°С – маложелезистый анкерит (n_0 = 1,690), а при 350°С – анкерит с железистостью около 20% (n_0 = 1,695).

Пересчет состава воздействующего раствора по программе РГС-1 для P–T условий экспериментов обнаруживает заметное смещение в более кислую область значений $\lg(m_{Mg^{2+}}/m_{H^+})$ по сравнению с заданными значениями $\lg(m_{MgCl_2}/m_{HCl})$, особенно сильно выраженное для опытов с низкой концентрацией HCl ($m_{HCl} = 10^{-3}$–10^{-5}) или без HCl, точки которых при этом сближаются (рис. 5). Рассчитанные величины $pH_{P,T}$ показывают, что поле флогопитовых метасоматитов захватывает область умеренно кислых растворов, ограничиваясь по кислотности значениями $pH_{P,T}$ = 3,5–4,0 при температуре 400–500°С, и частично перекрывает поля стабильности калиевого полевого шпата и мусковита в координатах T–$\lg(m_{K^+}/m_{H^+})$ в этих условиях.

Пропилиты

Формация пропилитов характеризуется большим разнообразием фациальных типов, многие из которых имеют черты сходства с другими метасоматитами. Мы попытались найти условия образования эпидотовых пропилитов, обладающих явными признаками минералогической самостоятельности благодаря присутствию эпидота. Опыты проводили при давлении 1 и 2 кбар в температурном интервале 300–600°С. Исходной породой служил гранодиорит, основу воздействующего раствора составляли $CaCl_2$ или NaCl, к которым добавляли в небольших количествах HCl, NaOH, $NaAlO_2$ или $FeCl_3$ (кварц в избытке). В отдельных опытах участвовала углекислота (до $X_{CO_2} = 0{,}2$).

Метасоматические колонки с эпидотом в тыловых зонах формируются при воздействии раствора $0{,}1m CaCl_2$ и растворов с переменным отношением m_{NaCl}/m_{CaCl_2} в области температур 300–500°С. Например, при параметрах опыта $P = 1$ кбар, $T = 300$°С, раствор $0{,}1m$ $CaCl_2$ (оп. 1071):



Несмотря на сравнительно невысокую температуру, в тыловой зоне колонки не остается никаких реликтов полевых шпатов и биотита, а развит характерный парагенезис эпидотовых пропилитов ($Q + Ep + Chl + Am$), причем эпидота очень много, а хлорита и амфибола заметно больше, чем в исходном гранодиорите.

С повышением температуры условия для образования эпидота ухудшаются: в растворах $CaCl_2$ и в смешанных растворах с отношением m_{NaCl}/m_{CaCl_2} ниже 5 при 400 и 500°С наряду с эпидотом и вместо него в тыловых зонах формируется основной плагиоклаз в ассоциации с актинолитовым амфиболом, а при 600°С – плагиоклаз с пироксеном. Основность плагиоклаза возрастает с ростом температуры вплоть до анортита.

Введение в раствор трехвалентного железа или алюминия при высокой температуре не приводит к преимущественному росту эпидота вместо основного плагиоклаза. Присутствие CO_2 (X_{CO_2} = 0,1–0,2) препятствует образованию эпидота, вместо которого даже при 300 и 400°С в тыловых зонах колонок появляется ассоциация плагиоклаза с кальцитом. В существенно натриевых растворах ($m_{NaCl}/m_{CaCl_2} > 10$) происходит альбитизация полевых шпатов гранодиорита с выделением тонкозернистого агрегата почти безжелезистого цоизита (клиноцоизита).

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

Результаты экспериментального исследования натриевого метасоматоза гранодиорита изложены в работе [23]. Они показывают, что при воздействии раствора $1{,}0m$ NaCl условия формирования альбитовых пропилитов ($Ab + Chl + Zo \pm Am$) лежат в области значений pH от 3 до 7 (кислотность изменяли добавлением соответствующих количеств HCl или NaOH, pH измеряли при комнатной температуре). Пересчет полученных данных для P–T условий экспериментов дает значения pH от 4,7 до 5,4 при 300°С и от 5,0 до 6,3 при 500°С, что соответствует близнейтральной области (с учетом смещения нейтрального значения pH с температурой и давлением). Со стороны более высокой кислотности альбитовые пропилиты граничат с парагонитовыми метасоматитами (или серицитовыми при участии калия в растворах), а с увеличением щелочности всего лишь на 0,2–0,3 ед. выше нейтрального значения pH при данных P–T условиях они сменяются альбититами со щелочным амфиболом. Таким образом, альбитовые пропилиты фиксируют пограничную область между формациями кислотного и щелочного метасоматоза. В более низкотемпературных условиях (ниже 300°С) они могут граничить с анальцимовыми и цеолитовыми метасоматитами.

В применении к задачам исследования физико-химических условий кислотного метасоматоза пока достаточно полно экспериментально изучены условия стабильности породообразующих минералов только в водно-хлоридной системе $SiO_2-Al_2O_3-K_2O-HCl-H_2O$ и отчасти в системе $SiO_2-Al_2O_3-Na_2O-HCl-H_2O$ [11, 24, 29, 46, 47]. Равновесия реакций с участием таких важных индикаторных минералов, как топаз, турмалин, эпидот, карбонаты анкеритового и брейнеритового рядов, хлориты и некоторые другие, изучены фрагментарно или совсем не изучены, особенно в зависимости от активностей вполне подвижных компонентов, определяющих развитие околорудного метасоматоза того или иного формационного типа.

Нами начаты исследования минеральных равновесий с участием топаза в водно-фторидной системе и с участием карбонатов в водно-углекислой системе.

Исследование условий стабильности топаза

Фазовые соотношения топаза в гидротермальной области экспериментально не изучены. Даже работ по синтезу топаза очень немного. Наиболее информативны исследования Ф. Розенберга [54, 55], синтезировавшего топаз в системе $SiO_2-Al_2O_3-AlF_3-H_2O$ в широком интервале температур 350–950°С при давлении 2 кбар и изучившего пределы переменности его состава. Им установлено, что синтетический топаз может отклоняться от стехиометрического в сторону обогащения алюминием ($Al/Si > 2$) и фтором при избытке AlF_3 в системе. Наиболее детально Ф. Розенбергом изучены вариации состава топаза по отношению OH/F. Им также получен синтетический топаз с содержанием гидроксил-топаза более 50%, который никогда не встречается в природе.

М. Бартоном и др. [36] методами термохимии определены термодинамические свойства чистого F-топаза. На основании гидротермальных экспериментов по OH–F обмену в топазе в присутствии андалузита и кварца при T = 600–900°С и P = 650–2000 бар М. Бартоном [35] рассчитаны термодинамические свойства гипотетического гидроксил-топаза и твердого раствора (OH–F)-топаза.

Топологический анализ системы $SiO_2-Al_2O_3-K_2O-HF-H_2O$ в применении к парагенезисам грейзеновых месторождений выполнен Д. Бертом [38]. Им построены схематические диаграммы фазовых соотношений в координатах $\mu_{HF}-\mu_{KF}$, которые были использованы нами в качестве прогнозных при планировании экспериментов.

Экспериментальное изучение реакций с участием топаза проведено в температурном диапазоне 300–600°С при постоянном давлении 1 кбар (табл. 3). В качестве исходных материалов использовали оптически чистые природные минералы (топаз, кварц, каолинит, пирофиллит, андалузит, мусковит, микроклин) и химические реактивы AlF_3 и K_2SiF_6. Топаз из пегматитов Волыни представлен почти чистой фтористой разновидностью. В соответствии с записью реакций изучали положение линий моновариантных равновесий в зависимости от концентраций HF и KF в растворе, моляльность которых изменяли в пределах от 10^{-4} до $10m$ и от 0 до $1{,}0m$ соответственно. Для определения положения равновесия использовали метод моновариантной ассоциации [11, 24], в соответствии с которым в золотую или платиновую ампулу объемом 0,8; 2,5 или 7,1 $см^3$ помещали совместно в тонкоизмельченном виде (фракция $\leqslant$0,4 мм) все кристаллические фазы, участвующие в реакции. При этом кварц всегда присутствовал в избытке (от 20 до 150 мг в зависимости от объема ампулы). Суммарное количество остальных минералов составляло от 3–5 до 20 мг. После добавления раствора в соответствии с коэффициентом заполнения для данных $P-T$ условий ампулу герметизировали. Все опыты проводили на установке с горизонтально вращающимися автоклавами, обеспечивавшей периодическое перемешивание раствора и твердой навески с целью ускорения протекания реакций. Температура поддерживалась автоматически (± 5°С), давление устанавливали по заполнению автоклава (± 50 бар). Продолжительность опытов от 336 до 672 ч.

Таблица 3

Экспериментально изученные реакции с участием топаза

№ п/п	Реакция	T, °C
1	$2\,Pph + 2\,HF = Tz + 3Q + 2H_2O$	300
2	$And + 2HF = Tz + H_2O$	400, 500, 600
3	$Ms + 4HF = 1{,}5\,Tz + 1{,}5Q + KF + H_2O$	300, 400, 500
4	$2Ksp + 4HF = Tz + 5Q + 2KF + 2H_2O$	600
5	$2K_nAlF_{3+n} + Q + 2H_2O = Tz + 2nKF + 4HF$	300, 400, 500, 600
6	$2AlF_3 + Q + 2H_2O = Tz + 4HF$	300, 400, 500, 600

Направление протекания реакции определяли по изменению после опыта количественных соотношений между минералами – участниками реакции. При этом наряду с обычными рентгеновскими и оптическими методами количественной оценки более чем в 50% опытов в качестве дополнительного критерия использовали контроль по изменению массы кристалла топаза (диаметром 1–2 мм), вводившегося в тонкоизмельченную смесь остальных минералов.

Положение поля стабильности топаза изучено наиболее детально при температуре 400°C (рис. 6). Полученные результаты показывают, что в этих условиях, по-видимому, достаточно обычных для грейзенизации, образование топаза требует довольно высокой концентрации HF ($3 \cdot 10^{-3} - 8 \cdot 10^{-1} m$) и низкой концентрации KF ($< 7 \cdot 10^{-3} m$) в гидротермальном растворе. В зависимости от температуры нижняя граница определяется равновесиями топаза с пирофиллитом (300°C) или андалузитом (400, 500, 600°C), а верхняя во всем изученном диапазоне (300–600°C) соответствует равно-

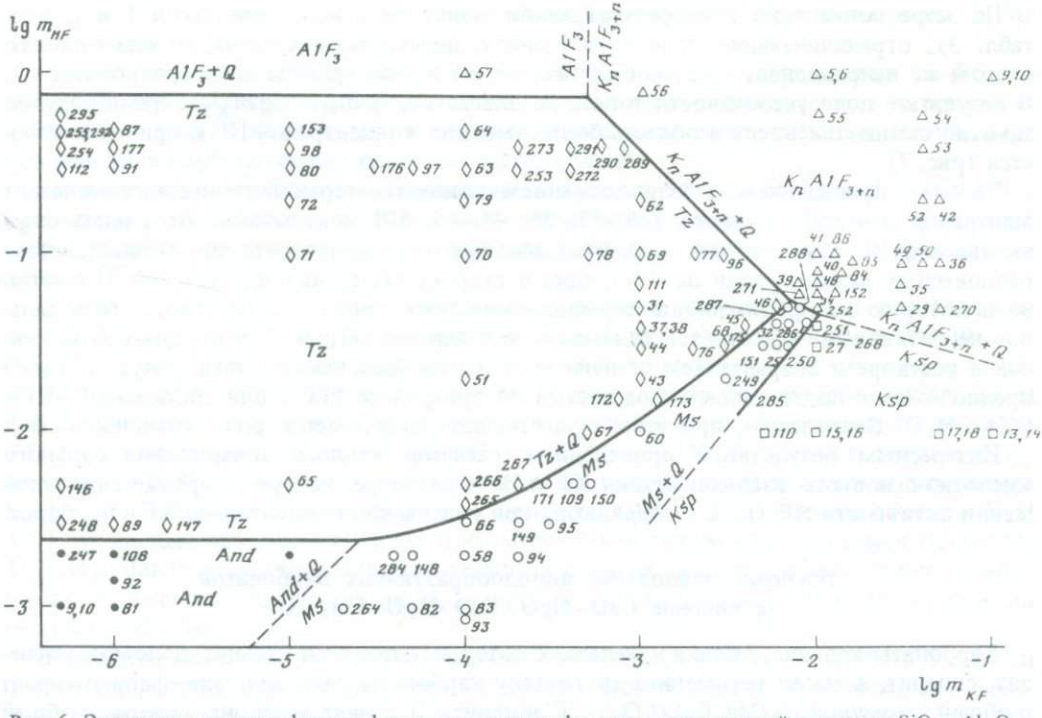


Рис. 6. Экспериментальная $\lg m_{KF}$–$\lg m_{HF}$ диаграмма фазовых соотношений в системе SiO_2–Al_2O_3–K_2O–HF–H_2O при $T = 400°$ C, $P = 1$ кбар, Q в избытке. Цифры – номера опытов

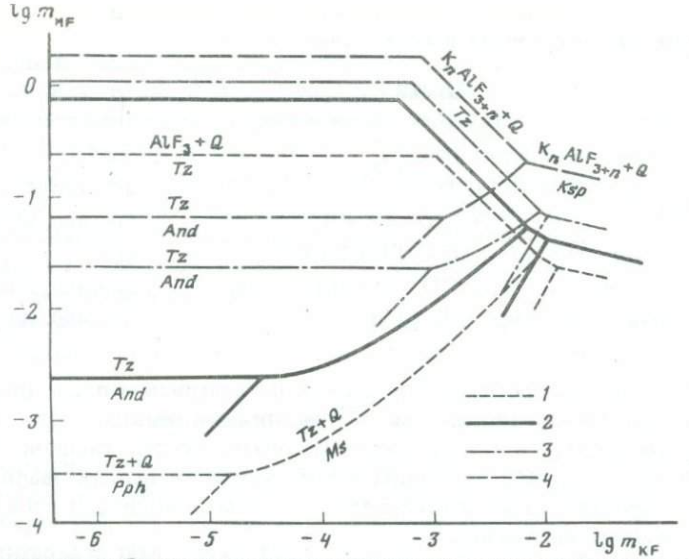


Рис. 7. Смещение поля стабильности топаза в зависимости от температуры на диаграмме lgm_{KF}–lgm_{HF} при $P=1$ кбар, Q в избытке

1 – 300° С; *2* – 400° С; *3* – 500° С; *4* – 600° С

весию с AlF_3. Со стороны более высоких концентраций KF поле топаза ограничивается мусковитом и алюмофторидом калия (при более высоких концентрациях HF). В качестве закалочной фазы часто присутствует гиератит (K_2SiF_6), осложняющий интерпретацию результатов.

По мере повышения температуры линии моновариантных равновесий 1 и 2 (см. табл. 3), ограничивающие поле топаза снизу, перемещаются вверх по оси ординат. В этом же направлении, но слабее сдвигается и верхняя граница поля (равновесие 6). В результате поле устойчивости топаза на диаграмме $\lg m_{HF}-\lg m_{KF}$ с температурой заметно смещается вверх в область более высоких концентраций HF и при этом сужается (рис. 7).

Расчеты, проведенные с использованием принятых термодинамических констант минералов и частиц раствора [28, 35, 36, 44, 45, 50] показывают, что равновесные активности HF для реакций 1, 2, 6 отличаются от экспериментально установленных равновесных концентраций на 3 порядка в сторону более низких значений. Несмотря на некоторую неопределенность термодинамических данных по $HF^0(aq)$, столь сильное несоответствие приходится связывать со значительной долей фторидных комплексов в растворе и возрастанием степени комплексообразования с температурой. Такое предположение подтверждается расчетами по программе РГС-1 для системы HF–KF–SiO_2–H_2O. В частности, при этом существенной оказывается роль комплекса HF_2^-.

Интересным результатом проведенных расчетов явилось обнаружение сильного кислотно-основного взаимодействия KF и HF в растворе, которое выражается в понижении активности HF (до 2–3 порядков) при увеличении концентрации KF и наоборот.

Изучение равновесий породообразующих карбонатов в системе CaO–MgO–FeO–H_2O–CO_2–O_2

Карбонаты кальция, магния и железа, к которым относятся кальцит, доломит, магнезит, сидерит, а также переменные по составу карбонаты ряда доломит–ферродоломит с общей формулой $Ca(Mg,Fe)(CO_3)_2$ (”анкериты”) и ряда магнезит–сидерит с общей формулой $(Mg,Fe)CO_3$ (”брейнериты”) являются важными типоморфными минералами околорудных метасоматитов и рудных жил на месторождениях золота, свинца,

цинка, урана, ртути, меди и других металлов. В парагенезисах околорудных метасоматитов кислотного выщелачивания, таких, как березиты, лиственитты, аргиллизиты, гумбеиты, устанавливается максимальное разнообразие и широкие вариации составов Ca-Mg-Fe карбонатов. Для кварц-турмалиновых, кварц-серицит-хлоритовых метасоматитов и пропилитов Fe- и Mg-содержащие карбонаты не типичны, но кальцит, как правило, присутствует в составе передовых, средних, а иногда и тыловых зон. Наконец, для колонок грейзенов, кварц-полевошпатовых метасоматитов и вторичных кварцитов характерно, скорее, отсутствие карбонатов, из которых только кальцит иногда встречается в передовых зонах. В рудных телах и жилах гидротермальных месторождений карбонаты распространены даже шире, чем в околорудных метасоматитах, и нередко обнаруживаются на фоне отсутствия в ореолах измененных пород. Все эти особенности поведения карбонатов позволяют рассматривать их как важные индикаторы физико-химических условий формирования рудоносных метасоматитов и руд. Использованию карбонатов в качестве источника генетической информации благоприятствует их сравнительно простой состав, упрощающий анализ условий образования, затрудненный для более сложных соединений многофакторностью контролирующих параметров.

Экспериментальных работ по равновесиям породообразующих карбонатов достаточно много. Укажем только основные из тех, которые представляют интерес для оценки параметров гидротермального минералообразования. Равновесия с участием магнезита, брусита и периклаза изучены в зависимости от T и X_{CO_2} в краевой магнезиальной системе $MgO–H_2O–CO_2$ [49, 62]. В железистой безводной системе Fe–C–O исследована устойчивость сидерита, магнетита и гематита в зависимости от T и P_{O_2} [41, 63]. Реакции, ограничивающие стабильность магнезита $Mgs + H_2O = Brc + CO_2$ и доломита $Dol + H_2O = Cc + Brc + CO_2$, исследовались в $P–T$ координатах в системе $CaO–MgO–CO_2–H_2O$ [58]. Хорошо изучены пределы смесимости твердых растворов $CaCO_3–MgCO_3$, $CaCO_3–FeCO_3$ и $CaCO_3–MgCO_3–FeCO_3$ в зависимости от температуры и давления [43, 53]. Имеются также данные по зависимости состава или минерального вида образующегося карбоната от соотношения концентраций Ca, Mg и Fe в равновесном растворе [48, 57].

Однако минеральные равновесия в тройной системе и распределение Ca–Fe–Mg между карбонатами переменного состава экспериментально не изучены, в то же время именно эти данные необходимы в первую очередь для использования в полной мере заложенной в карбонатах количественной информации.

Эксперименты по изучению равновесий в системе $CaO–MgO–FeO–H_2O–CO_2–O_2$ проводили в автоклавах как в обычных вертикальных печах, так и на установке с горизонтально вращающимися автоклавами. Точность задания температуры составляла ± 5°C.

Исходные вещества помещали в автоклав в заваренных платиновых и золотых ампулах (V = 1,6 и 2,0 см^3) или в металлическом вкладыше, футерованном платиной (V = = 5,0 и 7,0 см^3). Кислородный буфер *NNO* вводили во вкладыш или ампулу в зажатой, но не заваренной ампуле меньшего размера. Мольную долю CO_2 задавали добавлением щавелевой кислоты с учетом ее разложения в условиях непосредственного контакта с буфером по схеме $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O + NiO = 2CO_2 + 3H_2O + Ni$. Точность задания X_{CO_2} не хуже $\pm$ 0,001. Давление во вкладышах и ампулах задавали по степени заполнения $H_2O + CO_2$, которую рассчитывали на основании данных по удельным объемам H_2O [37], удельным объемам CO_2 [33] и избыточным мольным объемам смеси $H_2O–CO_2$ [12, 34]. Давление в автоклаве устанавливали равным давлению в ампуле или вкладыше по степени заполнения дистиллированной водой [37]. Точность задания давления не хуже $\pm$ 100 бар.

В качестве исходных материалов использовали измельченные (4–5)-фазовые смеси чистых природных или синтезированных из химических реактивов минералов – кальцита, доломита, магнезита, брусита и магнетита, которые в процессе опыта превращались в зависимости от условий в ту или иную, обычно трехфазовую, реже двух- или

Таблица 4

Условия и результаты опытов по изучению равновесия *Cc + Brn = Ank + Mt* при $P_{H_2O+CO_2}$ = 1 кбар, буфер *NNO*

№ п/п	№ оп.	Условия опыта			Результаты опыта		
		T, °C	X_{CO_2}	длительность, сут	фазовый состав	Fe/(Fe+Mg), ат. %	Ca/(Ca+Mg+Fe), ат. %
1	B-73/1	425	0,075	27	*Mt*	–	–
					Ank	21 ± 4	51,7
2	B-73/3	425	0,175	27	*Ank*	27 ± 2	49,3
					Mt	–	–
					Brn	–	–
3	58/2	400	0,050	12	*Brn*	45 ± 6	–
					Mt	–	–
					Ank	26 ± 3	–
4	58/3	400	0,075	12	*Brn*	65 ± 6	4,8
					Mt	–	–
					Cc	–	–
5	63/2	400	0,175	14	*Brn*	75 ± 3	4,0
					Cc	–	–
					Mt	–	–
6	68/3	350	0,010	26	*Ank*	11 ± 2	50,9
					Mt	–	–
7	68/4	350	0,020	26	*Ank*	20 ± 2	51,9
					Mt	–	–
8	68/5	350	0,035	26	*Brn*	77 ± 2	2,6
					Cc	81 ± 6	–
					Mt	–	–
9	68/6	350	0,050	26	*Brn*	80 ± 3	3,0
					Cc	89 ± 3	–
					Mt	–	–
10	67/1	300	0,0025	41	*Mt*	–	–
					Ank	7 ± 2	51,4
					Brn	8 ± 3	–
					(*Cc*)	–	–
11	66/2	250	0,0075	43	*Cc*	86 ± 6	–
					Brn	68 ± 7	–
					Mt	–	–
					(*Ank*)	–	–
12	69/1	200	0,010	67	*Brn*	84 ± 6	–
					Mt	–	–
					Cc	100 ± 2	–
					Ank	–	–

четырехфазовую (последняя на линии моновариантного равновесия или вблизи нее) ассоциацию с отличными от исходных составами фаз. Такую методику оказалось возможным применить благодаря высокой реакционной способности карбонатов. Если при изучении равновесий в силикатных системах обычно удается определить только направление сдвига реакции, то в карбонатной системе в условиях, удаленных от равновесия, реакция идет до конца с полным исчезновением или незначительным сохранением нестабильных фаз.

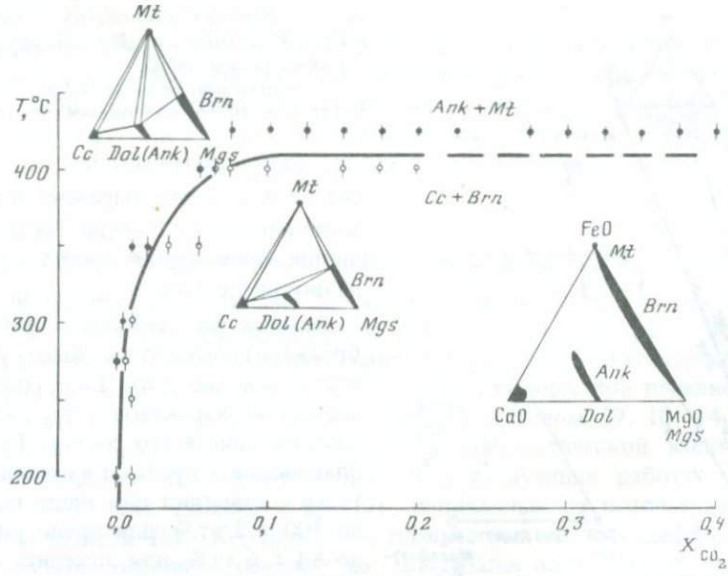


Рис. 8. Условия равновесия реакции $Cc + Brn = Ank + Mt$ при $P_{H_2O+CO_2} = 1$ кбар, буфер *NNO*

Фазовый состав продуктов опытов определяли рентгенометрически (дифрактометр ДРОН, $Co_{K\alpha}$-излучение, Fe-фильтр). Химический состав карбонатов анализировали на рентгеновском микроанализаторе "Camebax" с кремний-литиевым ППД (расчет по методу ZAF, точность ± 5 отн. %). Кроме того, использовали зависимости углового положения рентгеновского рефлекса (104) карбонатов от состава [51–53] (съемка через 0,01° с внутренним стандартом – кремний, $\theta Si(111) = 16{,}59°$). Наибольшую точность давало сочетание обоих методов: ± 2% для железистости – Fe/(Fe + Mg) ат. %, ± 1% для кальциевости – Ca/(Ca + Mg + Fe), ат. %. Число анализов состава каждой фазы составляло 10–20. Результаты обрабатывали статистически. Критерием достижения равновесия служило полное или почти полное исчезновение реликтовых метастабильных фаз и установление разброса составов по железистости в диапазоне ± 6 ат.%, что характеризует воспроизводимость экспериментов.

Перемешивание значительно ускоряет фазовые превращения. Даже при 300°С реликтовые фазы полностью исчезали уже в самом коротком опыте с вращением длительностью 7 сут. В неподвижных автоклавах полного исчезновения реликтовых фаз при этой температуре не удавалось добиться даже в наиболее длительных опытах (до 41 сут). В то же время разброс в одном опыте составов стабильных карбонатных фаз по железистости оказывается примерно одинаковым в обоих случаях.

Равновесие $Cc + Brn = Ank + Mt$ изучено при постоянном давлении $P_{H_2O+CO_2} =$ = 1 кбар в интервале температур 200–425°С и X_{CO_2} от 0,0025 до 0,4 (рис. 8). Исходная смесь во всех случаях состояла из кальцита, доломита, магнезита и магнетита. Состав продуктов некоторых опытов приведен в табл. 4. Последовательность минеральных фаз соответствует уменьшению интенсивности рефлексов на рентгенограммах. В скобках помещены реликтовые фазы, иногда сохраняющиеся при $T = 300$°С и ниже.

Хотя при температурах ниже 300°С равновесие достигается при очень малых значениях X_{CO_2} (менее 0,01), его удалось ограничить экспериментальными точками с обеих сторон. Линия равновесия здесь почти параллельна температурной оси. На участке 300–400°С кривая постепенно выполаживается, при этом равновесная мольная доля CO_2 возрастает соответственно от 0,01 до 0,07. Выше 400°С равновесие почти не зави-

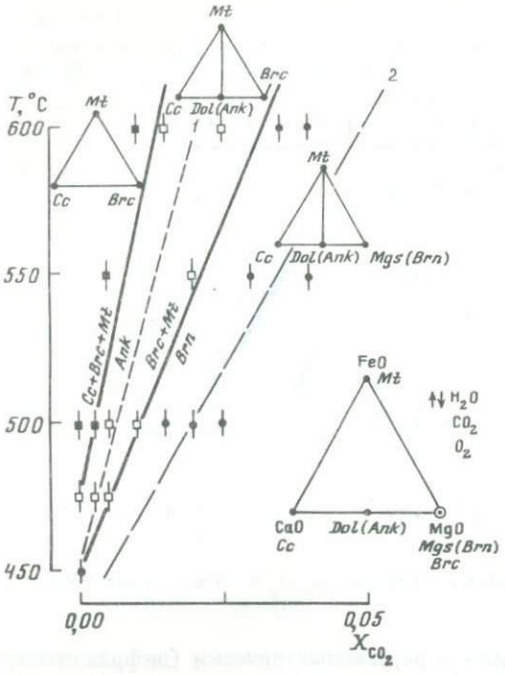


Рис. 9. Условия равновесия реакций $Brn = Brc + Mt$ и $Ank = Cc + Brc + Mt$ при $P_{H_2O+CO_2} = 1$ кбар, буфер *NNO*

1 – положение равновесия $Mgs = Brc$ по данным [62]; *2* – то же равновесие по данным [49]

сит от X_{CO_2}, что выражается в близгоризонтальном положении моновариантной линии, проходящей между 400 и 425°С на интервале X_{CO_2} от 0,1 до 0,4.

Во всех парагенезисах $Ank + Brn + Mt$ брейкерит имеет более высокую железистость, чем анкерит. Еще большей железистостью характеризуется кальцит (по соотношению в его составе Fe и Mg). Наблюдавшиеся пределы изменения железистости составляют для кальцита от 36 ± 8 до 100 ± 2 ат.%, для брейнерита от 8 ± 3 до 84 ± 6 ат.%, для анкерита от 3 ± 2 до 27 ± 2 ат. %. Во всех карбонатах в парагенезисах с магнетитом закономерно увеличивается железистость с понижением температуры и повышением мольной доли углекислоты во флюиде (см. табл. 4). Зависимость от X_{CO_2} сильнее выражена при значениях мольной доли до 0,1, а выше проявлена слабо.

Равновесия $Brn = Brc + Mt$ и $Ank = Cc + Brc + Mt$, ограничивающие пределы устойчивости брейнерита и анкерита, изучены при $P_{H_2O+CO_2} = 1$ кбар в температурном интервале 450–600°С (рис. 9). Исходная смесь включала пять фаз – кальцит, доломит, магнезит, брусит, магнетит. Обе линии моновариантных равновесий расположены весьма близко к температурной оси, что осложняет изучение их положения в зависимости от X_{CO_2}. Существенной деталью являлось образование в ряде опытов за счет брусита закалочного брейнерита (магнезита) при понижении температуры. Поэтому при интерпретации результатов принимали, что, если наряду с брейнеритом присутствует даже незначительное количество брусита, то параметры опыта отвечают устойчивости ассоциации $Brc + Mt$, а брейнерит является продуктом закалки. В случаях полного отсутствия брусита брейнерит считали стабильной фазой. Вторая особенность – сохранение в продуктах опытов небольшого количества реликтового кальцита.

При 450°С равновесие $Brn = Brc + Mt$ лежит в области таких низких значений X_{CO_2}, что даже в неоднократно поставленных опытах в чистой воде брусит обнаружить не удалось. По-видимому, для его карбонатизации достаточно небольшого повышения X_{CO_2} (в пределах 0,001) за счет растворения карбонатов. Аналогичные опыты при 475°С не позволили ограничить слева равновесие $Ank = Cc + Brc + Mt$ при этой температуре.

Определение составов карбонатов на микрозонде показывает, что при 500°С железистость анкерита в ассоциации $Brc + Mt + Ank$ не выше 1–2 ат. %, а в ассоциации $Ank + Brn + Mt$ – не выше 4 ат. %, железистость брейнерита – не выше 3 ат. % до $X_{CO_2} = 0{,}2$. Таким образом, при температуре 500°С и выше мы имеем дело с практически безжелезистыми карбонатами, и изученные равновесия, по существу, соответствуют реакциям $Mgs = Brc$ и $Dol = Cc + Brc$. Положение первого равновесия по данным [49, 62] приведено на рис. 9. Второе равновесие изучено впервые.

Исследования, проведенные в этой области, не ограничиваются задачами изучения кислотного метасоматоза, так как затрагивают более общую проблему диффузионного и инфильтрационного транспорта вещества гидротермальными растворами в горных породах. Сложность рассматриваемых вопросов потребовала проведения наряду с экспериментальными работами значительного объема теоретических исследований.

Разработка математической модели метасоматической зональности

Экспериментальное исследование метасоматизма подтвердило основные положения теории метасоматической зональности Д.С. Коржинского [26]. Все особенности строения экспериментальных колонок наиболее успешно объясняются соблюдением локального равновесия в зонах колонок и на их границах при неравновесности процесса метасоматического преобразования породы в целом [9, 10, 14, 24]. Математическое описание формирования зональной метасоматической колонки в общем виде впервые сделано Д.С. Коржинским. В последующих работах Дж. Франца и Х. Мао [39, 40], Ю.И. Демина и др. [7], основанных на использовании локально-равновесного подхода Д.С. Коржинского, для частных случаев диффузионного метасоматоза получено численное решение на ЭВМ. Наши исследования продолжают развитие этого направления [1, 3].

В работе [1] выведена полная система уравнений одномерной модели изотермо-изобарической метасоматической зональности, развивающейся в условиях локального химического равновесия с сохранением общего объема изменяемой породы при равенстве давления на минералы и поровый раствор. Главное упрощение модели заключается в требовании химического равновесия только для границ зон, тогда как внутри зон рассматривается свободный перенос компонентов. Система включает три типа уравнений: транспортные уравнения, уравнения материального баланса на границах зон и уравнения химических равновесий на границах зон. Для трех наиболее важных в геологическом отношении случаев (чисто инфильтрационный метасоматоз, чисто диффузионный метасоматоз и комбинированный инфильтрационно-диффузионный метасоматоз с достаточно большим поглощением–выделением вещества на границах зон) систему уравнений удается свести только к уравнениям материального баланса и уравнениям химического равновесия на границах зон. Последние включают равновесия между минералами и равновесия между частицами раствора.

Система уравнений для i-й границы записывается следующим образом.

Уравнения материального баланса:

$$R_k^i = \frac{dx^i}{dt} \sum_{m^i} (X_{i-m} - X_{im}) d_{mk}^s , \qquad (1)$$

где индексы i, m, k относятся соответственно к границе, минералу, компоненту; R – разность потоков компонентов по обе стороны границы; x – координата границы; t – время; X – мольная концентрация минерала в единице объема пористой среды (горной породы); d^s – стехиометрический коэффициент компонента в минерале.

Для каждого из трех случаев – диффузионного, инфильтрационного и комбинированного метасоматоза R_k^i будет иметь различное аналитическое (явное) выражение, вид которого определяется способом транспорта вещества.

Уравнения равновесий независимых химических реакций между минералами:

$$\prod_{j=1}^{n} (Y_j^i)^{r^s_{mj}} = K_m^s , \qquad (2)$$

где индекс j относится к частице раствора; Y – концентрация (моляльность) частицы

в растворе; r^s – стехиометрический коэффициент частицы раствора в реакции с участием минералов; K^s – константа равновесия реакции с твердыми фазами.

Уравнения равновесий независимых химических реакций между частицами раствора:

$$\prod_{j=1}^{n} (Y_j^i)^{r_{qj}^f} = K_q, \qquad (3)$$

где индекс q относится к реакции в растворе; r^f – стехиометрический коэффициент частицы раствора в реакции без участия минералов.

Из равенства числа уравнений числу неизвестных вытекает соотношение $Z = M$, где Z – число границ зон, M – число различных минералов метасоматической колонки.

Если решение системы существует и положительно определено относительно Y_j^i, X_{im} и выполнено условие P_i (пористость) > 0, то в неограниченном (полуограниченном) пространстве возможно развитие метасоматической зональности с фронтами замещения, по обе стороны которых поддерживаются постоянные значения содержаний компонентов в породе и постоянные (стационарные) концентрации в растворе. Это означает разрастание с течением времени зональной метасоматической колонки определенного неизменного вида, состав и последовательность зон которой характеризуют данный метасоматический процесс. Наши исследования по экспериментальному моделированию метасоматической зональности многократно подтверждают этот теоретический вывод, действительный для всех изученных типов метасоматитов.

Обратимся к уравнениям (1). Так как $k \geqslant m^f$, то для каждой границы существует $k - m^f$ линейных зависимостей между R_k^t. Это позволяет выделить из системы уравнений (1) – (3) подсистему nz уравнений, которая при заданных значениях x^t и P_t определяет концентрации частиц на границах зон метасоматической колонки. Для случая диффузионного метасоматоза с достаточно большим поглощением–выделением вещества на границах зон для решения подсистемы был разработан на основе модифицированного метода Ньютона специальный алгоритм, успешно прошедший апробацию на ЭВМ БЭСМ-6 и NORD 10/50. Многократное решение такой системы может быть положено в основу алгоритма модели развития метасоматической зональности.

Экспериментальное исследование диффузии породообразующих компонентов в поровых растворах

При метасоматических процессах концентрационная диффузия является одним из основных способов транспорта вещества в горных породах [19, 25]. Как показывают расчеты, скорость диффузии через кристаллическую решетку минералов крайне мала и при постмагматических процессах не может обеспечить сколько-нибудь существенный массоперенос на расстояния, превышающие первые сантиметры. Ощутимые масштабы диффузионный транспорт приобретает только в случае диффузии в растворах, заполняющих поры и трещины горных пород. Недостаточность данных по коэффициентам диффузии в растворах при P–T параметрах гидротермального минералообразования потребовала проведения специальных исследований.

Нами методом ячейки с мембраной измерены при $T = 250°C$ и $P = 1$ кбар эффективные коэффициенты диффузии Na, K, Ca, Mg, Fe, Al, Si в водных, преимущественно хлоридных растворах в условиях диффузии через тонкопористые мембраны гранита и "инертной" пористой среды – уплотненного порошка TiO_2. Пересчет полученных значений на диффузию в растворе производили с учетом фактора электропроводности, представляющего отношение удельной электропроводности мембраны, насыщенной раствором электролита, к удельной электропроводности электролита. Использование для этой цели пористости ошибочно, так как она обычно завышает "просветность" мембраны. Полученные результаты изложены в статье [4] и приведены в табл. 5.

Впоследствии была исследована диффузия при комнатных условиях через гранит и проведены измерения в более высокотемпературной области (300–500°C) для хлори-

Таблица 5

Эффективные коэффициенты диффузии солей в поровых растворах мембран в сравнении с диффузией в свободном растворе ($D_i^{эф} = 10^{-4}$ см^2/с)

T, °C	Соль	Поровый раствор мембраны ($\bar{m} \sim 0{,}05\,m$, $P = 1$ кбар)		Свободный раствор при бесконечном разбавлении ($P = P_{нас.пар}$)
		гранит	порошок TiO_2	
25*	KCl	0,15	–	0,199
	NaCl	0,10	–	0,161
	$CaCl_2$	0,07	–	0,134
	$MgCl_2$	0,08	–	0,125
	$FeCl_2$	0,12	–	0,125
250	KCl	0,95	1,80	2,14
	NaCl	1,10	1,60	1,98
	$CaCl_2$	1,00	1,10	1,57
	$MgCl_2$	0,03	1,20	1,49
	$FeCl_2$	0,13	1,30	1,50
	$AlCl_3$	Не обн.	0,92	1,38
	Na_2SiO_3	0,60	0,95	–
300	KCl	–	2,21	2,73
	NaCl	–	2,11	2,58
350	KCl	–	2,50	3,34
	NaCl	–	2,28	3,24
400	KCl	–	3,38	–
	NaCl	–	2,99	–
500	KCl	–	4,65	–
	NaCl	–	3,38	–

* Все значения для 25°C приведены при $P = 1$ атм.

дов K и Na при диффузии через уплотненный порошок TiO_2 (табл. 5). В табл. 5 для сравнения приведены значения коэффициентов диффузии в бесконечно разбавленном свободном растворе, рассчитанные на основании известных данных по электропроводности растворов. Сопоставление показывает, что этим значениям довольно хорошо соответствуют (с учетом более высокой концентрации и давления) наши экспериментальные данные по диффузии через мембрану из порошка TiO_2. Значения эффективных коэффициентов диффузии через гранит заметно более низкие, что объясняется химическим взаимодействием раствора с породой, приводящим к связыванию некоторого количества диффундирующего компонента в твердых фазах. Исследование мембраны после опытов на микрозонде позволило охарактеризовать этот процесс как метасоматический, сопровождающийся в ряде случаев формированием зон замещения с резкими границами.

Если при 25°C взаимодействие выражено не очень сильно, то при повышенных температурах происходит значительное падение $D^{эф}$, особенно резкое для Al, Mg и Fe (см. табл. 5). Например, для алюминия при 250°C нам вообще не удалось обнаружить признаков прохождения его через мембрану: в кислой среде (раствор $AlCl_3$) алюминий почти полностью связывается гранитной мембраной с образованием каолинита, а в щелочной (раствор $NaAlO_2$) – с образованием анальцима.

Сравнение абсолютных значений коэффициентов диффузии породообразующих компонентов между собой (данные по диффузии через TiO_2 и в свободном растворе) показывает, что все они довольно близки и, следовательно, не могут быть причиной

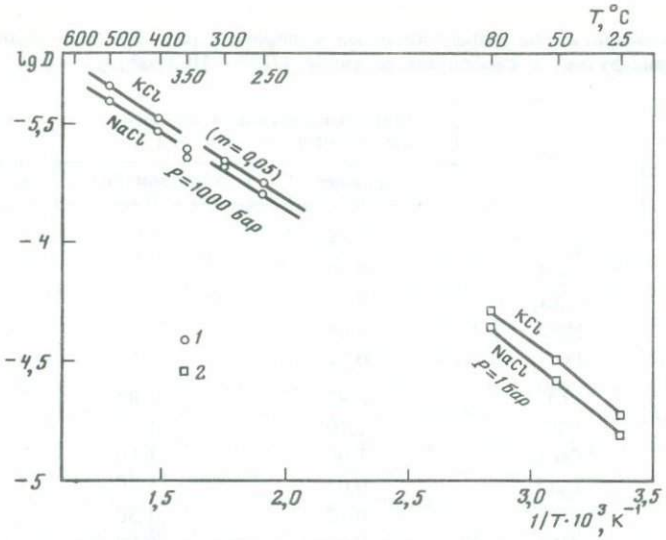


Рис. 10. Зависимость коэффициентов диффузии KCl и NaCl от температуры

1 – наши экспериментальные данные; *2* – справочные данные при атмосферном давлении и температуре 25–80° С

различной геохимической подвижности. Однако диффузионный поток компонентов через сечение горной породы может быть при этом весьма различным из-за разной степени взаимодействия с породой.

На рис. 10 представлена температурная зависимость коэффициентов диффузии в растворе на примере хлоридов K и Na. Она выражена не очень резко и ослабевает по мере повышения температуры. В пределах 150–700°С, охватывающих весь наиболее реальный температурный диапазон гидротермального минералообразования, коэффициенты диффузии породообразующих компонентов изменяются лишь на 0,5 порядка, возрастая с температурой от $1 \cdot 10^{-4}$ до $6 \cdot 10^{-4}$ см^2/с. Можно полагать, что этими значениями характеризуется диффузия компонентов в поровых растворах горных пород при самых различных метасоматических процессах.

Исследование инфильтрационного транспорта

Общепринятое в геологической литературе представление о весьма свободной фильтрации флюидов в земной коре нуждается в обосновании. Действительно, трещины и зоны дробления, по-видимому, достаточно проницаемы для гидротермальных растворов, однако доля их в толще пород невелика. К тому же проницаемость трещин на глубине должна сильно ограничиваться геостатическим давлением, закрывающим в первую очередь широкие и протяженные разрывы сплошности пород.

Тепловое разуплотнение горных пород предложено нами в качестве механизма, способного привести к резкому возрастанию проницаемости породы во всей массе, достаточному для обеспечения геологически значимого фильтрационного потока [15–18]. Как было экспериментально и теоретически показано, тепловое разуплотнение является следствием анизотропного расширения зерен минералов, слагающих породу. Неоднородное расширение поликристаллического агрегата сопровождается возникновением локальных термоупругих напряжений, приводящих к образованию микротрещин, проходящих преимущественно по границам зерен. Суммарная доля микротрещин довольно велика. Благодаря появлению межзерновых промежутков реальное тепловое расширение гранита оказывается, например, почти в 2 раза выше, чем суммарное расширение слагающих гранит минералов. Приуроченность микро-

трещин к границам зерен имеет важное геологическое значение – она обусловливает возникновение соединенной сети поровых каналов, наследующей изначальную связность системы межзерновых границ. Раскрытие межзерновых границ способствует также равномерному доступу раствора к каждому зерну разуплотненной породы. Следствием этого является нередко наблюдающаяся равномерная проработка больших объемов горных пород и равновесность метасоматических парагенезисов.

Проведенные измерения и расчеты показывают, что у плотных пород с проницаемостью около 10^{-5} мД средняя ширина поровых каналов находится в пределах 0,01–0,1 мкм. По мере нагревания и разуплотнения она увеличивается до 0,2–0,4 мкм при 500°С. Это приводит к параллельному, но более резкому возрастанию проницаемости, достигающей у гранитов 10^{-1} мД при 500°С. В результате практически непроницаемые горные породы приобретают способность сравнительно легко пропускать гидротермальные растворы.

Высокой проницаемостью прогретых пород приконтактовой области и экранирующим влиянием холодных пород кровли можно объяснить приуроченность многих месторождений и максимальных метасоматических изменений к эндо- и экзоконтактовым зонам интрузивных тел [16–18]. Возможность количественной оценки позволяет использовать параметр разуплотнения в расчетных динамических моделях гидротермального минерало- и рудообразования [17]. Как показано в работах [2, 16], суммарный прирост порового пространства и функция распределения образующихся микротрещин по ширине могут быть рассчитаны из вероятности парных сочетаний осей эллипсоидов теплового расширения всех минералов породы с учетом их количественных соотношений и разностей между относительным тепловым расширением по главным осям эллипсоида при данной температуре. Был также разработан метод теоретического расчета проницаемости горной породы в зависимости от температуры [2]. Метод основан на применении математической теории перколяции и теории проницаемости серийных моделей. В качестве исходных данных используется расчетная функция распределения микротрещин по ширине. Таким образом, для расчета проницаемости горной породы при данной температуре достаточно знать только количественный минеральный состав породы и тепловое расширение породообразующих минералов по осям эллипсоида (справочные данные).

Модель восходящей фильтрации флюида из кристаллизующегося гранитного очага. Как известно, кислотное выщелачивание проявляется наиболее интенсивно в приконтактовых зонах остывающих гранитоидных интрузий [25]. При этом наряду с циркуляцией постмагматических флюидов вдоль локальных зон тектонических нарушений имеет место их равномерное просачивание сквозь приконтактовые части интрузивных массивов и породы кровли. Суммарная величина этого потока благодаря огромной площади дренирования может превышать объем флюидов, истекающих по тектоническим трещинам и другим разрывным нарушениям, что следует учитывать при различных модельных построениях.

Нами предложена одномерная модель разуплотнения толщи пород над гранитным очагом с одновременной восходящей фильтрацией флюида, отжимающегося от кристаллизующейся магмы под воздействием литостатической нагрузки [17]. Предполагается, что изначально породы кровли (также гранитного состава) непроницаемы, а по мере прогрева в них образуется фронт разуплотнения и совпадающий с ним фронт продвижения флюида. Источником флюида является водонасыщенный гранитный расплав, выделяющий его по мере кристаллизации. Процесс кристаллизации сосредоточен на подвижной границе, давление флюида на фронте магматической кристаллизации определяется нагрузкой вышележащих пород. Начальная температура расплава принята равной 700°С, а температура перекрывающей толщи – 25°С. Значения необходимых констант брались по справочным данным.

Математически задача состоит в решении системы двух дифференциальных уравнений: кондуктивного распространения тепла при наличии подвижной границы кри-

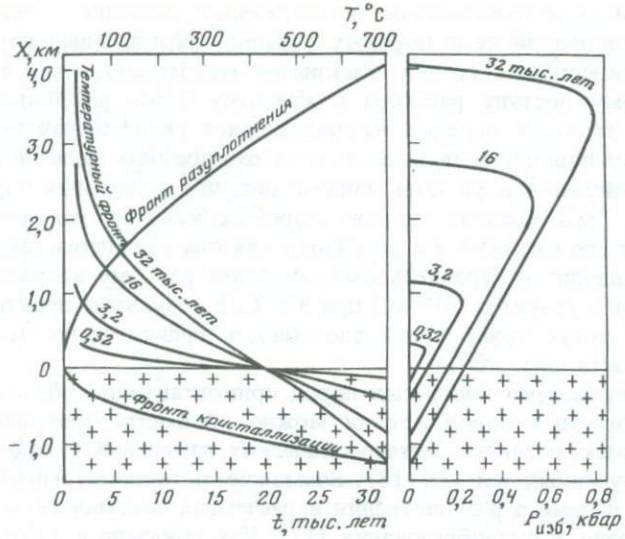


Рис. 11. Динамика температурного разуплотнения пород кровли и развития избыточного порового давления над кристаллизующимся гранитным очагом

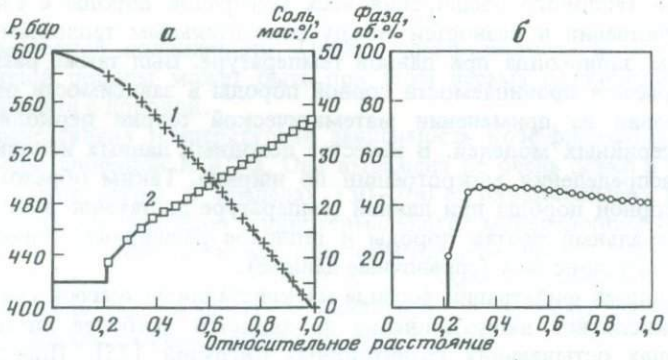


Рис. 12. Фильтрация двухфазного флюида в тонкопористой среде (система H_2O–NaCl, стационарное состояние)

а – распределение давления на протяжении пористой толщи (*1*) и распределение суммарной концентрации соли (в мас.%) во флюиде (*2*); *б* – изменение на протяжении пористой толщи доли порового пространства, занятого более концентрированной фазой (в об.%)

сталлизации (задача Стефана) и обобщенного уравнения фильтрации (закон Дарси), которые можно записать следующим образом:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \gamma \frac{\partial^2 T}{\partial x^2}, \qquad (4)$$

где T – температура; t – время; x – расстояние; γ – коэффициент температуропроводности. Соответственно для фильтрационного потока:

$$\dot{J} = \frac{K}{\eta}\rho \left(\frac{\partial P}{\partial x} + \rho g\right), \qquad (5)$$

где $\dot{J}$ – плотность потока флюида; η – вязкость; K – константа проницаемости; ρ – плотность флюида; P – давление; g – ускорение свободного падения.

По мере прогрева пород кровли происходит их разуплотнение и соответствующее повышение проницаемости. При отсутствии макротрещин и сквозных тектонических

нарушений объем отжимающегося флюида будет лимитироваться емкостью порового пространства, образующегося в результате разуплотнения. Возможность выражения проницаемости как функции температуры позволяет получить численное решение задачи. Результаты расчета представлены на рис. 11. Фронт разуплотнения пород кровли распространится на 2 км от контакта через 10 тыс. лет и на 4 км через 30 тыс. лет, считая с момента внедрения гранитного расплава. За 30 тыс. лет через поверхность контакта просочится 1,6 кг/см^2 флюида, что составит лишь 1/10 количества флюида, содержащегося в кристаллизовавшемся за это время слое гранитной магмы. Это означает, что при отсутствии разломов и связи с поверхностью разуплотнение само по себе не в состоянии полностью обеспечить отток флюида и в остаточном очаге будет происходить его накопление – до 90% объема флюида, выделившегося в процессе кристаллизации. Такой избыток должен привести к сильному возрастанию давления и неизбежным эксплозивным прорывам. Подобный режим кристаллизации можно рассматривать как наиболее "закрытый" вариант, по-видимому, редко реализующийся в природе в крайнем виде.

Интересным моментом предложенной модели является возрастание избыточного порового давления $P_{изб}$ по мере продвижения вверх фронта разуплотнения (см. правую часть рис. 11). В этом случае превышение давления над литостатическим в верхней части фильтрационной колонны обусловлено гидравлической передачей давления из ее нижней части, где давление выше за счет большей литостатической нагрузки. Через 16 тыс. лет значение $P_{изб}$ достигает 0,5 кбар, а через 32 тыс. лет – 0,8 кбар. Такие величины $P_{изб}$ должны приводить к формированию зон повышенной проницаемости в результате гидравлического ослабления пород кровли.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ РАЗДЕЛЕНИЯ ДВУХФАЗНОГО ФЛЮИДА ПРИ ФИЛЬТРАЦИИ В ТОНКОПОРИСТОЙ СРЕДЕ[1]

Многочисленные геологические данные по составу газово-жидких включений указывают на широкое распространение явлений гетерогенизации гидротермальных флюидов. Для некоторых простых систем (например, $NaCl–H_2O$) имеются надежные экспериментальные данные по $P–T$ параметрам гетерогенизации и составам равновесных фаз [5, 60].

Как будет вести себя двухфазный флюид в восходящем фильтрационном потоке через тонкопористую среду горной породы? Будет ли при этом фаза с меньшей концентрацией соли уходить вперед, а более плотная и концентрированная отставать или обе фазы будут фильтроваться совместно? Ответы на эти вопросы имеют принципиальное значение для теории метасоматических процессов.

На примере системы $NaCl–H_2O$, гетерогенизирующейся при снижении давления, описано стационарное изотермическое разделение флюида при фильтрации через одномерную пористую среду конечного размера. На ЭВМ NORD 10/50 разработана программа, позволяющая рассчитывать стационарное распределение концентраций в поровом пространстве фильтра.

Рассмотрена фильтрация 1m раствора NaCl при $T = 500°C$ в условиях падения давления на протяжении фильтра от $P_1 = 600$ бар до $P_2 = 400$ бар (рис. 12). В расчете использовались данные С. Соурираяна и Дж. Кеннеди [60] по равновесным составам фаз и данные М.А. Урусовой [30] по зависимости плотности раствора от концентрации NaCl. Учитывалось также различие вязкости сосуществующих фаз.

Решение задачи на ЭВМ показывает, что при протяженности фильтра (пористой толщи) 100 м и проницаемости 10^{-1} мД установление стационарного состояния достигается за 2,1 года. Для сравнения укажем, что при этих же условиях распространение фронта инфильтрационного метасоматоза на 100 м потребует около 1000 лет [16].

---

[1] Исследования выполнены совместно с М.Ю. Коротаевым (МГУ им. М.В. Ломоносова).

В стационарном состоянии доля порового пространства, занятого более плотной фазой (с высокой концентрацией NaCl), оказывается примерно постоянной на всем протяжении пористой среды за исключением начального участка, где гетерогенизация еще не наступила из-за более высокого давления (см. рис. 12, *б*). При этом наблюдается равномерный рост засоленности от тыловой части фильтра к фронтальной (см. рис. 12, *а*, кривая *2*), связанный с увеличением концентрации соли в более плотной фазе по мере падения давления в соответствии с закономерностями изменения составов сосуществующих фаз в системе $NaCl–H_2O$ [60].

Таким образом, хотя в стационарном состоянии не происходит заметного накопления в передовой или тыловой части пористой среды какой-либо из совместно фильтрующихся фаз, в целом обнаруживается задержка пористой средой солевой компоненты в процессе гетерофазной фильтрации. Полученная количественная характеристика стационарного состояния позволяет предлагать для нестационарного состояния наличие передового фронта, обедненного солевой нагрузкой.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Балашов В.Н.* О математическом описании одной модели метасоматической зональности с многокомпонентными минералами// Докл. АН СССР. 1985. 280, № 3. С. 746–751.
2. *Балашов В.Н., Зарайский Г.П.* Экспериментальное и теоретическое исследование процесса разуплотнения горных пород при нагревании // Очерки физико-химической петрологии. М.: Наука, 1982. Вып. 10. С. 69–109.
3. *Балашов В.Н., Зарайский Г.П.* Расчет равновесных и динамических характеристик диффузионной метасоматической зональности по данным экспериментального моделирования // Кинетика и динамика геохимических процессов. Киев: Наук. думка, 1983. С. 96–97.
4. *Балашов В.Н., Зарайский Г.П., Тихомирова В.И., Постнова Л.Е.* Экспериментальное исследование диффузии породообразующих компонентов в поровых растворах при T = 250°С и P = = 100 МПа // Геохимия. 1983. № 1. С. 30–42.
5. *Валяшко В.М., Кравчук К.Г., Коротаев М.Ю.* Фазовые состояния бинарных водных растворов неорганических веществ при высоких температурах и давлениях // Обзоры по теплофизическим свойствам веществ. М.: Ин-т высоких температур АН СССР, 1984. № 5. С. 57–126.
6. *Воскресенская И.Е., Барсукова Н.А.* Синтез и свойства некоторых железистых и безжелезистых турмалинов // Гидротермальный синтез кристаллов. М.: Наука, 1968. С. 175–192.
7. *Демин Ю.И., Дмитриев В.И., Жариков В.А.* Математическая модель диффузионного метасоматоза с взаимодействием зон // Проблемы физико-химической петрологии. М.: Наука, 1979. Т. 2. С. 97–118.
8. *Жариков В.А.* Физико-химические исследования околорудного метасоматизма // Геохимия. 1982. № 12. С. 1754–1787.
9. *Жариков В.А., Зарайский Г.П.* Экспериментальные исследования метасоматизма: состояние, перспективы // Геология руд. месторождений. 1973. 15, № 4. С. 3–18.
10. *Жариков В.А., Иванов И.П., Зарайский Г.П.* Экспериментальные исследования физико-химических условий метасоматизма // 27-й Междунар. геол. конгр. Петрология: Доклады. М.: Наука, 1984. Т. 9. С. 68–84.
11. *Жариков В.А., Иванов И.П., Фонарев В.И.* Фазовые равновесия в системе $K_2O–Al_2O_3–SiO_2–H_2O$. М.: Наука, 1979. 160 с.
12. *Закиров И.В. P–V–T* соотношения в системе $H_2O–CO_2$ при 300 и 400°С до 1000 бар // Геохимия. 1984. № 6. С. 805–811.
13. *Зарайский Г.П.* Экспериментальное моделирование диффузионной зональности при щелочном метасоматозе // Докл. АН СССР. 1969. 184, № 6. С. 1409–1412.
14. *Зарайский Г.П.* О дифференциальной подвижности компонентов при экспериментальном диффузионном метасоматозе // Проблемы физико-химической петрологии. М.: Наука, 1979. 2. С. 118–145.
15. *Зарайский Г.П., Балашов В.Н.* О разуплотнении горных пород при нагревании//Докл. АН СССР. 1978. 240, № 4. С. 926–929.
16. *Зарайский Г.П., Балашов В.Н.* Тепловое разуплотнение горных пород как фактор формирования гидротермальных месторождений // Геология руд. месторождений. 1981. 23, № 6. С. 19–35.
17. *Зарайский Г.П., Балашов В.Н.* Тепловое разуплотнение горных пород и его роль в формировании гидротермальных рудных систем // VI симпоз. Междунар. ассоциации по генезису рудных месторождений. Тбилиси, 1982. С. 280–281.
18. *Зарайский Г.П., Балашов В.Н.* Горные породы как среда транспорта гидротермальных растворов // Геол. журн. 1983. № 2. С. 29–38.

19. *Зарайский Г.П., Балашов В.Н.* Механизмы транспорта гидротермальных растворов // Геол. журн. 1983. № 2. С. 38–49.
20. *Зарайский Г.П., Зырянов В.Н.* Экспериментальное исследование щелочного метасоматоза гранитов // Фазовые равновесия и процессы минералообразования. М.: Наука, 1973. С. 119–156.
21. *Зарайский Г.П., Шаповалов Ю.Б.* Экспериментальное изучение влияния отношения KCl/HCl в растворе на типы метасоматитов стадии кислотного выщелачивания гранитов // Очерки физико-химической петрологии. М.: Наука, 1977. Вып. 6. С. 65–78.
22. *Зарайский Г.П., Жариков В.А., Стояновская Ф.М.* Экспериментальное моделирование биметасоматической скарновой зональности // I Междунар. геохим. конгр.: Доклады. М.: Изд-во ВИНИТИ, 1972. Т. 3, кн. 1. С. 38–56.
23. *Зарайский Г.П., Рядчикова Е.В., Шаповалов Ю.Б.* Экспериментальное моделирование натриевого метасоматоза гранодиорита // Очерки физико-химической петрологии. М.: Наука, 1984. Вып. 12. С. 84–118.
24. *Зарайский Г.П., Шаповалов Ю.Б., Беляевская О.Н.* Экспериментальное исследование кислотного метасоматоза. М.: Наука, 1981. 220 с.
25. *Коржинский Д.С.* Очерк метасоматических процессов // Основные проблемы в учении о магматогенных рудных месторождениях. М.: Изд-во АН СССР, 1955. С. 335–456.
26. *Коржинский Д.С.* Теория метасоматической зональности. М.: Наука, 1969. 112 с.
27. *Мусаев А.М., Хамрабаев И.Х.* Результаты экспериментального моделирования процесса турмалинизации гранитоидных пород // Проблемы метасоматизма. Л.: ВСЕГЕИ, 1969. С. 390–394.
28. *Наумов Г.Б., Рыженко Б.Н., Ходаковский И.Л.* Справочник термодинамических величин. М.: Атомиздат, 1971. 240 с.
29. *Покровский В.А.* Экспериментальное исследование равновесия 1,5 *Аб* + 0,5 KCl + HCl = 0,5 *Мс* + + 3 *Кв* + 1,5 NaCl при 300–500°С и давлении 1 кбар // Докл. АН СССР. 1982. **262**, № 2. С. 438–441.
30. *Урусова М.А.* Объемные свойства водных растворов хлорида натрия при повышенных температурах и давлениях // Журн. неорг. химии. 1975. **20**, № 11. С. 3103–3110.
31. *Шаповалов Ю.Б., Зарайский Г.П.* Экспериментальное исследование диффузионной метасоматической зональности при кислотном выщелачивании гранитов // Метасоматизм и рудообразование. М.: Наука, 1974. С. 314–329.
32. *Шаповалов Ю.Б., Зарайский Г.П.* Экспериментальное моделирование средне-низкотемпературных метасоматитов кислотного выщелачивания гранитоидных пород//Метасоматизм и рудообразование. М.: Наука, 1978. С. 129–138.
33. *Шмулович К.И., Шмонов В.М.* Таблицы термодинамических свойств газов и жидкостей. М.: Изд-во стандартов, 1978. Вып. 3: Двуокись углерода 168 с.
34. *Шмулович К.И., Шмонов В.М., Мазур В.А., Калиничев А.Г.* Соотношения P–*V*–T и активность–концентрация в системе H_2O–CO_2 (гомогенные растворы) // Геохимия. 1980. № 12. С. 1807–1824.
35. *Barton M.D.* The thermodynamic properties of topaz solid solutions and some petrologic applications // Amer. Miner. 1982. **67**. P. 956–974.
36. *Barton M.D., Haselton H.T., Hemingway B.S.* et al. The thermodynamic properties of fluor-topaz // Ibid. P. 350–355.
37. *Burnham C.W., Holloway J.R., Davis N.F.* The specific volume of water in the range 1000 to 8900 bars and 20 to 900°C // Amer. J. Sci. A. 1969. **267**, N 3. P. 70–95.
38. *Burt D.M.* Acidity-salinity diagrams-application to greisen and porphyry deposits // Econ. Geol. 1981. **76**. P. 832–843.
39. *Frantz J.D., Mao H.K.* Bimetasomatism resulting from intergranular diffusion. I: A theoretical model for monomineralic reaction zone sequences // Amer. J. Sci. 1976. **276**, N 6. P. 817–840.
40. *Frantz J.D., Mao H.K.* Bimetasomatism resulting from intergranular diffusion II: Prediction of multimineralic zone sequences // Ibid. 1979. **279**, N 3. P. 302–323.
41. *French B.M.* Stability relations of siderite ($FeCO_3$) in the system Fe–C–O // Ibid. 1971. **271**, N 1. P. 37–78.
42. *Frondel C., Collette R.L.* Synthesis of turmaline by reaction of mineral grains with NaCl–H_3BO_3 solutions and its implications on rock metamorphism // Amer. Miner. 1957. **42**, N 11/12. P. 754–758.
43. *Goldsmith J.R., Graf D.L., Whitters J., Northrop D.A.* Studies in the system $CaCO_3$ – $MgCO_3$ – $FeCO_3$ // J. Geol. 1962. **70**, N 6. P. 659–668.
44. *Helgeson H.C., Kirkham D.H., Flowers G.C.* Theoretical prediction of the thermodynamic behaviour of aqueous electrolites at high pressures and temperatures. IV: Calculation of activity coefficients, osmotic coefficients, and apparent molal and standart and relative partial molal properties to 600°C and 5 kb // Amer. J. Sci. 1981. **281**, N 10. P. 1249–1516.
45. *Helgeson H.C., Delany J.M., Nesbitt H.W., Bird D.K.* Summary and critique of the thermodynamic properties of rock-forming minerals // Ibid. 1978. **278**. P. 1–229.
46. *Hemley J.J.* Some mineral equilibria in the system K_2O–Al_2O_3 – SiO_2 – H_2O // Ibid. 1959. **257**, N 4. P. 241–270.

47. *Hemley J.J., Meyer C., Richter D.H.* Some alteration reactions in the system $Na_2O-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$ // US. Geol. Surv. Prof. Pap. D. 1961. **424.** P. 338–340.
48. *Johannes W.* Siderit-magnesit-mischkristallbildung im system $Mg^{2+}-Fe^{2+}-CO_3^{2-}-Cl_2^{2-}-H_2O$ // Contribs. Mineral. and Petrol. 1969. **21.** P. 311–318.
49. *Johannes W., Metz P.* Experimentalle bestimmung von gleichgewichtsberichungen im system $MgO-CO_2-H_2O$ // Neues Jb. Mineral. Monatsh. 1968. 1/2. S. 15–26.
50. *Robie R.A., Hemingway B.S., Fisher I.R.* Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298,15 K and 1 Bar (10^5 Pascals) pressure and at higher temperatures. Wash.: US. Goverment Print. Office, 1978. 456 p.
51. *Rosenberg P.E.* Subsolidus relations in the system $CaCO_3-FeCO_3$ // Amer. J. Sci. 1963. **261,** N 7. P. 683–689.
52. *Rosenberg P.E.* Synthetic solid solutions in the system $MgCO_3-FeCO_3$ and $MnCO_3-FeCO_3$ // Amer. Miner. 1963. **48,** N 11/12. P. 1396–1400.
53. *Rosenberg P.E.* Subsolidus relations in the system $CaCO_3-MgCO_3-FeCO_3$ between 350 and 550°C // Ibid. 1967. **52,** N 5/6. P. 787–796.
54. *Rosenberg P.E.* Compositional variations in synthetic topaz // Ibid. 1972. **57,** N 1/2. P. 168–187.
55. *Rosenberg P.E.* Fluorine-hydroxyl exchange in topaz (abstr.). // Trans. Amer. Geophys. Union EOS. 1978. **59,** N 12. P. 1218.
56. *Rosenberg P.E., Foit F.F., Jr.* Synthesis and characterization of alkali – free tourmaline// Amer. Miner. 1979. **64,** N 1/2. P. 180–186.
57. *Rosenberg P.E., Burt D.M., Holland H.D.* Calcite–dolomite–magnesite stability relations in solutions: the effect of ionic strength // Geochim. et cosmochim. acta. 1967. **31,** N 3. P. 391–396.
58. *Schloemer H.* Hydrothermal entdolomitisierung // Fortschr. Miner. 1954. **32.** S. 64–67.
59. *Smith F.G.* Transport and deposition of the non-sulfide vein minerals. IV: Tourmaline // Econ. Geol. 1949. **44,** N 3. P. 186–192.
60. *Sourirajan S., Kennedy G.C.* The system $H_2O-NaCl$ at elevated temperatures and pressures // Amer. J. Sci. 1962. **260,** N 2. P. 115–141.
61. *Taylor A.M., Terrell B.C.* Synthetic tourmalines countaining elements of first transition series // J. Gryst. Grouth. 1967. **1.** P. 238–244.
62. *Walter L.S., Wyllie P.J., Tuttle O.F.* The system $MgO-CO_2-H_2O$ at high pressures and high temperatures // J. Petrol. 1962. **3.** P. 49–64.
63. *Weidner J.R.* Equilibria in the system Fe–C–O. Pt. 1: Siderite–magnesite–carbon–vapor equilibrium from 500 to 10000 bars // Amer. J. Sci. 1972. **272,** N 10. P. 735–751.

УДК 549.07 + 550.89 + 552.11

В.М. Шмонов, А.М. Аксюк, Ю.В. Алехин, А.Г. Вакуленко, В.М. Витовтова, Т.Н. Жуковская, Л.И. Иванова, М.А. Коржинский, Л.З. Лакштанов, Л.И. Ходоревская, К.И. Шмулович

ГИДРОТЕРМАЛЬНЫЕ РАСТВОРЫ И СКАРНООБРАЗОВАНИЕ

Скарнообразование, как и другие метасоматические процессы, определяется свойствами минеральной среды и активного агента – гидротермального флюида. Для решения генетических задач целесообразно рассматривать эволюцию гидротермального раствора во взаимосвязи с его источником. Этим и объясняется разнообразие экспериментальных методов, которые мы использовали для исследования столь важного с точки зрения и теоретической петрологии, и практической геологии вопроса об условиях и закономерностях развития процесса скарнообразования.

В наших исследованиях основное внимание уделено: а) определению термодинамических свойств и фазовых равновесий флюида; б) исследованию среды транспорта и динамики гидротермальных растворов; в) экспериментальным исследованиям физико-химических условий образования известковых и магнезиальных скарнов.

Следует обратить внимание на прецизионные измерения растворимости NaCl в водяном паре, выполненные Ю.В. Алехиным и А.Г. Вакуленко радиохимическим методом. Как это ни странно, столь фундаментальная система изучена совершенно недостаточно.

Транспортные свойства среды при фильтрации гидротермальных растворов впервые исследованы в широком диапазоне температур (до 600°С) при высоком (до 200 МПа)

давлении. Использование оригинальной аппаратуры привело к обнаружению несколько неожиданного эффекта – закрытия связанной системы пор при высоких параметрах (В.М. Шмонов, В.М. Витовтова). Это ставит ряд новых проблем, поскольку необходимо более детально разобраться в механизме, обеспечивающем массоперенос, следы которого в виде метасоматической зональности либо изменения концентрации породо- и рудообразующих элементов уверенно устанавливаются для многих геологических объектов.

Измерения концентраций хлоридов в равновесии со скарновыми ассоциациями при фиксированной летучести HCl выполнены М.А. Коржинским. Экспериментальные исследования граничных реакций, характеризующих процессы замещения магнезиальных скарнов известковыми, провели Л.И. Ходоревская, М.А. Коржинский, А.М. Аксюк. Полученные результаты позволяют количественно оценить концентрационные соотношения хлоридов кальция и магния в этом процессе. Прямыми модельными опытами исследовано формирование скарновой зональности при фильтрации раствора через составной керн гранитного и карбонатного материала в диапазоне температур 450–600°С при давлении 50 МПа.

Авторы благодарят сотрудников лаборатории механиков А.К. Зарубина, Н.И. Кузнецова, А.К. Широкова и лаборантов С.С. Дацко, Н.Н. Костину и И.М. Кулакову за большую помощь в выполнении исследовательских работ.

ТЕРМОДИНАМИКА И ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ ВО ФЛЮИДНОЙ ФАЗЕ

Модель флюида, отделяющегося от кристаллизующегося гипабиссального интрузива, может быть представлена в простейшем случае псевдотройной системой H_2O–неполярный газ (CO_2, CO, H_2, N_2, Ar) – электролит (MeCl, $MeCl_2$).

Сложные системы такого типа лишь начинают изучаться. В последние годы получены данные по фазовым равновесиям в системе H_2O–CO_2–NaCl [42], позволяющие оценить границы существования гомогенных растворов до 500–600°С. Кроме того, исследованиями нашей лаборатории установлены особенности термодинамического поведения неполярного газа в системах с электролитом и зависимость активности воды в системе H_2O–NaCl от давления [34, 50]. При давлениях, соответствующих становлению и дистилляции гипабиссальных кислых интрузий, с которыми обычно связано продуктивное скарнообразование, наблюдается заметный эффект надкритического высаливания. В гомогенных растворах активность неполярного газа в присутствии электролита существенно выше, чем в чистой смеси газ–вода. Активность воды сложным образом зависит от давления, температуры и состава флюида: неполярный газ повышает активность воды; повышение давления также увеличивает a_{H_2O}. Рост температуры в надкритическом диапазоне слабо сказывается на этой величине, поскольку понижение a_{H_2O} вследствие общего стремления флюида к идеальности с возрастанием температуры частично или полностью компенсируется повышением растворимости компонентов силикатных и карбонатных минеральных ассоциаций.

В системах с электролитом из-за зависимости степени диссоциации от P–T параметров (плотности) активность воды повышается с ростом T (уменьшением плотности) и понижается с ростом давления. При 100 МПа и 600–700°С $a_{H_2O} > X_{H_2O}$, при 200 МПа $a_{H_2O} \approx X_{H_2O}$, при 400 МПа $a_{H_2O} < X_{H_2O}$.

Результатом надкритического высаливания является ограниченная растворимость неполярного газа в высокотемпературных водно-солевых растворах. На рис. 1 представлена изобарическая диаграмма (P = 50 МПа) фазовых равновесий в системе H_2O–CO_2–NaCl. Высокотемпературный распад в краевой системе H_2O–NaCl [51] крайне ограничивает области существования гомогенных смесей. Повышение давления несколько увеличивает растворимость неполярного газа в водно-солевом растворе, однако и при 100 МПа большую часть концентрационного треугольника H_2O–CO_2–NaCl занимает область гетерофазности. На рис. 1 видно, что топологической границей

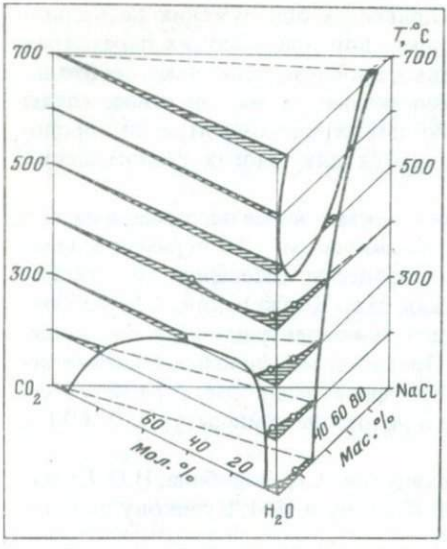


Рис. 1

Рис. 1. Фазовые равновесия в системе H_2O–CO_2–NaCl при 50 МПа. Точки – экспериментальные данные [42] и [52] по сечениям с 7 и 20 мас.% NaCl по отношению к воде. Заштрихованные поля – область гомогенности

Рис. 2. Схема измерительной ячейки

1 – шприц; *2* – малая игла; *3* – игла; *4, 13* – нажимные гайки; *5* – штуцер; *6* – корпус ячейки; *7* – сферическое уплотнение; *8* – чечевичное уплотнение; *9* – корпус нижнего ввода; *10* – сильфон; *11* – обтюратор; *12* – конусное уплотнение; *14* – капилляр

Рис. 3. Схема установки

1 – сцинтилляционный датчик; *2* – термостат; *3* – измерительная ячейка; *4* – платиновый термометр сопротивления; *5* – термопары; *6* – вентилятор; *7* – сердечник; *8* – катушка индуктивности; *9* – миллиамперметр; *10* – водяной пресс; *11* – вентиль; *12* – манометры; *13* – комплекс радиометрической аппаратуры; *14* – стальной корпус; *15* – нагреватель; *16* – теплоизоляция

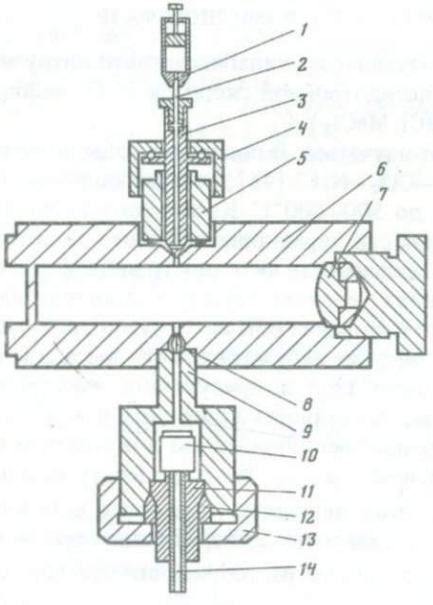


Рис. 2

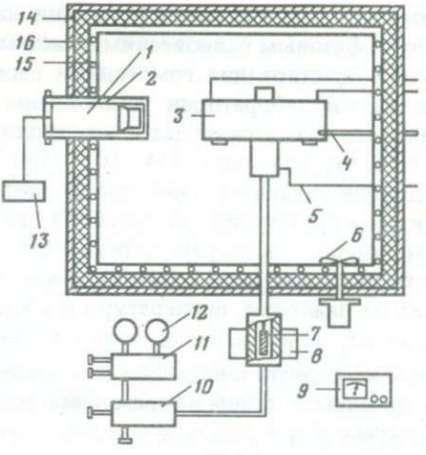


Рис. 3

гомогенности флюида в тройной системе H_2O–CO_2–NaCl является высокотемпературный распад в краевой системе H_2O–NaCl, поэтому фазовые равновесия в краевой системе представляют особый интерес. Имеющиеся данные [25, 51] не согласуются в пределах погрешности измерений, поэтому были предприняты специальные измерения равновесной растворимости NaCl в водяном паре.

Определение растворимости соли в водяном паре выполнено с использованием метода радиоактивных индикаторов в установке, разработанной нами [7]. Конструкция установки позволяла определять растворимость при заданных гидротермальных параметрах (до 500°С и 100 МПа) непосредственно в процессе опыта без отбора проб. Основной частью установки является титановая ячейка (рис. 2), имеющая с одной стороны утолщенное "окно", чтобы ослабить поглощение регистрируемых γ-квантов, с

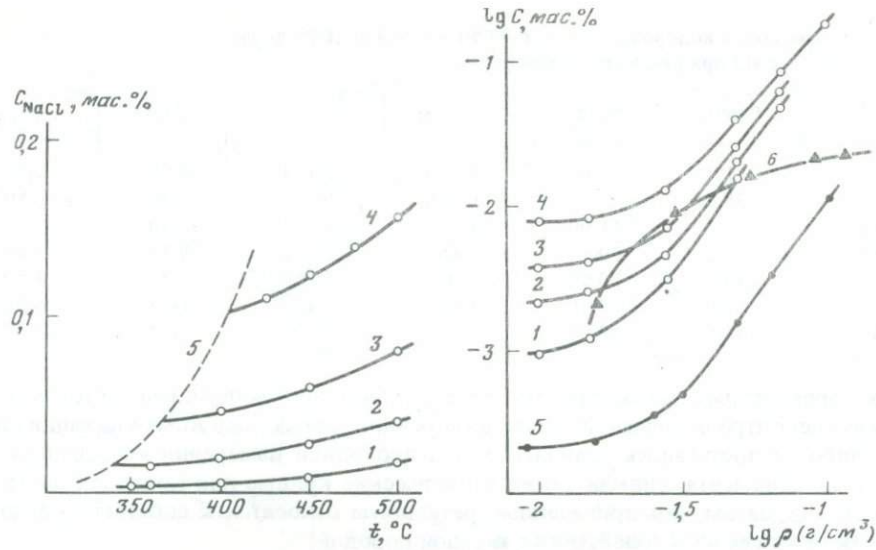


Рис. 4. Изохоры растворимости NaCl в водяном паре
Плотность: *1* – 27; *2* – 48,3; *3* – 66,8; *4* – 88,8 кг/м³; *5* – критическая кривая

Рис. 5. Изотермы растворимости NaCl в водяном паре
Температура, °С: *1* – 350, *2* – 400, *3* – 450, *4* – 500, *5* – 500, *6* – 500 (*1–4* – наши данные, *5* – данные [51], *6* – данные [25])

другой – сферическое уплотнение для доступа при подготовке к новой серии опытов. Верхний ввод, состоящий из иглы, притертой со штуцером, служит для удаления воздуха из установки и заполнения водой. В нижнем вводе находится основная масса радиоактивного вещества, защищенная стальным экраном, и металлический сильфонный разделитель, предназначенный для передачи давления в линию манометрии, а также для перемешивания. Измерительные устройства и общая схема установки показаны на рис. 3. Постоянство положения сильфона достигается с помощью магнита и индикаторного прибора, вынесенных в холодную зону. Давление в системе уравновешивается водяным прессом и измеряется образцовыми манометрами класса 0,16–0,25 с диапазонами измерений 0–25 и 0–600 МПа. Постоянство и безградиентность температурного поля достигаются с помощью воздушного термостата, поддерживаются системой ВРТ и регистрируются платиновым термометром сопротивления. Температурные градиенты в пределах рабочей зоны, измеряемые термопарами, не превышают 1°С. Интенсивность излучения измеряется сцинтилляционным датчиком, помещенным в водяной термостат со свинцовым экраном и соединенным с комплексом радиометрической аппаратуры. Чувствительность измерений для NaCl не хуже 10^{-6} г, относительная ошибка измерения растворимости ±3%.

Экспериментальные данные по растворимости хлористого натрия в области равновесия газ–твердое тело в интервале температур 300–500°С и давлений 3–33 МПа представлены в виде изохор на рис. 4. Для сравнения полученных результатов с литературными данными на рис. 5 показаны изотермы растворимости в логарифмических координатах. Форма наших изотерм совпадает с формой кривых О.И. Мартыновой [25] и значительно отличается от вида кривых, построенных по данным С. Сурираяна и Дж. Кеннеди [51], в соответствии с которыми изобарическая растворимость резко возрастает при увеличении температуры, что с термодинамической точки зрения означает нереально быстрое изменение энтальпии реакции гидратации хлористого натрия при температуре выше 600°С. Абсолютные величины растворимости, полученные нами, превышают данные других авторов почти на порядок. По-видимому, в предыдущих

Таблица 1

Концентрация ионов водорода в жидкой (ЖФ) и газовой (ГФ) фазах системы H_2O–NaCl при различных параметрах

$T°$, С	P, МПа	$m_{ЖФ}$	$\rho_{ЖФ}$, г/см³	$\rho_{ГФ}$, г/см³	$pH_{ЖФ}$	$pH_{ГФ}$
393	21,7	5,70	0,859	0,124	8,00	5,90
438	35,5	5,70	0,806	0,227	8,66	5,50
473	35,0	14,00	1,0	0,167	8,90	5,20
489	45,0	8,81	0,86	0,231	8,89	5,30
525	40,0	20,90	1,09	0,158	9,37	4,70
595	50,0	23,60	1,08	0,17	10,5	4,50
648	48,0	38,05	1,2	0,137	10,9	3,80

работах, проведенных методами отбора проб либо динамическими методами, были возможны неконтролируемые потери растворенного вещества в коммуникациях пробоотбора либо не достигалось равновесие. Мы проводили измерения непосредственно в процессе эксперимента, снимая также кинетические кривые для контроля достижения равновесия. Отметим, что приведенные результаты относятся к собственно флюидной системе без учета ее взаимодействия с твердой породой.

Совмещение фазовой диаграммы системы H_2O–CO_2–NaCl с диаграммой, характеризующей соотношение летучих в гранитоидном расплаве и равновесном с ним флюиде, позволяет оценить режим компонентов при магматической дистилляции, выступающей как "источник" скарнообразующего раствора. На рис. 6 представлена диаграмма такого типа. Важным следствием фазовых соотношений во флюидной фазе является гетерогенность флюида на магматической стадии. На ранних стадиях дистилляции гранитоида с кларковым содержанием электролита и CO_2 флюид обогащен солью и углекислотой, распределяющимися между двумя фазами – G и L_2. Эти фазы содержат до 70 мол.% CO_2 (G) и 60 мол.% NaCl (L_2). Ранее вывод о возможности гетерофазности флюида магматической стадии был сделан И.Д. Рябчиковым [31] на основе анализа системы H_2O–NaCl, надкритическое высаливание CO_2 значительно расширяет поле параметров двухфазного флюида.

Две сосуществующие флюидные фазы резко различаются по теплофизическим свойствам (плотность, вязкость, коэффициенты сжимаемости, термического расширения) и по составу. Важнейшим следствием гетерогенности является интенсивная кислотно-основная дифференциация, связанная с распределением продуктов гидролиза между сосуществующими фазами. Экспериментально получена разница в закалочных pH двух сосуществующих при 700°С и 70 МПа фаз системы H_2O–CO_2–NaCl в 6,5 ед., причем pH щелочной фазы буферируется CO_2 в газе, т.е. это оценка минимальной дифференциации. Более детально исследован высокотемпературный гидролиз в двухфазной области системы H_2O–NaCl. Опыты проведены в автоклавах, футерованных золотом. При закалке фазы разделялись; солевой раствор и конденсат газовой фазы анализировали на pH-метре. Результаты представлены в табл. 1. Пересчет этих данных на равные количества конденсата и жидкости показан на рис. 7 в виде зависимости закалочного pH от температуры. Максимальный эффект распределения продуктов гидролиза наблюдается при наивысших достигнутых температурах (650°С) и составляет 7 ед. pH, что в общем согласуется с более качественными результатами по системе H_2O–CO_2–NaCl. Следует отметить, что график на рис. 7 составлен для разных давлений, но с сохранением приблизительно постоянного соотношения плотностей $\rho_L/\rho_G \approx 6$ (от 5 до 7). В соответствии с моделью М.А. Стыриковича (по [25]) коэффициент распределения электролита между жидкостью и паром является линейной функцией соотношения плотностей.

Из температурной зависимости состава флюида, изобарически отделяющегося от кристаллизующегося гранитоида (см. рис. 6), следует, что по мере остывания интрузии

Таблица 1

Концентрация ионов водорода в жидкой (ЖФ) и газовой (ГФ) фазах системы H_2O–NaCl при различных параметрах

$T°$, С	P, МПа	$m_{ЖФ}$	$\rho_{ЖФ}$, г/см³	$\rho_{ГФ}$, г/см³	$pH_{ЖФ}$	$pH_{ГФ}$
393	21,7	5,70	0,859	0,124	8,00	5,90
438	35,5	5,70	0,806	0,227	8,66	5,50
473	35,0	14,00	1,0	0,167	8,90	5,20
489	45,0	8,81	0,86	0,231	8,89	5,30
525	40,0	20,90	1,09	0,158	9,37	4,70
595	50,0	23,60	1,08	0,17	10,5	4,50
648	48,0	38,05	1,2	0,137	10,9	3,80

работах, проведенных методами отбора проб либо динамическими методами, были возможны неконтролируемые потери растворенного вещества в коммуникациях пробоотбора либо не достигалось равновесие. Мы проводили измерения непосредственно в процессе эксперимента, снимая также кинетические кривые для контроля достижения равновесия. Отметим, что приведенные результаты относятся к собственно флюидной системе без учета ее взаимодействия с твердой породой.

Совмещение фазовой диаграммы системы H_2O–CO_2–NaCl с диаграммой, характеризующей соотношение летучих в гранитоидном расплаве и равновесном с ним флюиде, позволяет оценить режим компонентов при магматической дистилляции, выступающей как "источник" скарнообразующего раствора. На рис. 6 представлена диаграмма такого типа. Важным следствием фазовых соотношений во флюидной фазе является гетерогенность флюида на магматической стадии. На ранних стадиях дистилляции гранитоида с кларковым содержанием электролита и CO_2 флюид обогащен солью и углекислотой, распределяющимися между двумя фазами – G и L_2. Эти фазы содержат до 70 мол.% CO_2 (G) и 60 мол.% NaCl (L_2). Ранее вывод о возможности гетерофазности флюида магматической стадии был сделан И.Д. Рябчиковым [31] на основе анализа системы H_2O–NaCl, надкритическое высаливание CO_2 значительно расширяет поле параметров двухфазного флюида.

Две сосуществующие флюидные фазы резко различаются по теплофизическим свойствам (плотность, вязкость, коэффициенты сжимаемости, термического расширения) и по составу. Важнейшим следствием гетерогенности является интенсивная кислотно-основная дифференциация, связанная с распределением продуктов гидролиза между сосуществующими фазами. Экспериментально получена разница в закалочных pH двух сосуществующих при 700°С и 70 МПа фаз системы H_2O–CO_2–NaCl в 6,5 ед., причем pH щелочной фазы буферируется CO_2 в газе, т.е. это оценка минимальной дифференциации. Более детально исследован высокотемпературный гидролиз в двухфазной области системы H_2O–NaCl. Опыты проведены в автоклавах, футерованных золотом. При закалке фазы разделялись; солевой раствор и конденсат газовой фазы анализировали на pH-метре. Результаты представлены в табл. 1. Пересчет этих данных на равные количества конденсата и жидкости показан на рис. 7 в виде зависимости закалочного pH от температуры. Максимальный эффект распределения продуктов гидролиза наблюдается при наивысших достигнутых температурах (650°С) и составляет 7 ед. pH, что в общем согласуется с более качественными результатами по системе H_2O–CO_2–NaCl. Следует отметить, что график на рис. 7 составлен для разных давлений, но с сохранением приблизительно постоянного соотношения плотностей $\rho_L/\rho_G \approx 6$ (от 5 до 7). В соответствии с моделью М.А. Стыриковича (по [25]) коэффициент распределения электролита между жидкостью и паром является линейной функцией соотношения плотностей.

Из температурной зависимости состава флюида, изобарически отделяющегося от кристаллизующегося гранитоида (см. рис. 6), следует, что по мере остывания интрузии

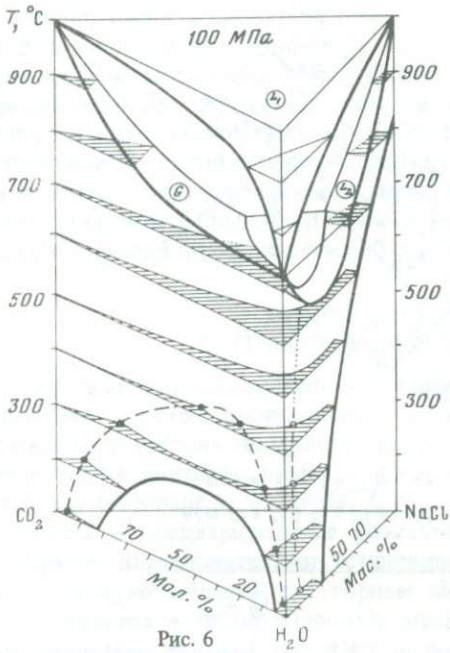


Рис. 6

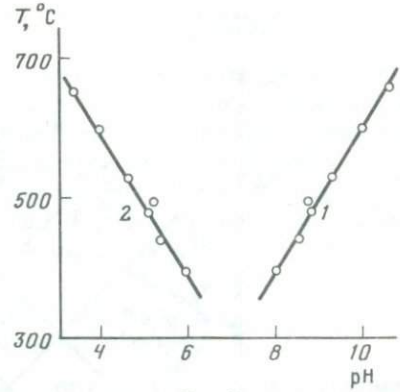


Рис. 7

Рис. 6. Псевдотройная система H_2O–CO_2–NaCl + (гранитный расплав) при 100 МПА

L_1 – поверхность насыщения расплава летучими; L_2 – водно-солевая флюидная фаза; G – углекисловодная фаза; точки – по [42]

Рис. 7. Зависимость концентрации ионов водорода в жидкой (*1*) и газовой (*2*) фазах системы H_2O–NaCl от температуры

дистиллят обогащается водой, концентрация CO_2 и NaCl в нем уменьшается. Совместное решение уравнений фазового равновесия и задачи Стефана для пластовой интрузии мощностью 2 км на глубине 5 км дает почти линейную функцию состава флюида $CO_2/(CO_2 + H_2O)$ от времени [19]. На ранней стадии эволюции, характеризующейся существованием двух контрастных по составу флюидов, вряд ли возможны метасоматические преобразования вмещающих карбонатов, однако взаимодействие опережающей кислой фазы G с карбонатами способно обеспечить формирование транспортной среды во вмещающих породах. Оценки соотношений H_2O/CO_2 во флюиде, не вызывающем метасоматоза и приводящем лишь к образованию контактовых роговиков (порядка 20–30 мол.% CO_2), являются верхним пределом по CO_2 для скарнообразования.

Выше было показано, какие различия в концентрации HCl могут наблюдаться вследствие распределения продуктов гидролиза между сосуществующими флюидными фазами. Из диаграммы на рис. 7 следует, что $\lg m^{700^\circ}_{HCl} \approx -3$, в опытах с системой H_2O–CO_2–NaCl при 700°C и 70 МПа $\lg m^{700^\circ}_{HCl} \approx -2{,}2$. О кислом характере гидротермального флюида, отделяющегося от магматического расплава, свидетельствуют также оценки концентраций ассоциированных HCl^0 и HF^0, сделанные на основе изучения составов природных акцессорных апатитов (Cl^-, F^-, OH^-) с помощью экспериментальной калибровки зависимости анионного состава апатита от концентраций (активностей) HCl^0 и HF^0 во флюиде. Более детально эти исследования изложены в работах [21, 22]. На диаграмме рис. 8 представлены значения концентраций HCl^0 и HF^0 во флюиде, позволяющие количественно охарактеризовать максимальные содержания этих кислот во флюидной фазе, равновесной как с магматическими, так и с постмагматическими образованиями. Магматические образования – граниты и близкие к ним породы – характеризуются $\lg m^{max}_{HCl^0} = (-1{,}5)-(-1{,}1)$; $\lg m^{max}_{HF^0} = (-1{,}6)-(-0{,}8)$; породы основ-

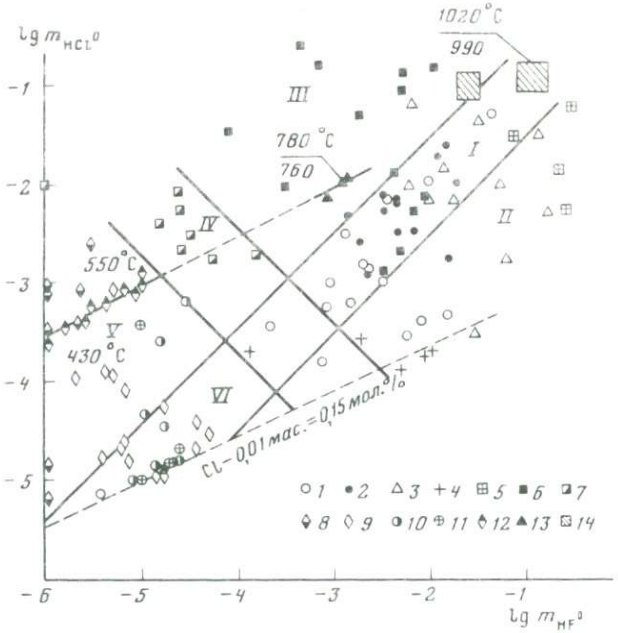


Рис. 8. Концентрации (активности) ассоциированных HCl^0 и HF^0 во флюиде в равновесии с различными магматическими и метасоматическими породами

1 – граниты; *2* – дайки и штоки гранитоидов; *3* – диориты; *4* – сиениты; *5* – эффузивные аналоги сиенитов; *6* – габброиды; *7* – Mg-скарны; *8* – Ca-скарны; *9* – метасоматиты; *10, 11* – пегматиты кислых магм; *12, 13* – Ca-скарны и габбро-диориты месторождения Ауэрбах; *14* – газы вулкана Толбачик

ного состава – $\lg m^{max}_{HCl^0} = -0,7$; $\lg m^{max}_{HF^0} = -1,8$; породы повышенной щелочности – $\lg m^{max}_{HCl^0} = -1,8$; $\lg m^{max}_{HF^0} = -0,70$. Для постмагматических образований – магнезиальных скарнов $\lg m^{max}_{HCl^0} = -2,0$; $\lg m^{max}_{HF^0} = -3,8$; известковых скарнов $-\lg m^{max}_{HCl^0} = -3,0$; $\lg m^{max}_{HF^0} = -5,5$; метасоматитов и пегматитов – $\lg m^{max}_{HCl^0} = -3,5$; $\lg m^{max}_{HF^0} = -4,6$. Данные для магматических систем могут интерпретироваться как концентрации кислот в потенциально отделяющемся флюиде (во флюиде, который будет отделяться в случае насыщения расплава летучими компонентами по мере его кристаллизации). Анализ этих данных позволяет сделать следующие выводы. Магматическим породам кислого и среднего состава, как правило, свойственны флюиды хлоридного и реже фторидного типов. Несмотря на примерно одинаковое соотношение активностей HCl^0 и HF^0 в расплаве, отделяющийся от магматического очага флюид обогащен хлоридами, о чем свидетельствует существенное преобладание HCl^0 над HF^0 во флюиде для магнезиального и известкового скарнообразования. Фторидный профиль отделяющегося флюида характерен, как правило, для глубинных гранитных батолитов. Повышение основности магматической системы увеличивает вероятность отделения от нее флюидов хлоридного типа, а повышение щелочности – увеличивает вероятность отделения флюидов фторидного типа. Отсутствие хлора в составе многих апатитов из метасоматически измененных пород и пегматитов не дает основания утверждать, что их образование протекало под воздействием флюидов, обогащенных фторидами. При одинаковой активности HCl^0 и HF^0 во флюиде валовая концентрация хлоридов будет значительно выше валовой концентрации фторидов. Из приведенных оценок также следует вывод, что по мере отделения флюидной фазы от кристаллизующегося магматического расплава и дальнейшей ее эволюции от высокотемпературных этапов к низкотемпературн-

ным концентрации ассоциированных кислот HCl^0 и HF^0 понижаются, проявляя при этом свою кислотную агрессивность.

Прямые высокотемпературные исследования хлоридных растворов и оценки концентраций основных кислотных компонентов во флюиде свидетельствуют о большом влиянии высокотемпературного гидролиза солей, растворенных во флюидной фазе, на изменение кислотно-основных свойств гидротермальной минералообразующей среды, а явление гетерогенизации и различия в распределении продуктов гидролиза между сосуществующими флюидными фазами указывает на ведущую роль этого процесса в кислотно-основной дифференциации гидротермальных растворов.

ПРОНИЦАЕМОСТЬ ГОРНЫХ ПОРОД И ТРАНСПОРТ ГИДРОТЕРМАЛЬНОГО ФЛЮИДА

Для анализа гидродинамического режима магматогенных растворов при образовании скарнов мы изучили проницаемость гранитов, гранодиоритов, диоритов, дайковых образований, известняков, мраморов, доломитов, туфоалевролитов, песчаников, гранатовых и волластонитовых скарнов при давлениях на каркас породы до 200 МПа в температурном интервале от 20 до 600° С.

Методика и предварительные результаты опубликованы в [8]. Нашими экспериментальными исследователями установлено, что при высоких температурах и давлениях существуют области, где горные породы непроницаемы. При этом отмечалось, что у доломитов и мелкозернистых мраморов с ростом температуры проницаемость падает, а при температурах 300–500° С они становятся непроницаемыми при $P \geqslant 50$ МПа. Аналогичная зависимость установлена нами и для известняков, песчаников и туфоалевролитов. Исключением является крупнозернистый мрамор – во всем исследованном интервале температур и давлений он проницаем. Ранее установленное отсутствие проницаемости у гранитов при $P \geqslant 150$ МПа и температурах около 300° С обнаруживается и у других гранитоидов, причем область непроницаемости может лежать выше или ниже 300° С. Проницаемости гранатового и волластонитового скарнов измерены лишь у двух образцов. Результаты измерений в виде изодарси в координатах P–T приведены на рис. 9–11.

Зависимость проницаемости от температуры представляет специальный интерес, так как в процессе образования скарнов температурный режим интрузии и вмещающих пород изменяется по сложному закону. Теоретическому анализу влияния теплового воздействия на сжимаемость коллекторов посвящена работа [11]. Экспериментально показано [1], что сжимаемость пор высокопористых кварцевых алевролитов, насыщенных раствором NaCl и нефтью, составляет 30–60% для интервала температур 25–220° С при эффективном давлении до 100 МПа. Наши опыты по изучению проницаемости известняков, песчаников и туфоалевролитов месторождения Саяк с эффективной пористостью 0,21–1,95% показывают полное отсутствие связанной пористости при температуре выше 300–500° С ($P \geqslant 50$ МПа). Уменьшение пористости и проницаемости нагруженных осадочных пород с ростом температуры, вероятно, является общей закономерностью.

Так как гранитоиды и карбонатные породы являются составными частями единой цепи гидродинамического сопротивления магматогенным растворам, суммарная проницаемость различна для каждого гипсометрического уровня, она меняется во времени и зависит от сочетания определенных типов пород. Очевидно, что если хотя бы одна из пород имеет бесконечно малую проницаемость, то и суммарная проницаемость будет стремиться к нулю.

Используя имеющиеся зависимости проницаемости от T и P_s, мы рассчитывали скорости восходящих потоков растворов, отделяющихся от плоского интрузивного тела мощностью 200 м, внедрившегося на глубине 1, 2 и 3 км. При этом полагали, что литостатическое давление соответственно равно 25, 50 и 75 МПа; перепад давлений, под которым фильтруется раствор, – 5 МПа, вязкость и плотность приняты по данным

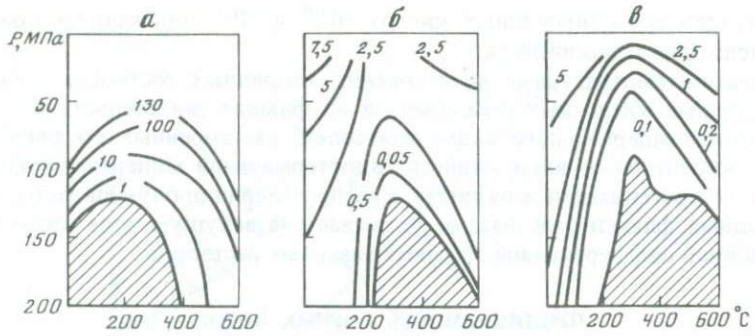


Рис. 9. Зависимость проницаемости интрузивных горных пород от T и P

Породы: *а* – гранит, *б* – гранодиорит, *в* – диорит; кривые – линии постоянной проницаемости (в мД)

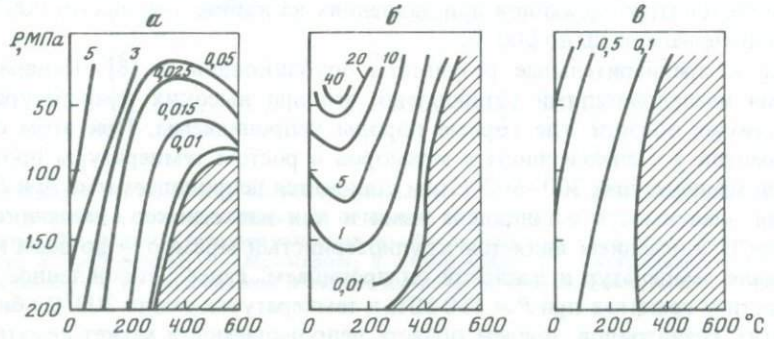


Рис. 10. Зависимость проницаемости осадочных горных пород от T и P

Породы: *а* – известняк, *б* – туфоалевролит, *в* – доломит; кривые – линии постоянной проницаемости (в мД)

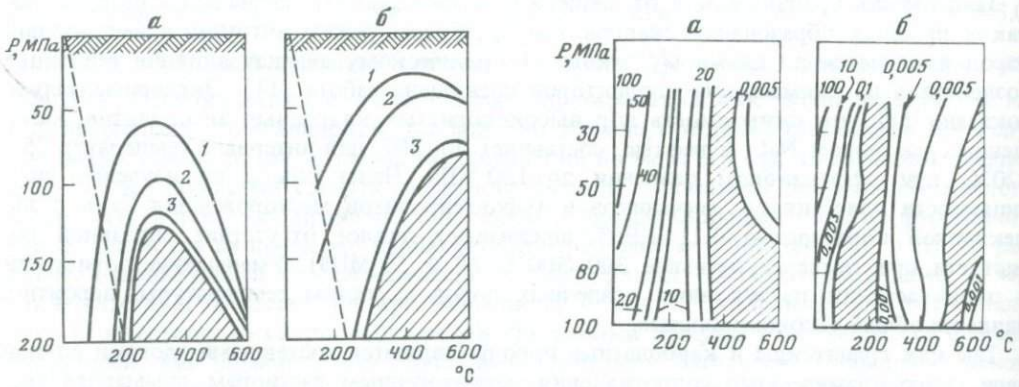


Рис. 11. Зависимость проницаемости гранатового (*а*) и волластонитового (*б*) скарнов

Условные обозначения те же, что и на рис. 9

Рис. 12. Эффективные размеры пор (в Å) в зависимости от температуры и давления

а – в граните; *б* – в известняке; *1* – $d = 2500$; *2* – $d = 250$; *3* – $d = 25$

для чистой воды. Несмотря на значительные вариации проницаемости (см. рис. 9–11), плотности и вязкости, скорость движения растворов во времени меняется незначительно и равна $(5,4–6,6) \cdot 10^{-7}$ см/с с глубины 1 км, $(9,2–9,7) \cdot 10^{-8}$ см/с с глубины 2 км и $(6,1–7,0) \cdot 10^{-8}$ см/с с глубины 3 км. При давлениях выше 100 МПа и температурах контакта 500–700°С карбонатные породы непроницаемы. Это означает, что при внедрении расплава на глубинах 4 км и больше фронтальное отделение растворов невозможно. По мере прогрева вмещающих толщ зона непроницаемости будет увеличиваться, и лишь после снижения температуры до 400°С может появляться фильтрация растворов.

На рис. 12 приведены линии равных эффективных размеров пор, рассчитанные по данным о проницаемости. Показано распределение температур и давлений в направлении от контакта с интрузией до поверхности. Эффективные размеры пор при этом могут меняться от десятков ангстрем до 2500 Å и более.

Рассмотрим возможное изменение состава гидротермальных растворов, фильтрующихся со средней скоростью $10^{-7}–10^{-8}$ см/с через пористые среды, характерный размер пор которых составляет от нескольких ангстрем до 1000 Å.

При продавливании раствора через пористую диафрагму происходит изменение его концентрации и состава. Такое явление дифференциации гидротермальных растворов, известное как фильтрационный эффект, может играть важную роль в эволюции их состава, что в значительной мере определяет характер процессов рудо- и минералообразования.

Фильтрационный эффект обусловлен различиями в соотношении между абсолютными потоками компонентов в поровом и свободном растворах.

Причиной изменения этого соотношения является, с одной стороны, различный характер взаимодействия компонентов с поверхностью пор, что обусловливает различие концентраций и как следствие различие конвективных потоков компонентов. Для электролитов взаимодействие с поверхностью пор определяется в первую очередь электростатической составляющей поверхностных сил, а также структурными эффектами, связанными с измененным состоянием воды в порах. Для неэлектролитов это взаимодействие определяется ван-дер-ваальсовыми дисперсионными силами.

Другая причина изменения абсолютных потоков при переходе от свободного раствора к поровому заключается в возникновении диффузионных потоков компонентов, которые либо совпадают с направлением фильтрации, либо направлены в противоположную сторону. При фильтрации раствора электролита это электромиграция (вследствие возникновения градиента электрического потенциала – "потенциал течения"), бародиффузия (вследствие возникновения при фильтрации градиента давления) и термодиффузия (из-за наличия градиента температуры). Такие диффузионные потоки (совместные с конвективным переносом) и определяют механизм фильтрационного эффекта (ФЭ): электрокинетический, бародиффузионный и термодиффузионный.

В зависимости от условий фильтрации (T, P, скорости фильтрации, размера пор, коэффициентов диффузии, электроповерхностных свойств и др.) какой-либо из механизмов ФЭ превалирует над другими. В некоторых случаях может проявляться их совместное действие.

Поскольку значения коэффициентов термодиффузии в настоящее время известны лишь до 30–50°С, мы не будем рассматривать термодиффузионный механизм ФЭ. Отметим только, что термодиффузия в системах с организованной (вынужденной) конвекцией проявляется гораздо сильнее, чем в закрытых неизотермических системах с естественной конвекцией.

Что касается электрокинетического механизма ФЭ, то его основные закономерности и влияние на величину дифференциации различных факторов (потенциала поверхности, скорости фильтрации, коэффициентов диффузии, длины пути фильтрации, концентрации раствора, размера пор и др.) проанализированы нами ранее [3]. С появлением наших данных [4, 5] по электроповерхностным свойствам природных и ис-

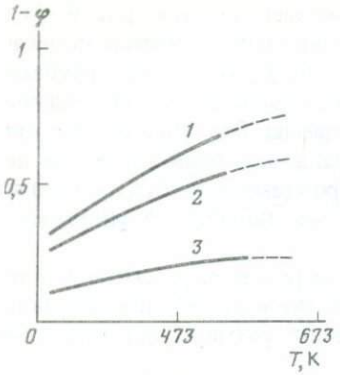


Рис. 13

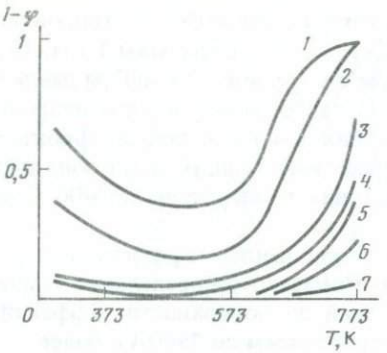


Рис. 14

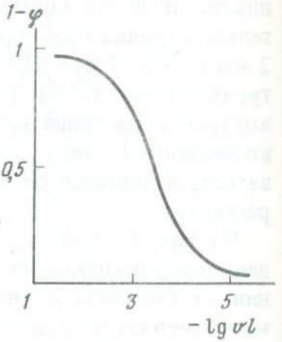


Рис. 15

Рис. 13. Зависимость коэффициента фильтрационного эффекта от температуры (расчет с использованием экспериментальных данных по электрокинетическому потенциалу до 523 К для SiO_2 из [4])
1 – $\lambda = 10$; *2* – $\lambda = 1$; *3* – $\lambda = 0{,}5$

Рис. 14. Зависимость коэффициента фильтрационного эффекта от температуры при фильтрации растворов NaCl и $CaCl_2$ через пористую среду с порами различного размера (скорость фильтрации 10^{-7} см/с, длина пути фильтрации 1000 см)
Размер пор и раствор: *1* – 0,001 ммк, $CaCl_2$; *2* – 0,001 ммк, NaCl; *3* – 0,003 ммк, $CaCl_2$; *4* – 0,003 ммк, NaCl; *5* – 0,005 ммк, $CaCl_2$; *6* – 0,005 ммк, NaCl; *7* – 0,02 ммк, $CaCl_2$

Рис. 15. Зависимость коэффициента фильтрационного эффекта от произведения скорости фильтрации на длину пути фильтрации (NaCl, 0,005 ммк, 773 К)

кусственных пористых сред при повышенных T и P стал возможным прогноз величины ФЭ практически для всего гидротермального интервала параметров. На рис. 13 показана температурная зависимость коэффициента ФЭ для различных значений параметра $\lambda \equiv 1/\kappa a$ (κ – обратная дебаевская длина (обратная толщина двойного слоя), a – размер поры), причем использована температурная зависимость ζ-потенциала для гранита из [4].

Например, для раствора с концентрацией $10^{-3}M$ кривые *1–3* (см. рис. 13) соответствуют размерам пор 10, 100 и 200 Å, а для $10^{-2}M$ – соответственно 3,30 и 60 Å. На рис. 13 видно, что величина ФЭ увеличивается с ростом температуры. Однако при $T > 300$–350°C значение электрокинетического механизма будет падать вследствие уменьшения степени диссоциации электролита, несмотря на увеличение дифференциации для ионной составляющей.

При дальнейшем повышении температуры в области малоплотных растворов степень взаимодействия различных компонентов с твердой поверхностью в значительной мере нивелируется. С другой стороны, резко нарастают различия между парциальными молярными объемами компонентов. Как уже отмечалось нами ранее [3], при фильтрации малоплотных, практически полностью ассоциированных растворов электролитов можно ожидать проявления бародиффузионного механизма ФЭ. Такой случай исследован нами теоретически и получено аналитическое выражение для коэффициента ФЭ при бародиффузионном механизме. На рис. 14, 15 показана рассчитанная по уравнению, приведенному в [3], величина ФЭ в зависимости от температуры при фильтрации растворов NaCl и $CaCl_2$ через пористую среду с различным размером пор. Значения парциальных молярных объемов NaCl до 350°С взяты из экспериментальных работ [30, 44], остальные значения – экстраполяция [43]. Величина ФЭ с ростом температуры от 25°С сначала несколько уменьшается, а затем наблюдается ее резкое увеличение (см. рис. 14). Минимум величины ФЭ находится в области 100–150°С.

Таблица 2

Соотношение механизмов фильтрационного эффекта в зависимости от температуры и размера пор

Размер пор, Å	T°C	
	25–300	300–500
30	Электрокинетический, бародиффузионный	Бародиффузионный, электрокинетический
30–100	Электрокинетический	Бародиффузионный
100–1000	„	„

Хорошо видно, что бародиффузионный механизм сильно проявляется в достаточно тонкопористых средах, однако при $T \sim 500$°C разделение заметно уже при размерах пор ~ 300 Å.

Преимущественное развитие механизмов фильтрационного эффекта в зависимости от температуры и размеров пор приведено в табл. 2.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ИЗВЕСТКОВЫХ И МАГНЕЗИАЛЬНЫХ СКАРНОВ

Растворимость и возможные формы нахождения алюминия в кислом хлоридном флюиде

В широком диапазоне T–P параметров (450–700°C, 100–200 МПа) изучена растворимость корунда в системе Al_2O_3–H_2O–HCl в интервале концентрации HCl от 0,07 до 1,9m. Полученные данные показали, что в разбавленной HCl ($< 0{,}5m$) преобладает комплекс состава $Al(OH)_2Cl$, в концентрированной – комплекс $Al(OH)Cl_2$. Соответственно взаимодействие корунда с HCl может быть выражено так

$$1/2Al_2O_3 + HCl^0 + 0{,}5H_2O = Al(OH)_2Cl;\ K_1 = m_{Al(OH)_2Cl}/m_{HCl^0}, \quad (1)$$

$$1/2Al_2O_3 + 2HCl = Al(OH)Cl_2 + 0{,}5H_2O;\ K_2 = m_{Al(OH)Cl_2}/m^2_{HCl^0}, \quad (2)$$

температурная зависимость констант равновесий описывается уравнениями

$$\lg K_1 = -563/T - 2{,}42(\pm 0{,}1);\ \lg K_2 = 394/T - 3{,}32(\pm 0{,}14), \quad (3)$$

$$\lg K_1 = +788/T - 3{,}81(\pm 0{,}12);\ \lg K_2 = 1632/T - 4{,}46(\pm 0{,}09), \quad (4)$$

где (3) и (4) – для равновесий при 100 и 200 МПа соответственно; T – абсолютная температура.

Применив буферную методику (Ag–AgCl в совокупности с окислительно-восстановительной парой Co–CoO) при T = 600°C и P = 200 МПа, оценили влияние присутствия хлоридов Na, K, Ca и Mg, а также SiO_2 на растворимость алюминия во флюидной фазе. В целом растворимость алюминия при изучаемых T, P и m_{HCl} остается на достаточно низком уровне [$(1{,}5 - 2) \cdot 10^{-3} m_{Al}$ при $0{,}5m_{HCl}$]. На основании проведенных исследований можно сделать вывод, что в кислых хлоридных растворах алюминий ведет себя достаточно инертно и добавление к флюидной фазе хлоридов других петрогенных компонентов существенного влияния на его растворимость не оказывает.

Растворимость кальция, железа и магния в солянокислом флюиде и термодинамические свойства их хлоридов

Для проверки и уточнения имеющихся в литературе экспериментальных данных по растворимости кальция и железа в хлоридном надкритическом флюиде [35, 37, 47] и рассчитанных на их основе термодинамических констант хлоридов этих элементов проведены исследования в высокотемпературной области (700°C, 100–200 МПа) с

применением буфера Ag–AgCl следующих минеральных равновесий:

$$\underset{\text{волластонит}}{CaSiO_3} + 2HCl^0 = CaCl_2 + \underset{\text{кварц}}{SiO_2} + H_2O\,, \tag{5}$$

$$\underset{\text{магнетит}}{Fe_3O_4} + 2HCl^0 = FeCl_2 + \underset{\text{гематит}}{Fe_2O_3} + H_2O\,. \tag{6}$$

Константы этих равновесий, записанные как

$$K_5 = m_{CaCl_2}/m^2_{HCl^0}\,, \tag{7}$$

$$K_6 = m_{FeCl_2}/m^2{}_{HCl^0}\,, \tag{8}$$

могут быть выражены в виде следующих линейных функций обратной температуры:

$$\lg K_5 = 10975/T - 9{,}72(\pm 0{,}20), \tag{9}$$

$$\lg K_5 = 11250/T - 9{,}10(\pm 0{,}18), \tag{9'}$$

$$\lg K_6 = 9340/T - 9{,}31(\pm 0{,}17), \tag{10}$$

$$\lg K_6 = 9245/T - 8{,}40(\pm 0{,}15) \tag{10'}$$

Уравнения (9) и (10) получены для давления 100 МПа, (9′) и (10′) – для 200 МПа.

Используя справочные данные [48] по термодинамическим константам твердых фаз, из (9)–(10′) рассчитаны разности свободных энергий Гиббса (ΔG^0) частиц раствора $CaCl_2 - 2HCl^0$ (ΔG^0_A) и $FeCl_2 - 2HCl^0$ (ΔG^0_B) при давлении 100 МПа [уравнения (11) и (12)] и 200 МПа [уравнения (11′) и (12′)]:

$$\Delta G^0_A = 0{,}0383(\pm 0{,}00092)T - 159{,}15(\pm 0{,}6), \tag{11}$$

$$\Delta G^0_A = 0{,}0335(\pm 0{,}00082)T - 159{,}18(\pm 0{,}6), \tag{11'}$$

$$\Delta G^0_B = 0{,}0234(\pm 0{,}0012)T - 46{,}27(\pm 0{,}5), \tag{12}$$

$$\Delta G^0_B = 0{,}0181(\pm 0{,}0010)T - 44{,}30(\pm 0{,}5). \tag{12'}$$

Более детально результаты этих исследований изложены в работах [23, 24].

На основании экспериментальных данных по соотношению кальция и магния во флюиде в равновесии с диопсид-волластонитовой и кальцит-доломитовой ассоциациями, а также общих закономерностей, установленных при аналогичных исследованиях в железо-кальциевой системе, скорректированы значения $\Delta G_{MgCl_2 - 2HCl^0}$ и соответственно константы тальк-кварцевого равновесия, приведенные в работе [40]:

$$1/3\,\underset{\text{тальк}}{Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2} + 2HCl = MgCl_2 + 4/3\,\underset{\text{кварц}}{SiO_2} + 4/3\,H_2O \tag{13}$$

$$K_{13} = m_{MgCl_2}/m^2_{HCl^0}\,, \tag{14}$$

$$\lg K_{13} = 7402/T - 7{,}50(\pm 0{,}18)(100\ \text{МПа}), \tag{15}$$

$$\lg K_{13} = 8375/T - 7{,}78(\pm 0{,}14)\ (200\ \text{МПа}) \tag{16}$$

и соответственно:

$$\Delta G^0_{MgCl_2 - 2HCl^0} = 0{,}0372\,T - 129{,}334\ \text{ккал/моль}\ (100\ \text{МПа}), \tag{17}$$

$$\Delta G^0_{MgCl_2 - 2HCl^0} = 0{,}0358\,T - 132{,}33\ \text{ккал/моль}\ (200\ \text{МПа}). \tag{18}$$

При расчетах значений $\Delta G^0_{MCl_2 - 2HCl^0}$ для рассматриваемых хлоридов данные термодинамических констант минералов взяты по [48]. Эти значения стандартизованы на 1-моляльный бесконечно разбавленный раствор при заданных T и P. Они отличаются от данных, приведенных в [40], на 10–22 ккал/моль. Различия обусловлены другой стандартизацией исходной термодинамической информации и коррекцией экспериментальных данных.

Растворимость Si, Al, Ca, Mg и Fe в системе вода–гранитоид

Система вода–гранитоид является опорной в экспериментальных исследованиях модельного флюида H_2O–HCl–HF, отделяющегося от интрузивного тела. Растворы, равновесные с гранитоидом, дают минимальные значения концентраций петрогенных компонентов, скарнирующих вмещающие породы.

Анализ экспериментальных данных по концентрациям петрогенных компонентов в воде при взаимодействии ее с различными типами пород, проведенный в [29], показывает следующий ряд миграционной способности: Si | Al, K, Na | Ca, Mg, Fe. При давлениях ниже 100 МПа растворимость петрогенных компонентов увеличивается с ростом температуры; в докритической области растворимость падает. Наиболее отчетливо это установлено для растворимости кварца и менее детально – для других компонентов.

Нами изучался состав раствора, фильтровавшегося через гранодиорит, соотношение минералов в котором (по визуальному подсчету) было следующим (в %): плагиоклаз (№ 10–50) – 40–50; кварц – 10–20; калиевый полевой шпат – 3–8; роговая обманка – 10–15; биотит – 3–8; пироксен 1–2. В опытах использовали монолитные керны диаметром 12 мм и длиной 20–25 мм. К одному из торцов непрерывно подавали воду, обеспечивая линейную скорость в порах $(0{,}5–1{,}0) \cdot 10^{-3}$ см/с. При просачивании сквозь гранодиорит вода обогащалась компонентами породы и поступала в приемный пресс. Опыты продолжали до тех пор, пока не набиралось 7–10 $см^3$ раствора (длительность 4–5 сут.). Пористость использованного гранодиорита варьировала от 0,6 до 0,2%. Таким образом, массовое соотношение вода–порода составляло $1 : 10^3 – 1 : 10^4$. Накопившийся после фильтрации раствор анализировали на содержание SiO_2, Al, Ca, Mg и Fe.

Результаты анализов растворов, полученных в опытах при давлениях 30, 50 и 70 МПа и температурах 300, 400, 500, 600, 700° С, приведены в табл. 3.

В целом наши экспериментальные результаты подтверждают ранее установленные закономерности. Однако особого внимания заслуживает режим магния. При $P = 30$ МПа концентрация его в растворе практически не меняется от 300 до 500° С и резко возрастает (на 1,5 порядка) при $T = 600°C, P = 50$ МПа. C_{Mg} минимальна при $T \approx 400°C$ и на

Таблица 3

Концентрации ($\lg m_i$) частиц (i) в растворе после фильтрации через гранодиорит

$T°$, С	H_4SiO_4	$Al(OH)_3$	$Ca(OH)_2$	$Mg(OH)_2$	$Fe(OH)_2$
			$P = 30$ МПа		
–					
300	– 2,31	– 4,59	–	– 5,15	– 3,50
400	– 2,69	– 5,10	– 4,57	– 5,15	– 3,68
500	– 3,30	– 4,89	– 4,70	– 5,05	– 3,81
600	– 3,14	–	– 4,57	– 3,44	– 3,45
700	– 2,68	–	– 4,59	– 1,14	– 2,90
			$P = 50$ МПа		
300	– 2,58	– 3,16	– 4,14	– 4,29	– 4,18
400	– 1,05	– 2,83	– 3,70	– 4,48	– 3,61
500	– 1,99	– 3,02	– 4,37	– 3,76	– 3,56
600	– 3,08	– 3,78	– 5,05	– 2,86	– 3,70
700	– 3,66	– 4,39	– 5,00	– 1,76	– 3,95
			$P = 70$ МПа		
300	– 2,66	–	– 4,54	– 3,81	– 3,79
400	– 2,67	– 4,29	– 3,86	– 3,65	– 2,57
500	– 2,23	– 4,85	– 3,94	– 4,72	– 3,16
600	– 2,23	– 4,24	– 4,09	– 3,87	– 3,23
700	–2,24	– 3,41	– 4,39	– 2,69	– 3,23

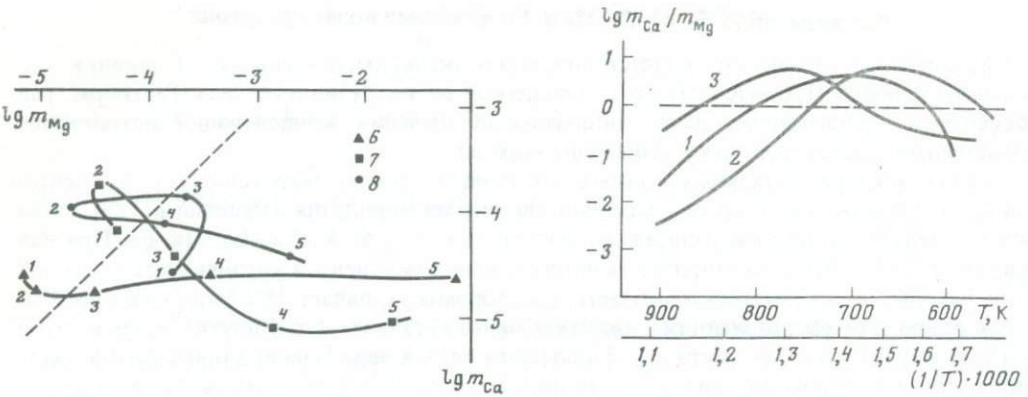


Рис. 16. Соотношение логарифмов моляльностей Ca и Mg при различных температурах и давлениях
1 – 300° C; *2* – 400° C; *3* – 500° C; *4* – 600° C; *5* – 700° C; *6* – 30 МПа; *7* – 50 МПа; *8* – 70 МПа

Рис. 17. Зависимость $\lg(m_{Ca}/m_{Mg})$ от температуры
1 – 30 МПа; *2* – 50 МПа; *3* – 70 МПа

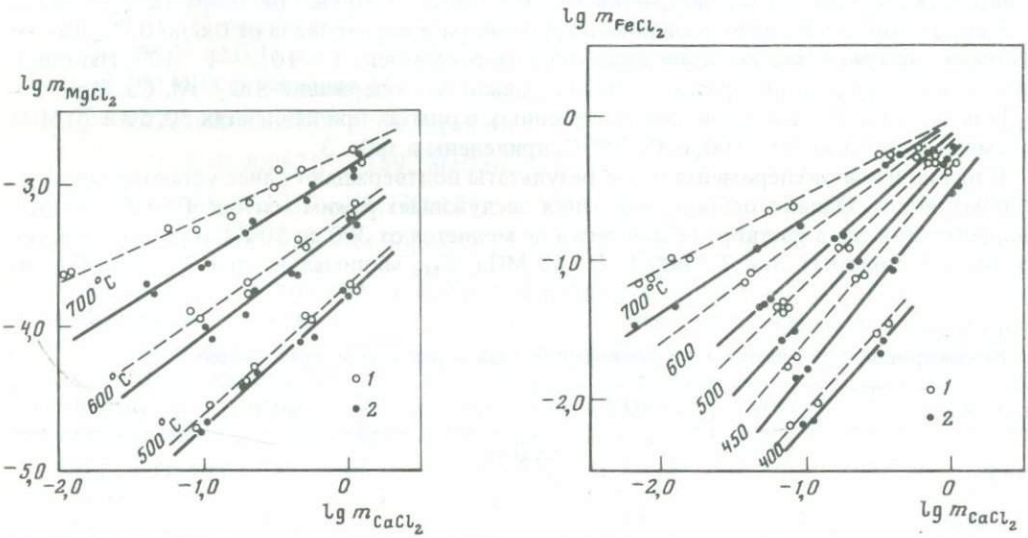


Рис. 18. Соотношение хлоридов кальция и магния во флюиде в равновесии с диопсид-волластонитовой ассоциацией при P = 100 (*1*) и 200 МПа (*2*)

Рис. 19. Соотношение кальция и железа в хлоридном флюиде в равновесии с геденбергит-кварц-фаялитовой ассоциацией при P = 100 (*1*) и 200 МПа (*2*)

1,5 порядка выше при 600° C; при P = 70 МПа температурная зависимость C_{Mg} более сложная, но при температуре выше 500° C содержание магния в воде также возрастает. Общей закономерностью поведения магния в водных растворах при давлениях 300–700 бар является возрастание его концентрации с ростом температуры выше критической.

При анализе образования известковых и магнезиальных скарнов важной характеристикой является отношение концентраций Ca и Mg в растворе. Несмотря на довольно сложную температурную зависимость содержания кальция и магния в растворе (рис. 16), их отношение меняется вполне закономерно (рис. 17): с повышением температуры оно понижается.

Соотношение $CaCl_2/MgCl_2$ и $CaCl_2/FeCl_2$ в равновесии со скарновыми минеральными ассоциациями

В диапазоне T 400–700°С, P 100–200 МПа и суммарной концентрации хлоридов 0,02–1,5 моль/кг H_2O мы изучили ряд минеральных равновесий, отражающих соотношения Ca/Mg и Ca/Fe в хлоридном гидротермальном флюиде соответственно в магнезиально-кальциевой и железо-кальциевой системах.

В магнезиально-кальциевой системе изучены равновесия

$$\underset{\text{волластонит}}{2CaSiO_3} + MgCl_2 = \underset{\text{диопсид}}{CaMgSi_2O_6} + CaCl_2, \quad (19)$$

$$\underset{\text{кальцит}}{2CaCO_3} + MgCl_2 = \underset{\text{доломит}}{CaMg(CO_3)_2} + CaCl_2. \quad (20)$$

В железо-кальциевой

$$\underset{\text{андрадит}}{1/3Ca_3Fe_2Si_3O_{12}} + 2/3Fe_2O_3 + FeCl_2 = \underset{\text{кварц}}{SiO_2} + \underset{\text{магнетит}}{Fe_3O_4} + CaCl_2, \quad (21)$$

$$\underset{\text{андрадит}}{1/2Ca_3Fe_2Si_3O_{12}} + FeCl_2 = \underset{\text{кварц}}{1/2SiO_2} + \underset{\text{геденбергит}}{1/2CaFeSi_2O_6} + \underset{\text{магнетит}}{1/2Fe_3O_4} + CaCl_2, \quad (22)$$

$$\underset{\text{геденбергит}}{CaFeSi_2O_6} + FeCl_2 = \underset{\text{фаялит}}{Fe_2SiO_4} + \underset{\text{кварц}}{SiO_2} + CaCl_2. \quad (23)$$

Константы этих равновесий могут быть представлены как

$$K_{19}, K_{20} = m_{CaCl_2}/m_{MgCl_2}, \quad (24)$$

$$K_{21}, K_{22}, K_{23} = m_{CaCl_2}/m_{FeCl_2}. \quad (25)$$

На диаграммах рис. 18 и 19 представлены данные, отражающие соотношения $CaCl_2/MgCl_2$ и $CaCl_2/FeCl_2$ во флюиде в равновесии соответственно с диопсид-волластонитовой и геденбергит-кварц-фаялитовой ассоциациями, а на рис. 20 и 21 – зависимость констант изученных равновесий от температуры. Эти данные могут быть выражены уравнениями типа $\lg K = A/T, K + B$:

$$\lg K_{19}^{100\ МПа} = 4300/T - 1{,}88(\pm 0{,}18), \quad (26)$$

$$\lg K_{19}^{200\ МПа} = 3940/T - 1{,}34(\pm 0{,}14), \quad (27)$$

$$\lg K_{20}^{100\ МПа} = 2000/T - 1{,}42(\pm 0{,}22), \quad (28)$$

$$\lg K_{20}^{200\ МПа} = 2060/T - 1{,}41(\pm 0{,}16), \quad (29)$$

$$\lg K_{21}^{100\ МПа} = 2500/T - 2{,}25(\pm 0{,}18), \quad (30)$$

$$\lg K_{21,\ T \geqslant 773}^{200\ МПа} = 3350/T - 2{,}95(\pm 0{,}15), \quad (31)$$

$$\lg K_{22,\ T \geqslant 773}^{200\ МПа} = 3500/T - 3{,}42(\pm 0{,}15), \quad (32)$$

$$\lg K_{22,\ T \leqslant 723}^{200\ МПа} = 3500/T - 3{,}86(\pm 0{,}14), \quad (33)$$

$$\lg K_{23}^{100\ МПа} = 2500/T - 2{,}83(\pm 0{,}12), \quad (34)$$

$$\lg K_{23}^{200\ МПа} = 2500/T - 2{,}67(\pm 0{,}10). \quad (35)$$

На рис. 20 и 21 также показаны линии зависимости $\lg K$ от $1/T$, рассчитанные для изученных равновесий по термодинамическим данным. Проведенные исследования позволили сделать следующие выводы.

Наблюдается нелинейный характер изменения констант андрадитсодержащих равновесий при P = 200 МПа, который обусловлен, по-видимому, скачкообразным изменением физико-химических свойств андрадита.

Концентрации электролитов во флюиде в равновесии с изученными минеральными ассоциациями могут быть выражены следующими соотношениями:

$$m_{CaCl_2} \geqslant m_{FeCl_2}; m_{CaCl_2} >> m_{MgCl_2}.$$

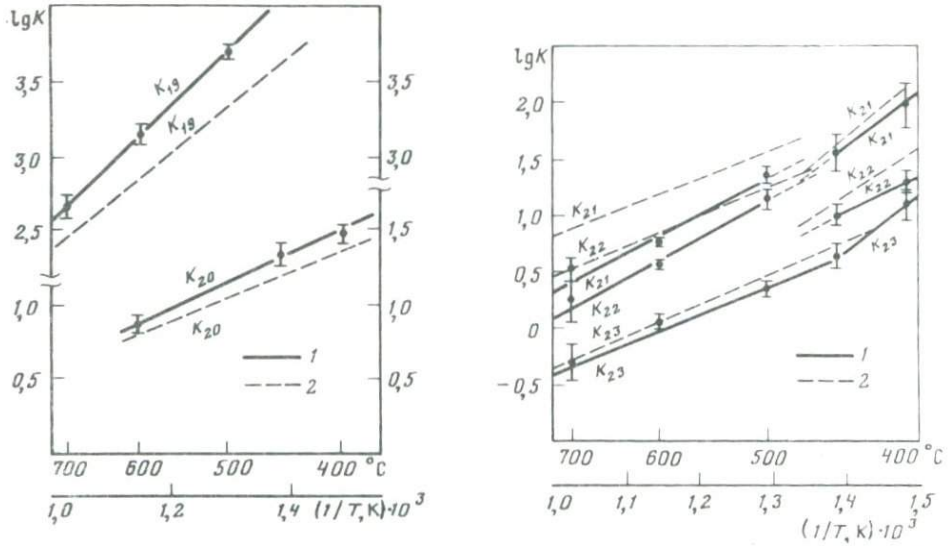


Рис. 20. Зависимость констант равновесия реакций (19) и (20) от температуры при P = 200 МПа
1 – экспериментальные данные; *2* – расчет

Рис. 21. Зависимость констант равновесия реакций (21) – (23) от температуры при P = 200 МПа
1 – экспериментальные данные; *2* – расчет

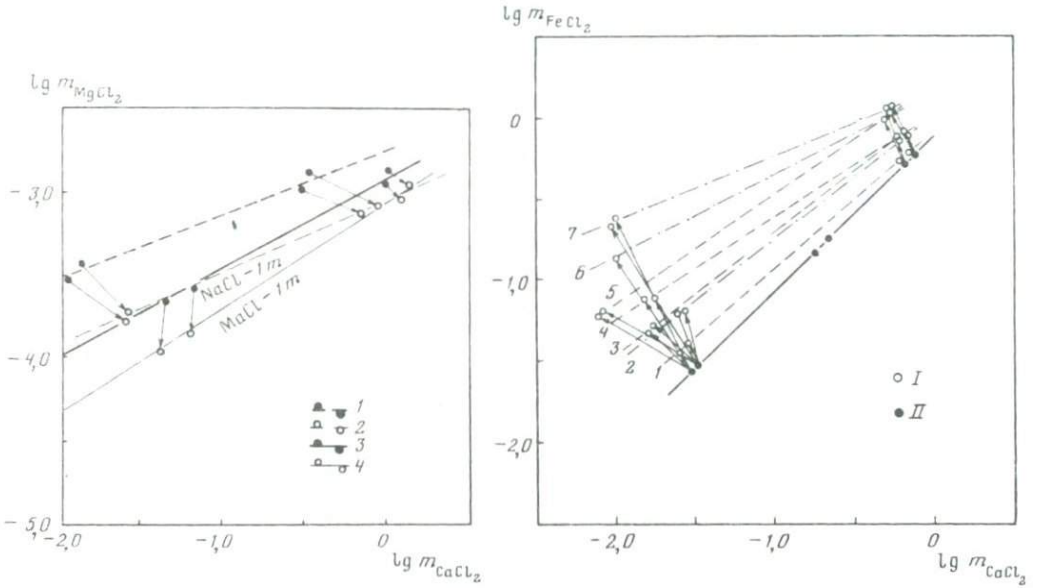


Рис. 22. Влияние добавки NaCl на соотношение кальция и магния во флюиде в равновесии с диопсид-волластонитовой ассоциацией при 700° С
1 – в чистой системе $H_2O–CaCl_2–MgCl_2$ при P = 100 МПа; *2* – в присутствии NaCl при P = 100 МПа; *3* – в чистой системе $H_2O–CaCl_2–MgCl_2$ при P = 200 МПа; *4* – в присутствии NaCl при P = 200 МПа

Рис. 23. Влияние добавки NaCl и CO_2 на соотношение кальция и железа во флюиде в равновесии с геденбергит-кварц-фаялитовой ассоциацией при T = 600° С и P = 200 МПа
I – в чистой системе $H_2O–CaCl_2–FeCl_2$; *II* – в присутствии NaCl и CO_2; *1* – 0,5*m* NaCl; *2* – 0,1*m* CO_2; *3* – 1*m* KCl; *4* – 1*m* NaCl; *5* – 4*m* NaCl; *6* – 0,1*m* CO_2, 1*m* NaCl; *7* – 0,2*m* CO_2, 1*m* NaCl

Понижение температуры способствует образованию в магнезиально-кальциевой системе магнийсодержащих ассоциаций; в железо-кальциевой–железосодержащих (более железистых). Роль давления менее значительна и противоположна (сравнение в пределах $\Delta T = 100^\circ$ и $\Delta P = 100$ МПа). Величина отношения $\partial(\lg m_{MgCl_2})/\partial(\lg m_{CaCl_2})$ не соответствует теоретической, равной 1, и закономерно уменьшается с повышением температуры: для Ca-Mg системы от 0,98 до 0,41 в интервале 500–700°С, для Ca-Fe системы от 1,8 до 0,52 в интервале 400–700°С.

Для констант изученных равновесий наблюдается отклонение расчетных данных от экспериментальных, которое в Ca-Mg системе положительно, в Ca-Fe системе – отрицательно. Величина отклонения пропорциональна разнице концентраций рассматриваемых хлоридов. Более детально результаты исследований обсуждаются в работах [23, 24].

Чтобы оценить степень неидеальности хлоридного надкритического флюида при высоких T–P параметрах (500–700°С, 100–200 МПа), изучили влияние добавок NaCl (от 0,5 до 4 M) и CO_2 ($X_{CO_2} = CO_2/(H_2O + CO_2) = 0{,}1$ и 0,2) на соотношения $CaCl_2/MgCl_2$ и $CaCl_2/FeCl_2$ во флюиде в равновесии соответственно с волластонит-диопсидовой и геденбергит-кварц-фаялитовой ассоциациями. Полученные данные представлены на рис. 22 и 23, анализ которых позволяет сделать следующие выводы.

Введение в Ca-Fe систему как NaCl, так и CO_2 приводит к существенному увеличению содержания железа во флюиде относительно кальция (на 0,4–0,5 лог. ед). Добавление в Ca-Mg систему NaCl приводит к уменьшению содержания $MgCl_2$ во флюиде относительно кальция (приблизительно на 0,15–0,2 лог. ед.).

Направление влияния дополнительного электролита совпадает со знаком отклонения расчетных и экспериментальных значений констант изученных равновесий. Полученные результаты свидетельствуют о неидеальном поведении различных компонентов в хлоридном гидротермальном флюиде. Количественная оценка их неидеальности требует специальных дополнительных исследований.

Летучесть водорода в равновесии с железосодержащими минеральными ассоциациями

Для получения надежно согласованных экспериментальных и термодинамических данных для железосодержащих фаз методом водородных "сенсоров" [36] в широком диапазоне T и P (400–700°С, 100–200 МПа) изучены следующие минеральные равновесия:

$$\underset{\text{геденбергит}}{9/2CaFeSi_2O_6} + O_2 = \underset{\text{андрадит}}{3/2Ca_3Fe_2Si_3O_{12}} + \underset{\text{магнетит}}{1/2Fe_3O_4} + \underset{\text{кварц}}{9/2SiO_2}, \quad (36)$$

$$\underset{\text{фаялит}}{3Fe_2SiO_4} + O_2 = \underset{\text{магнетит}}{2Fe_3O_4} + \underset{\text{кварц}}{3SiO_2}, \quad (37)$$

Константы представленных равновесий, записанные как $K = 1/f_{O_2}$, могут быть отражены посредством следующих уравнений типа $\lg K = A/T$, $K + B$ (при $P = 200$ МПа):

$$\lg K_{36,\,T \geqslant 773} = 24850/T - 10{,}95(\pm 0{,}16), \quad (38)$$

$$\lg K_{36,\,T \leqslant 723} = 15676/T - 3{,}19(\pm 0{,}20), \quad (39)$$

$$\lg K_{37} = 25000/T - 8{,}45(0{,}12), \quad (40)$$

В результате изучения равновесия (37) были существенно уточнены значения f_{O_2} для фаялитсодержащей ассоциации, полученные в работе [36]. При изучении равновесия (36) был установлен скачкообразный характер изменения летучести кислорода в равновесии с андрадит-геденбергитсодержащей ассоциацией в интервале 500–450°С при $P = 200$ МПа, обусловленный предполагаемым изменением физико-химических свойств андрадита, для которого установлено также скачкообразное уменьшение параметра элементарной ячейки и увеличение содержания двухвалентного железа. Более подробно эти результаты обсуждены в [24].

Режим фтора в процессе скарнообразования

Для того чтобы количественно оценивать концентрацию фтора при скарнообразовании, мы провели экспериментальное изучение распределения F_2 между флогопитом и флюидом, которое может быть представлено в виде реакции

$$KMg_3AlSi_3O_{10}(OH)_2 + 2HF = KMg_3AlSi_3O_{10}F_2 + 2H_2O.$$

Опыты, выполненные при 600–700°С и 100–400 МПа, позволили наметить положение изотерм распределения в широком интервале составов флогопита. По полученным данным распределение фтора резко смещено в сторону твердой фазы. Константа распределения при 100 МПа составляет $8{,}02 \cdot 10^2$ для 700°С и $3{,}19 \cdot 10^3$ для 600°С, т.е. при понижении температуры фтор еще сильнее перераспределяется во флогопит. Увеличение давления до 400 МПа также способствует вхождению фтора в твердую фазу, изменяя константу распределения примерно в 2 раза. Сравнение наших данных с результатами расчетов, опирающихся на эксперименты американских исследователей [45], показывает, что они по концентрациям фтора почти на порядок выше расчетных. Причины этих расхождений пока недостаточно ясны. Прежде всего следует иметь в виду, что перерасчет приведенных в работах [45, 46] значений фугитивностей HF во флюиде сделан нами при предположении идеальности смеси H_2O–HF, что, по-видимому, не вполне корректно. Расчет коэффициентов фугитивности чистой HF, выполненный методом подобия с использованием критических констант HCl и NH_3, указывает, что поведение HF может сильно отличаться от поведения идеального газа. Например, при 1000 К и 500 МПа коэффициент фугитивности составил 5,8 при расчете по HCl и 316 – по NH_3.

Были также предприняты попытки экспериментально оценить характер распределения фтора между раствором и клиногумитом. По расчетам концентрации фтора во флюиде, равновесном с различными по фтористости клиногумитами, ожидались близкими или на порядок более низкими, чем в равновесии с флогопитом. Опыты же показали, что эти концентрации должны быть существенно ниже расчетных и для получения надежных количественных данных требуются более совершенная схема и методика анализа закалочного раствора на фтор.

Приложение полученных результатов к скарновым парагенезисам с флогопитом дает возможность оценить интервал концентраций фтора при скарнообразовании во флюиде. По этим оценкам максимальные концентрации фтора при скарнообразовании не превышали $5{,}6 \cdot 10^{-3}$–$2 \cdot 10^{-2}$ моль/л.

Распределение Mg и Fe между оливином и шпинелью

Для разработки методов оценки температур образования магнезиальных скарнов было проведено широкое экспериментальное изучение распределения магния и железа между оливином и шпинелью, которое описывается реакцией

$$MgSi_{0,5}O_2 + FeAl_2O_4 = FeSi_{0,5}O_2 + MgAl_2O_4.$$

Это равновесие важно также для уточнения оливин-шпинелевого (хромшпинелевого) геотермометра, широко использующегося для оценки условий формирования ультраосновных пород и не имеющего достаточно надежной экспериментальной основы.

Распределение железа и магния между оливином и шпинелью шпинель-герцинитового ряда изучено в интервале температур 600–800°С и давлений 100–400 МПа. Оно показывает, что железо концентрируется преимущественно в шпинели и константа распределения при 100 МПа изменяется от 0,27 при 600°С до 0,53 при 800°С, т.е. при понижении температуры идет относительное обогащение железом шпинели. Изменение константы распределения с давлением от 100 до 400 МПа составило 0,05–0,06. Рассчитанный из полученных данных объемный эффект обменной реакции $\sim 3{,}45$ см^3/моль

выше значения 1,56 $см^3$/моль, которое следует из справочных данных для изучаемых фаз. Однако это различие, устанавливаемое по экспериментам, лежит все-таки в пределах точности опытов.

Полученная нами зависимость константы распределения от температуры в интервале 600–800°С отличается от данных, приводимых зарубежными исследователями [38, 41]. В работах [38, 41, 49] уравнения оливин-шпинелевого геотермометра выведены либо путем экстраполяции результатов опытов с хромшпинелидами при 1200–1300°С на безхромовый состав шпинели, либо с помощью эмпирических калибровок оливин-хром-шпинелевого геотермометра по природным парагенезисам и другим геотермометрам. Сопоставление результатов экспериментов с расчетами также выявило различие в величинах констант более чем на 1–1,5 порядка, хотя характер температурной зависимости оказался близким. Указанные различия, по-видимому, объясняются систематической ошибкой в значении свободной энергии Гиббса для герцинита – наименее изученной фазы. Ее величина относительно известной в литературе [27] выше на 3,1 ккал при 800°С и 2,8 ккал при 600°С [2].

На основе полученных зависимостей удалось оценить температуру образования магнезиальных скарнов для месторождений, по которым закономерности распределения магния и железа между оливином и шпинелью изучены В.А. Жариковым [13]. Температура образования магнезиальных скарнов гипабиссальной фации глубинности 580–630°С, абиссальной – 700–710°С.

Теоретический анализ поведения Ca и Mg при скарнообразовании

Одна из главных проблем теории скарнообразования – объяснение причин взаимоисключающего появления магнезиальных и известковых скарнов на определенных стадиях гидротермального цикла и в различных условиях глубинности. Установлено [13, 14], что в магматическую стадию во всех фациях глубинности в контакте доломитов с магматическими породами возникают, кроме единичных исключений, лишь магнезиальные скарны. В постмагматическую стадию магнезиальные скарны характерны только для абиссальной фации глубинности. В гипо- и мезоабиссальных условиях в контактах как известняков, так и доломитов образуются известковые скарны.

Анализ равновесий скарновых минералов, выполненный с помощью различных физико-химических количественных диаграмм и расчетов, показал, что установленные закономерности связаны главным образом с изменением в ходе процесса активностей магния, кальция и углекислоты в зависимости от температуры, давления и состава флюида (стадии процесса). Эти параметры определяют величину градиентов химических потенциалов магния и кальция между гранитоидом или алюмосиликатной породой и карбонатной породой, которые и являются главной движущей силой формирования биметасоматической зональности. При образовании скарнов различие в активностях магния и кальция между этими контактирующими породами превышает 1–2 порядка, и к этому интервалу приурочены поля устойчивости типоморфных скарновых минералов. Для магнезиальных скарнов он более значителен для магния, а для известковых, наоборот, – для кальция. При этом уровни активностей кальция и магния существенно различаются. Для активностей MgO это интервал величин $1–10^{-3}$, для CaO – $10^{-3}–10^{-6}$. Магнезиальные и известковые скарны малых глубин с монтичеллитом, мервинитом, геленитом и др. по сравнению с другими типичными скарновыми фациями формируются при более высоких активностях кальция (на 0,5 порядка или выше).

Проведенный анализ показал также, что в гипабиссальных условиях смена магнезиальных скарнов магматической стадии известковыми скарнами в послемагматическую стадию происходит главным образом вследствие понижения температуры. Изменение температуры вызывает существенное изменение полей стабильности минералов, которое приводит к тому, что в диапазоне активностей магния и кальция, отвечающих контактам гранитоидов с доломитами, оказываются устойчивыми парагенезисы известковых скарнов.

Анализ устойчивости скарновых ассоциаций в хлоридном флюиде позволил установить, что поля устойчивости таких скарновых ассоциаций, как форстерит–диопсид, диопсид–волластонит и др., по активностям кальция и магния занимают обычно диапазон, не превышающий 1–2 порядка, поэтому во флюиде с постоянной концентрацией HCl при равных температурах и давлениях кальций имеет концентрацию, равновесную с упомянутыми ассоциациями, на 1–3 порядка выше, чем магний. В то же время активности CaO будут на 2–3 порядка ниже, чем у MgO.

Если при снижении температуры концентрации HCl^0, $MgCl_2^0$ и $CaCl_2^0$ во флюиде при скарнообразовании сохраняются (случай инфильтрации флюида постоянного состава), то это приведет к смене одних скарновых ассоциаций другими, более "кислотными". Например, понижение температуры от 1000 до 800 K может привести к смене диопсид-форстеритовой ассоциации кварцем. Такой вариант эволюции скарнового процесса является предельным, но он наглядно показывает основную тенденцию смены скарновых ассоциаций в постмагматическую стадию при понижении температуры, характерную для типичного процесса кислотного выщелачивания. Проходящие в природных условиях метасоматические реакции, видимо, влияют на состав флюида в сторону понижения его кислотности (концентрации HCl) и повышения концентраций кальция и магния. Этому понижению может препятствовать снижение давления, но, как показали расчеты, влияние его слабее противоположного воздействия температуры.

Моделирование физико-химических условий скарнообразования в системе $CaO–MgO–Al_2O_3–SiO_2–H_2O–CO_2–MeCl_2$

Предпринята попытка, используя принцип локального равновесия, провести математическое моделирование скарнообразующих процессов, протекающих под воздействием кальций- и магнийсодержащего хлоридного флюида. Рассмотрены два типа систем: 1) система, обязательным условием которой является равновесие с силикатными породами, а содержание во флюидной фазе кремнекислоты выступает фактором ее состояний; в природных условиях этот тип системы, по-видимому, реализуется в эндоскарновой части колонки (в контакте с алюмосиликатными породами); 2) система, равновесная с $CaCO_3$ в экзоскарновой (в контакте с карбонатами) части колонки. Расчеты выполнены с участием важнейших скарновых минералов в интервале температур 700–1000 K при P = 100 и 200 МПа. Для первого типа системы расчеты выполнены при условиях $a^{aq}_{H_4SiO_4} = a_{SiO_2}^{кр}$ и $m_{H_4SiO_4^{aq}} = 0{,}01m$; для второго – при X_{CO_2} = = 0,05 и 0,2. Все термодинамические данные для минералов взяты по [12]; для хлоридов – по результатам наших экспериментов (см. выше). Результаты расчетов представлены на диаграммах[1] рис. 24 и 25. Они показывают, что концентрация $CaCl_2$ во флюиде, равновесном со скарновыми минеральными ассоциациями, как правило, значительно выше концентрации $MgCl_2$. Верхний предел отношения m_{CaCl_2}/m_{MgCl_2}, при котором еще устойчивы типичные ассоциации магнезиальных скарнов (шпинель-форстеритсодержащие ассоциации), определен как 1,0–1,8 лог. ед. отношения этих хлоридов. Минимальный температурный предел – 550–500°C. Замещение магнезиальных скарнов известковыми происходит при повышении отношения $CaCl_2/MgCl_2$ во флюиде и понижении температуры. Переход от первых ко вторым сопровождается образованием клинтонитсодержащих ассоциаций. Уменьшение мольной доли CO_2 во флюиде понижает температуру и повышает отношение $CaCl_2/MgCl_2$ во флюидной фазе, при которых происходит замещение магнезиальных скарнов известковыми. Понижение содержания H_4SiO_4 во флюиде приводит к возникновению и расширению поля устойчивости клинтонитсодержащих ассоциаций.

[1] Приняты следующие условные обозначения минералов: *An* – анортит, *Br* – брусит, *Wol* – волластонит, *Gr* – гранат, *Gros* – гроссуляр, *Di* – диопсид, *Dol* – доломит, *Cc* – кальцит, *Q* – кварц, *Si* – SiO_2^{aq}, *Kl* – клинтонит, *Cord* – кордиерит, *Per* – периклаз, *Mag* – магнезит, *Tl* – тальк, *Tr* – тремолит, *Chl* – хлорит, *Sp* – шпинель.

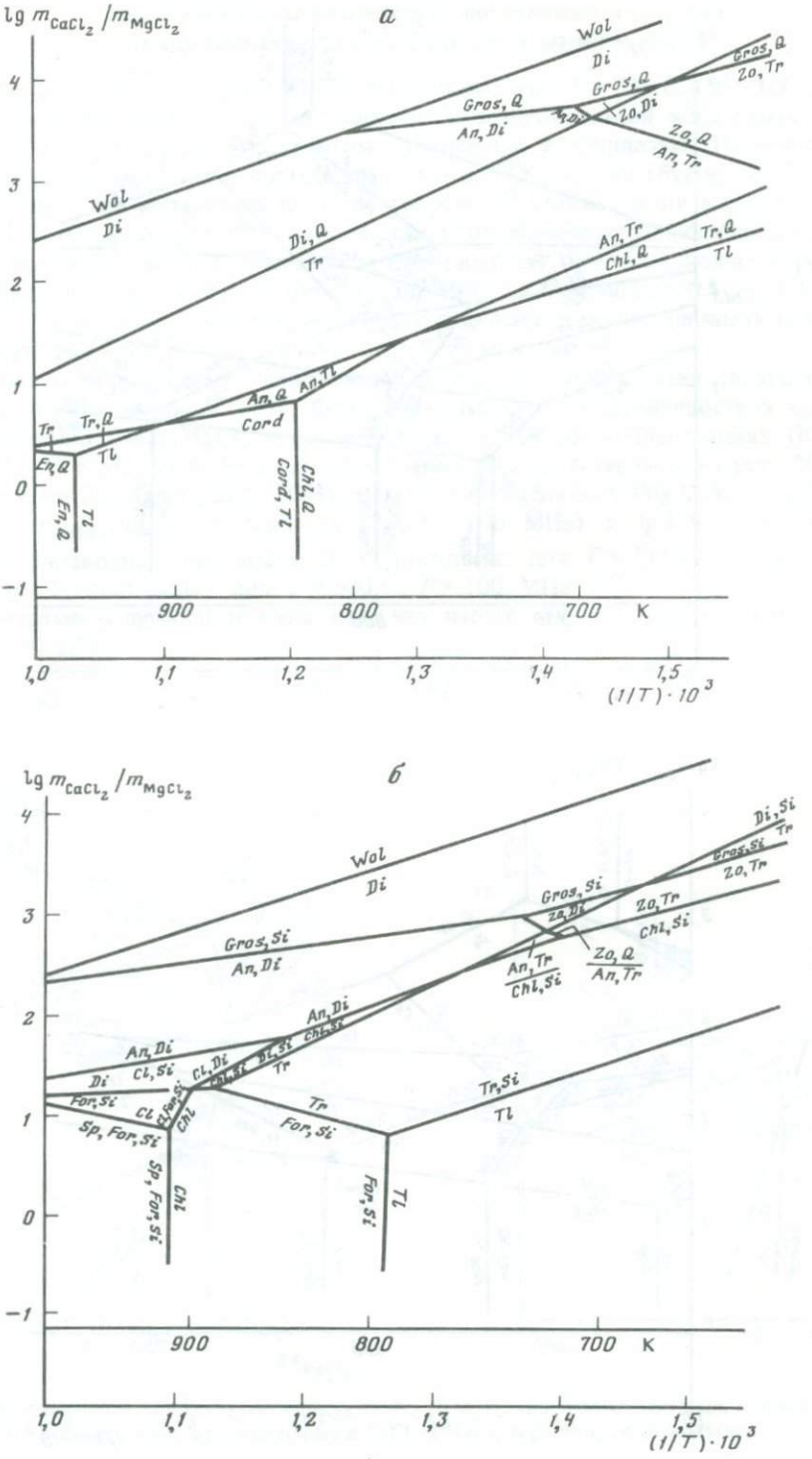


Рис. 24. Поля устойчивости скарновых минеральных ассоциаций в системе $CaO–MgO–Al_2O_3–SiO_2–H_2O–MCl_2$ при $P = 100$ МПа

а – при условии $a^{aq}_{SiO_2} = a^{kp}_{SiO_2}$; *б* – при условии $a^{aq}_{SiO_2} = 0{,}01\ m$

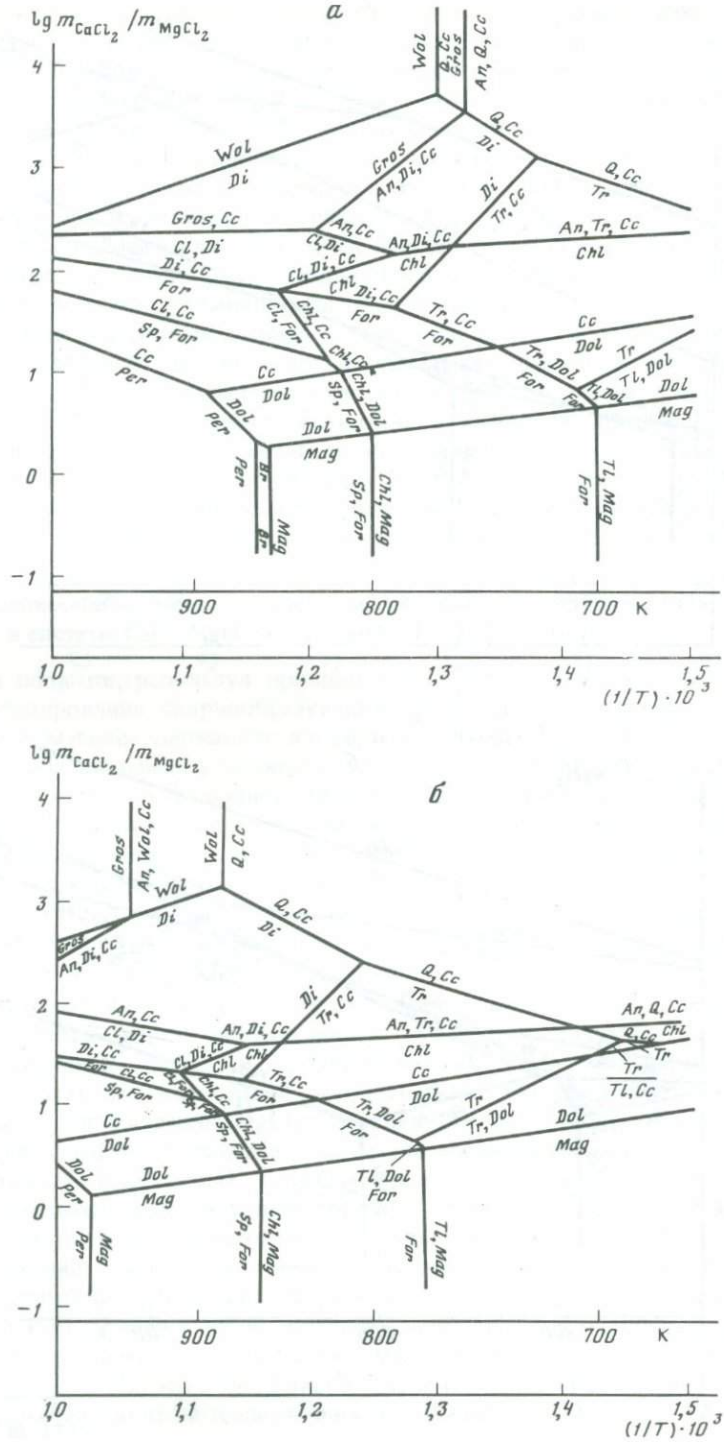


Рис. 25. Поля устойчивости скарновых минеральных ассоциаций в системе $CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2-H_2O-CO_2-MCl_2$

а – при P = 100 МПа, X_{CO_2} = 0,05; *б* – при P = 200 МПа, X_{CO_2} = 0,2

Экспериментальное исследование граничных реакций между магнезиальными и известковыми скарнами

Система SiO_2–Al_2O_3–$CaCl_2$–$MgCl_2$ исследована при $T = 700°C$ и $P = 100$ МПа. Опыты проводили по автоклавной методике с синтезированными исходными фазами – гроссуляром, анортитом, форстеритом, диопсидом и шпинелью. Изучение влияния растворов на состав образовавшихся минеральных ассоциаций (буфер *Mt–Hem*) позволило выделить три области составов растворов: 1) концентрация $MgCl_2$ от 0,0004 до 0,01 моль/л (C_{CaCl_2} – 0,1–0,2 моль/л), где устойчивы минеральные ассоциации диопсид–плагиоклаз и диопсид–шпинель, характерные для околоскарновых пород; 2) область форстерит–шпинель, при концентрации $MgCl_2 > 0{,}04$ моль/л ($C_{CaCl_2} = 1$ моль/л) – область магнезиальных скарнов; 3) область диопсид–анортит–шпинель при концентрациях $MgCl_2$ от 0,005 до 0,03 моль/л ($C_{CaCl_2} = 1$ моль/л).

Так как с образованием клинтонита связывают начало развития апомагнезиальных известковых скарнов [28], было изучено поле его устойчивости в зависимости от соотношения $CaCl_2/MgCl_2$ в растворе при различных концентрациях HCl и буферах Cu–Cu_2O и *Mt–Hem*. Результаты исследований представлены на рис. 26, 27. Изучение реакции $2CaMg_2Al_4SiO_{10}(OH)_2 + MgCl_2 = CaMgSi_2O_6 + 4MgAl_2O_4 + CaCl_2^0 + 2H_2O$, где $\lg K = m_{CaCl_2}/m_{MgCl_2} = -0{,}05 \pm 0{,}1$ (700°C, 100 МПа) и $\lg K = -0{,}05 \pm 0{,}1$ (600°C, 100 МПа) позволило рассчитать ΔG клинтонита: для $T = 700°C$, $P = 100$ МПа $\Delta G = -1264{,}6 \pm 1$ ккал/моль; для $T = 600°C$, $P = 100$ МПа $\Delta G = -1393{,}8 \pm 1$ ккал/моль. Предварительные расчеты показывают, что парагенезисы с клинтонитом устойчивы при $X_{CO_2} < 0{,}15$.

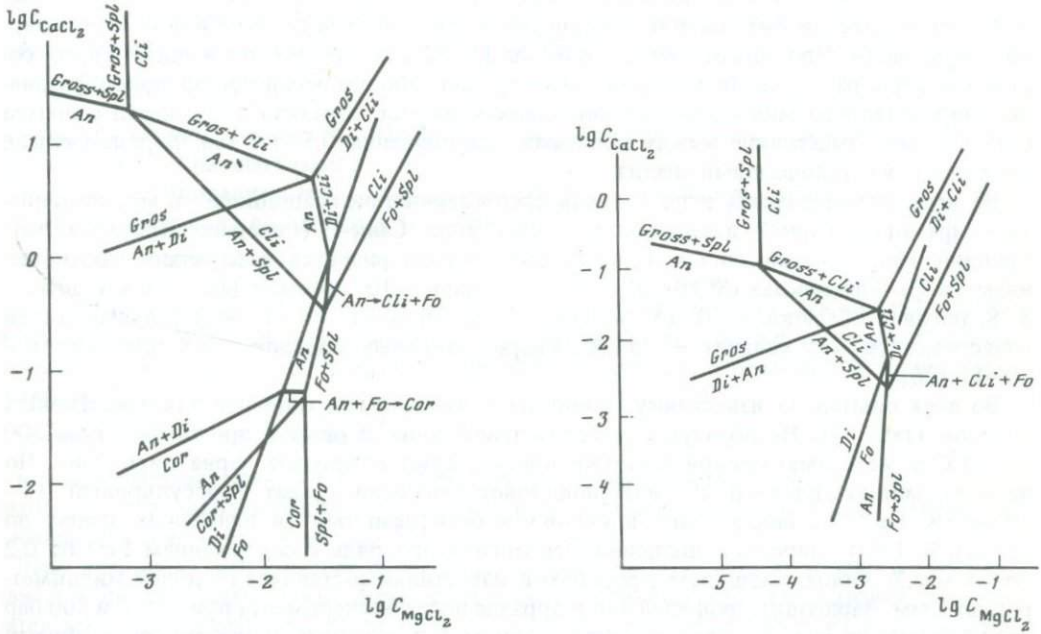


Рис. 26. Минеральные парагенезисы в системе SiO_2–Al_2O_3 при 700° С, 100 МПа, концентрации HCl = = 0,1 моль/л в зависимости от концентрации $CaCl_2$ и $MgCl_2$ в растворах (в моль/л)

Рис. 27. Минеральные парагенезисы в системе SiO_2–Al_2O_3 при 700° С, 100 МПа, концентрации HCl = = 0,025 моль/л в зависимости от концентрации $CaCl_2$ и $MgCl_2$ в растворах (в моль/л)

МОДЕЛИРОВАНИЕ ИНФИЛЬТРАЦИОННОЙ СКАРНОВОЙ ЗОНАЛЬНОСТИ

Развитию и критическому анализу теории метасоматической зональности, разработанной Д.С. Коржинским [20], постоянно уделяется большое внимание [9, 10, 13, 39]. Выводы об одновременном образовании и пропорциональном развитии зон диффузионной колонки, о резких фронтах замещения при метасоматозе, полученные теоретически [20], убедительно подтверждены циклом экспериментальных работ [15–17]. Аналогичные свойства метасоматической зональности предсказаны Д.С. Коржинским [20] и для инфильтрационного механизма образования колонок. Наряду с этим предполагается [9, 10] возможность и поочередного возникновения и развития зон инфильтрационной колонки, появления реакционных соотношений на контакте смежных зон [10], образования переходных зон сложного минерального состава в результате определенных соотношений скорости фильтрации раствора и констант скоростей реакции [9]. В настоящее время есть лишь единичные попытки экспериментальной проверки воззрений на механизм формирования инфильтрационной зональности [18, 32].

Задачей наших исследований являлось экспериментальное воспроизведение инфильтрационной метасоматической зональности фронтального типа и изучение состава, структуры и динамики ее развития.

Эксперименты были выполнены на проточной установке, предназначенной для изучения минеральных равновесий с независимой регулировкой давления на раствор и каркас породы [33]. В опытах использовали монолитные керны диаметром 9,6 мм и длиной 10–15 мм, выточенные из гранодиорита и известняка. На установке была выполнена серия опытов при температурах 450, 500, 550, 600 и 650°С, среднем давлении раствора 500 бар (градиент $P = 20–50$ бар/см) и эффективном давлении на каркас породы $P = 200$ бар. К свободному торцу гранодиорита непрерывно подводили 0,005 M раствор HCl (pH=2,32) с линейной скоростью $(0,8–1,0) \cdot 10^{-3}$ см/с. При просачивании сквозь гранодиорит раствор обогащался компонентами породы и поступал в карбонатную часть. Продолжительность опытов 15–22 сут. Извлеченный после опыта составной керн распиливали вдоль оси фильтрации. Минеральный состав новообразований определяли на микрозонде сканированием вкрест контакта двух пород с шагом 0,05–0,1 мм; расстояние между полосами сканирования 0,5–1,0 мм. В ряде случаев проводили рентгенофазовый анализ.

Во всех экспериментах использовали среднезернистый гранодиорит и мелкозернистый мраморизованный известняк месторождения Саяк-1 (Северное Прибалхашье). Средний минеральный состав гранодиорита характеризуется следующим соотношением (в %): плагиоклаз (№ 10–50) – 40–50, кварц – 10–20, калиевый полевой шпат – 3–8, роговая обманка – 10–15, биотит – 3–8, пироксен – 1–2; минеральный состав известняка (в %): кальцит – 85–90, кварц, калиевый полевой шпат, плагиоклаз – 10–15 [26].

Во всех опытах по известняку развивалась зональность, типичная для известковых скарнов (табл. 4). Не образуя самостоятельной зоны, в опытах при температуре 500 и 550°С в метасоматической колонке присутствуют отдельные зерна пироксена. По данным микрозондового и рентгенофазового анализов гранат гроссуляровый (3–10 мас.% Fe_2O_3), волластонит в основном безжелезистый (в отдельных зернах до 1,5 мас.% FeO), пироксен диопсид-геденбергитового ряда с содержанием FeO от 0,2 до 14 мас.%. Общая мощность проработки известняка составляет от долей миллиметров до 5 мм. Зарисовка профилей зон в образце после эксперимента при 550°С и 500 бар представлена на рис. 28, где отмечены границы зон, которые проведены по крайнему характерному минералу.

Из экспериментальных данных следует (см. табл. 4), что чем выше температура, тем меньше мощность образовавшейся колонки. В высокотемпературных опытах (600, 650°С) границы зон резкие. В опытах при более низких температурах границы зон размыты, что фиксируется по количеству непрореагировавшего известняка в вол-

Таблица 4

Строение инфильтрационных колонок в эксперименте (P = 50 МПа)

T, °C	Минеральный состав	Мощность, мм	Продолжительность эксперимента, ч
450	*Wol* | *Wol* + *Cc* | *Cc*	4,8	360
500	*Gros* + *Wol* + *Cc* | *Wol* + *Cc* | *Cc*	3,9	528
550	*Gros* | *Gr* + *Wol* + *Cc* | *Wol* + *Cc* | *Cc*	1,6	528
600	*Gros* | *Gr* + *Wol* + *Cc* | *Wol* + *Cc* | *Cc*	0,9	456
650	*Gros* | *Wol* | *Cc*	0,3	528

ластонитовой зоне. Тщательный анализ колонок субмиллиметровой мощности (до 100 мкм) показывает, что в отношении минерального состава колонка возникает и развивается одновременно. Предположение [9, 10] о поочередном появлении и развитии зон инфильтрационной метасоматической колонки в изотермических условиях пока не подтверждается.

Если не принимать во внимание переходные зоны, в эксперименте получены три вида колонок: *Wol*|*Cc* при T = 450°C; *Gr*|*Wol*|*Cc* при T = 600 и 650°C и *Gr*|*Wol*|*Cc* с отдельными зернами диопсида в гранатовой и волластонитовой зонах при T = 500 и 550°C. Для анализа взаимодействия раствора при различных соотношениях $C_{SiO_2}/C_{Al_2O_3}$ с известняком на рис. 29 в координатах $\lg a_{SiO_2} - \lg a_{Al_2O_3}$ приведена мультисистема с одним инертным компонентом – CaO, фиксированной активностью MgO и CO_2, образуемая ассоциацией из четырех фаз – диопсида, волластонита, гроссуляра и кальцита.

При соотношении активностей SiO_2 и Al_2O_3, соответствующем точке a_1 на диаграмме, будет устойчив волластонит, который, замещая кальцит по реакции

$$CaCO_3 + SiO_2 = CaSiO_3 + CO_2,$$

формирует колонку → |*Wol*|*Cc*. На фронте замещения активность кремния падает (направление $a_1 - 1$ на диаграмме).

Раствор с отношением $\lg a_{SiO_2}/\lg a_{Al_2O_3}$ (см. рис. 29, точка a_2) в начальный момент формирует гроссуляр по кальциту ($a_2 - 2$)

$$3CaCO_3 + 3SiO_2 + Al_2O_3 = Ca_3Al_2Si_3O_{12} + 3CO_2$$

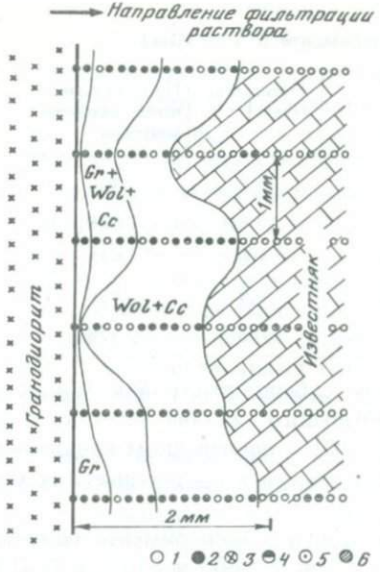
и волластонит по кальциту (см. рис. 29, *2–3*), образуя элементарную последовательность: гроссуляр–волластонит–кальцит. При постоянном притоке раствора исходной концентрации развитие зон связано с одновременным замещением волластонита гроссуляром ($a_2 - 4$)

$$3CaSiO_3 + Al_2O_3 = Ca_3Al_2Si_3O_{12}$$

и кальцита волластонитом (*4–3*). В результате взаимодействия раствора (a_2) с кальцитом будет развиваться колонка *Gr*|*Wol*|*Cc*, а активности SiO_2 и Al_2O_3 – меняться в направлении $a_2 - 4 - 3$ (см. рис. 29).

При исходном соотношении активностей SiO_2 и Al_2O_3, соответствующем точке a_3, как и в предыдущем случае, образуется гроссуляр-волластонит-кальцитовая последовательность при изменении раствора $a_3 - 5 - 3$. Так как состав поступающего раствора фиксирован, дальнейшее развитие зональности связано с замещением волластонита гранатом при изменении раствора в направлении $a_3 - 6$ (см. рис. 29). Взаимодействие раствора (точка *6*) с волластонитом будет приводить к образованию и гроссуляра и диопсида

$$CaSiO_3 + MgO + SiO_2 = CaMgSi_2O_6,$$



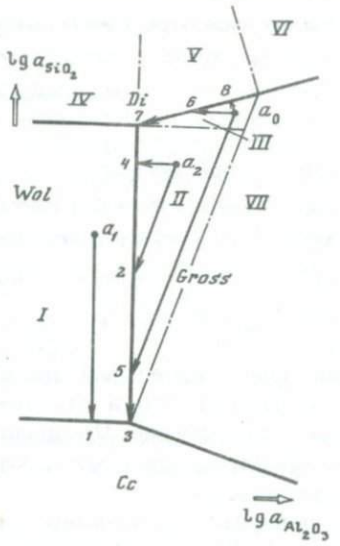


Рис. 28. Схема колонки, полученной экспериментально при давлении 50 МПа и температуре 550° С
1 — кальцит; *2* — гранат; *3* — волластонит; *4* — пироксен; *5* — кварц; *6* — плагиоклаз

Рис. 29. Диаграмма состояния одновариантной мультисистемы *Gros, Di, Wol, Cc*. Пояснения в тексте
I — *Wol* | *Cc*; *II* — *Cros* | *Wol* | *Cc*; *III* — *Gros* | *Gros* + *Di* | *Wol* | *Cc*; *IV* — *Di* | *Wol* | *Cc*; *V* — *Di* | *Gros* + + *Di* | *Wol* | *Cc*; *VI* — *Di* | *Gros* | *Cc*; *VII* — *Gros* | *Cc*

давая двуминеральную зону (*6*–*7*). Раствор (точка *7*), реагируя с кальцитом, образует волластонит (направление *7*–*3*), состоит из *Gr*|*Gr* + *Di*|*Wol*|*Cc*. В дальнейшем развитие зоны граната связано с замещением диопсида в пироксен-гранатовой зоне:

$$3CaMgSi_2O_6 + Al_2O_3 = Ca_3Al_2Si_3O_{12} + 3MgO + 3SiO_2$$

и изменением раствора в направлении a_3 – *8*. Таким образом, в результате фильтрации раствора a_3 через кальцит должна сформироваться последовательность гроссуляр–гроссуляр + диопсид–волластонит–кальцит, при этом на фронтах замещения активности SiO_2 и Al_2O_3 будут меняться в направлении a_3 – *8*–*7*–*3*.

Присутствие пироксена в опытах при температурах 500 и 550°С, по-видимому, отражает момент формирования самостоятельной пироксен-гранатовой зоны. На рис. 29 показаны возможные для этой диаграммы типы инфильтрационных колонок в зависимости от исходных соотношений SiO_2 и Al_2O_3.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Авчан Г.М., Матвеенко А.А., Стефанкевич З.Б.* Петрофизика осадочных пород в глубинных условиях. М.; Недра, 1979. 224 с.
2. *Аксюк А.М., Жуковская Т.Н., Самохвалова О.Л.* Распределение магния и железа между оливином и шпинелью по экспериментальным данным (T = 600–800°С, P = (1–4) 10^8 Па) // Очерки физико-химической петрологии. М.: Наука, 1982. Вып. 10. С. 36–45.
3. *Алехин Ю.В., Вакуленко А.Г., Лакштанов Л.З.* Фильтрационный эффект и его связи с конвективным и диффузионным массопереносом в пористых средах // Динамические модели физической геохимии. Новосибирск: Наука, 1982. С. 144–162.
4. *Алехин Ю.В., Жариков В.А., Иванова Л.И., Лакштанов Л.З.* Электроповерхностные свойства природных и искусственных пористых сред в гидротермальных условиях // Докл. АН СССР. 1984. 274, № 6. С. 1454–1457.
5. *Алехин Ю.В., Сидорова М.П., Иванова Л.И., Лакштанов Л.З.* Исследование электрокинетическо-

го потенциала и адсорбции ионов на Al_2O_3 и SiO_2 при высоких температурах и давлении // Коллоид. журн. 1984. 46, № 6. С. 1195–1198.
6. *Вакуленко А.Г., Алехин Ю.В.* Кислотно-основные смещения в системе H_2O–NaCl // Тез. I Всесоюз. симпоз. "Термодинамика в геологии". Суздаль, 1985. Т. 1. С. 158–159.
7. *Вакуленко А.Г., Алехин Ю.В.* Установка для определения растворимости в гидротермальных условиях методом радиоактивных индикаторов. Современная техника и методы экспериментальной минералогии. М.: Наука, 1985. С. 83–89.
8. *Витовтова В.М., Шмонов В.М.* Проницаемость горных пород при давлениях до 2000 кг/см² и температурах до 600°С // Докл. АН СССР. 1982. 266, № 5. С. 1244–1248.
9. *Голубев В.С., Шарапов В.Н.* К теории динамики изотермического инфильтрационного метасоматоза // Критерии рудоносности метасоматитов. Алма-Ата, 1972. Ч. 1. С. 36–48.
10. *Гулин С.А.* Закономерности формирования метасоматической зональности. Л.: Недра, 1972. 172 с.
11. *Добрынин В.М.* Деформация и изменение физических свойств коллекторов нефти и газа. М.: Недра, 1970. 237 с.
12. *Дорогокупец П.И., Карпов И.К.* Термодинамика минералов и минеральных равновесий. Новосибирск: Наука. 1984. 246 с.
13. *Жариков В.А.* Скарновые месторождения // Генезис эндогенных рудных месторождений. М.: Недра, 1968. С. 220–302.
14. *Жариков В.А., Власова Д.К.* Контактовые роговики и скарны месторождения Майхура // Физико-химические проблемы формирования горных пород и руд. М.: Изд-во АН СССР, 1961. Ч. 1. С. 326–386.
15. *Зарайский Г.П., Жариков В.А., Стояновская Ф.М.* Экспериментальное моделирование биметасоматической скарновой зональности // I Междунар. геохим. конгр. М.: ВИНИТИ, 1972. Т. 3, кн. 1. С. 38–58.
16. *Зарайский Г.П., Жариков В.А., Стояновский Ф.М.* Экспериментальное изучение биометасоматического скарнообразования. I. Взаимодействие окислов и карбонатов кальция и магния с кварцем // Очерки физико-химической петрологии. М.: Наука, 1974. Вып. 4. С. 29–71.
17. *Зарайский Г.П., Жариков В.А., Стояновская Ф.М.* Экспериментальное изучение биметасоматического скарнообразования. II. Взаимодействие окислов и карбонатов кальция и магния с алюмосиликатными средами // Очерки физико-химической петрологии. М.: Наука, 1975. Вып. 5. С. 16–50.
18. *Иванов И.П.* Эксперименты по гидротермальному метаморфизму слюдяных сланцев в динамических условиях // Тр. Шестого совещ. по эксперим. и технич. минералогии и петрографии. М.: Наука, 1962. С. 53–60.
19. *Калинин А.С., Ревердатто В.В.* Флюидно-магматическая модель плутоно-метаморфизма и анатексиса // Докл. АН СССР. 1980. 250, № 2. С. 416–418.
20. *Коржинский Д.С.* Теория метасоматической зональности. М.: Наука, 1982. 104 с.
21. *Коржинский М.А.* Апатитовый твердый раствор как индикатор летучести HCl^0 и HF^0 в гидротермальном флюиде // Геохимия, 1981. № 5. С. 689–706.
22. *Коржинский М.А.* Режим HCl^0 и HF^0 в гидротермальном флюиде при различных эндогенных процессах // Экспериментальные исследования эндогенного рудообразования. М.: Наука, 1983. С. 103–113.
23. *Коржинский М.А.* Диопсид-волластонитовое равновесие в хлоридном надкритическом флюиде // Геохимия. 1985. № 10. С. 1430–1440.
24. *Коржинский М.А.* Соотношение кальция и железа в хлоридном надкритическом флюиде в равновесии со скарновыми минеральными ассоциациями // Геохимия. 1986. № 10. С. 1392–1401.
25. *Мартынова О.И.* Некоторые вопросы растворимости малолетучих неорганических соединений в водяном паре при высоких температурах и давлениях // Журн. физ. химии, 1964. 38, № 5. С. 1065–1076.
26. *Мирошниченко Л.А., Фомичев В.И., Кузнецова Е.И.* Метасоматиты Саякского рудного района Прибалхашья. Алма-Ата: Наука, 1971. 184 с.
27. *Новохатский И.А., Ленев Л.М.* Термодинамика восстановления алюмината железа окисью углерода // Изв. АН СССР. Сер. Металлург. и горн. дело. 1963. № 6. С. 107–113.
28. *Перцев Н.Н.* Высокотемпературный метаморфизм и метасоматизм карбонатных пород. М.: Наука, 1977. 256 с.
29. *Пуртов В.К., Ятлук Г.М.* Экспериментальные исследования процессов мобилизации петрогенных компонентов в гидротермальных системах. Свердловск: ИГГ УНЦ АН СССР, 1982. 62 с.
30. *Пучков Л.В., Зарембо В.И.* Стандартные значения термодинамических функций электролитов в водных растворах при повышенных температурах и давлениях // Геохимия. 1978. № 11. С. 1671–1676.
31. *Рябчиков И.Д.* Термодинамика флюидной фазы гранитоидных магм. М.: Наука, 1975. 231 с.
32. *Сыромятников Ф.В., Воробьев И.М.* Опыт экспериментального моделирования процесса образования известковых скарнов // Докл. АН СССР. 1969. 184, № 3. С. 690–693.
33. *Шмонов В.М., Чернышов В.М.* Установка с неравным давлением на флюид и твердые фазы //

Проблемы эксперимента в твердофазовой и гидротермальной аппаратуре высокого давления. М.: Наука, 1982. С. 124–128.
34. *Шмулович К.И., Котова Н.П.* Минеральные равновесия в высокотемпературном флюиде H_2O–CO_2–электролит // Геохимия. 1982. № 10. С. 1440–1453.
35. *Boctor N.Z., Popp R.K., Frantz J.D.* Mineral-solution equilibria. VI: Solubilities and the thermodynamic properties of $FeCl_2$ in the System Fe_2O_3–H_2–H_2O–HCl // Geochim. et cosmochim. acta. 1980. **44.** P. 1509–1518.
36. *Chou J.M.* Calibration of oxygen buffers at elevated *P* and *T* using the hydrogen fugacity sensor // Amer. J. Sci. 1978. **63.** P. 690–703.
37. *Chou J.M., Eugster H.P.* Solubility of magnetite in supercritical chloride solution // Ibid. 1977. **277.** P. 1296–1314.
38. *Fabries J.* Spinel-olivine geothermometry in peridotites from ultramafic complexes // Contribs. Mineral. and Petrol. 1979. **69.** P. 329–336.
39. *Frantz J.D., Weisbrod A.* Infiltration metamorphism in the system K_2O–Al_2O_3–SiO_2–H_2O–HCl // Carnegie Inst. Wash. Yb. 1973. **72.** P. 507–515.
40. *Frantz J.D., Popp R.K., Boctor N.Z.* Mineral-solution equilibria. V: Solubilities of rock-forming minerals in supercritical fluids // Geochim. et cosmochim. acta. 1981. **45.** P. 69–77.
41. *Fujii T.* Fe-Mg Partitioning between olivine and spinel // Carnegie Inst. Wash. Yb. 1978. **76.** P. 563–569.
42. *Gehrig M.* Phasengleichgewichite und PVT-Daten ternarer Mischungen aus Wasser, Kohlendioxid und Natriumchlorid bis 3 kbar und 550°C: Thes. Diss. Freiburg, 1980. 109 p.
43. *Helgeson H.C., Kirkham D.H.* Theoretical prediction of the thermodynamic properties of aqueous electrolytes at high pressures and temperatures. III: Equation of the state for aqueous species at infinite dilution // Amer. J. Sci. 1976. **276,** N 2. P. 97–210.
44. *Hilbert R.* PVT-Daten von Wasser und von wässrigen Natriumchlorid-losungen bis 873 K, 4000 bar und 25 Gewichtsprozent NaCl. Freiberg: Hochschulverlag, 1979. 212 s.
45. *Munoz J.L., Eugster H.* Experimental control of fluorine reactions in hydrothermal systems // Amer. Mineral. 1969. **54.** P. 943–959.
46. *Munoz J.L., Ludington S.D.* Fluoride-hydroxil exchange in biotite // Amer. J. Sci. 1974. **274.** P. 396–413.
47. *Popp R.K., Frantz J.D.* Mineral solution equilibria. II: An experimental study of mineral solubilities and the thermodynamic properties of aqueous$CaCl_2$ in the system CaO–SiO_2–H_2O–HCl // Geochim. et cosmochim. acta. 1979. **47.** P. 1777–1790.
48. *Robie R.A., Hemingway B.S. Fisher J.R.* Termodynamic properties of minerals and related substances at 298,15 K and 1 bar (10^5 pascals) pressure and at higher temperature // Geol. Surv. Bull. 1978. **1452.** 456 p.
49. *Roeder P.L., Campbell I.H., Jamieson H.E.* A re-evaluation of the olivine-spinel geothermometer // Contribs. Mineral. and Petrol. 1979. **68.** P. 325–334.
50. *Shmulovich K.I., Shmonov V.M., Zharikov V.A.* The thermodynamics of supercritical fluid systems // Advances in Physical Geochemistry. N.Y.: Springer, 1982. Vol. 2. P. 173–190.
51. *Sourirajan S., Kennedy G.C.* The system H_2O–NaCl at elevated temperatures and pressures // Amer. J. Sci. 1962. **260.** P. 115–141.
52. *Takenouchi S., Kennedy G.C.* The solubility of carbon dioxide in NaCl solutions at high temperatures and pressures // Amer. J. Sci. 1965. **263.** P. 445–454.

УДК 550.89

И.П. Иванов, В.С. Коржинская, В.А. Покровский, В.А. Синицын

ГИДРОТЕРМАЛЬНЫЙ СИНТЕЗ И РЕАКЦИИ ГИДРОЛИЗА ТЕМНОЦВЕТНЫХ МИНЕРАЛОВ

В процессах зонального метасоматического замещения горных пород под воздействием восходящих водно-солевых растворов главную роль играют реакции гидролиза минералов, слагающих эти породы. Экспериментальные данные по реакциям гидролиза позволяют оценить состав и концентрацию раствора, равновесного с минеральными ассоциациями в зонах колонки, а также рассчитать значения стандартной свободной энергии образования минералов и компонентов раствора. Хорошо известны работы по гидролизу минералов алюмосиликатного состава [1, 3]. Однако пока практически полностью отсутствуют такие данные для темноцветных минералов, слагающих как внешние, так и внутренние зоны гидротермального изменения вмещающих пород. В первую

очередь это касается хлорита, анкерита, пирита, эпидота (кислотный метасоматизм) и щелочных амфиболов и пироксенов (щелочной метасоматизм).

Ниже приведены результаты экспериментального изучения равновесий реакций гидролиза: 1) магнезиального и магнезиально-железистого хлорита – с образованием пирофиллита (и магнетита в присутствии железа) при избыточном кварце; 2) альбита – с образованием железистого хлорита в присутствии кварца; 3) магнезиорибекита – с образованием кварца, гематита и талька; 4) эгирина – с образованием кварца и гематита. В исследованиях использованы природные и синтетические минералы, исчерпывающие характеристики которых приведены перед описанием указанных реакций. Кроме того, в статье представлены предварительные данные по растворимости бадделеита в водных хлоридных растворах при высоких температуре и давлении.

ЭКСПЕРИМЕНТЫ ПО ГИДРОЛИЗУ МАГНЕЗИАЛЬНОГО ХЛОРИТА

В опытах с магнезиальным хлоритом использованы синтетические (клинохлор, пирофиллит 1Tc, α-кварц) и природные (пирофиллит 2M) фазы. Клинохлор синтезирован из стехиометрической гелевой смеси при 750° С и 6 кбар в течение 2 сут. Размеры полученных кристаллов – до 30 мкм; в ряде случаев наблюдались более крупные чешуйки, различимые невооруженным глазом. Состав определяли на рентгеновском микроанализаторе "Camebax" с помощью полупроводникового детектора по методике [10]. Формула минерала: $Mg_{4,8}Al_{2,4}Si_{2,8}O_{10}(OH)_8$ (среднее из восьми анализов). Пирофиллит 1Tc синтезирован из гелевой смеси стехиометрического состава при 430° С и 1 кбар за 60 сут. Природный пирофиллит 2M (из коллекции кафедры минералогии геологического факультета МГУ) отбирали из образца, в котором он находится в тонком срастании с α-кварцем. Микрозондовый анализ показал практически полное отсутствие примесей. Состав его выражается формулой $Al_2(Si_{3,98}Al_{0,02})O_{9,98}(OH)_{2,02}$ (среднее из четырех определений). В опытах использован также синтетический α-кварц (ВНИИСИМС).

Исходные растворы, содержащие 0,1 моль/кг $MgCl_2$, готовили из бидистиллированной воды и реактива $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ марки "х.ч.". Необходимую концентрацию кислоты HCl получали разбавлением стандартных растворов. Содержание магния контролировали методом комплексометрического титрования с эриохромом черным. Концентрацию кислоты в закаленных растворах оценивали путем прецизионной pH-метрии. Замеры проводили на приборе "Radelkis OP-205" в микроячейках из фторопласта с помощью серийных электродов – измерительного стеклянного и каломельного электрода сравнения в объеме раствора 0,2–0,4 мл с точностью ±0,05 ед. pH.

Принимая идеальную структуру пирофиллита, уравнение разложения клинохлора (с учетом его состава) можно записать в виде

$$0{,}2083Хл + 0{,}417Кв + 2HCl = 0{,}25Пф + 1{,}583H_2O + MgCl_2. \quad (1)$$

Результаты изучения равновесия (1) на гидротермальной установке [4] приведены на рис. 1, *1*. Опыты с природным и синтетическим пирофиллитом при 400° С дали несколько различающиеся результаты. С природным образцом равновесие устанавливалось в менее кислых растворах. Для подтверждения тенденции уменьшения кислотности равновесных растворов с уменьшением температуры были поставлены опыты при 260° С с использованием природного каолинита (Велико-Гороменецкое месторождение). По данным рентгенофазового анализа исходный природный образец состоял только из каолинита. В качестве примесей химическим анализом установлены (в %): Na_2O – 0,09; K_2O – 0,21; Fe_2O_3 – 0,29; CaO – 0,07; MgO – 0,02. Положение равновесия при этой температуре показано на рис. 1 стрелками.

Равновесные отношения компонентов $\lg(m_{MgCl_2}/m^2_{HCl})$, полученные обработкой экспериментальных данных в опытах с пирофиллитом 2M, составили 3,20; 4,63; 5,68;

[1] Приняты следующие обозначения: *Гем* – гематит, *Кв* – кварц, *Мг* – магнетит, *Пф* – пирофиллит, *Риб* – рибекит, *Та* – тальк, *Хл* – хлорит, *Эг* – эгирин.

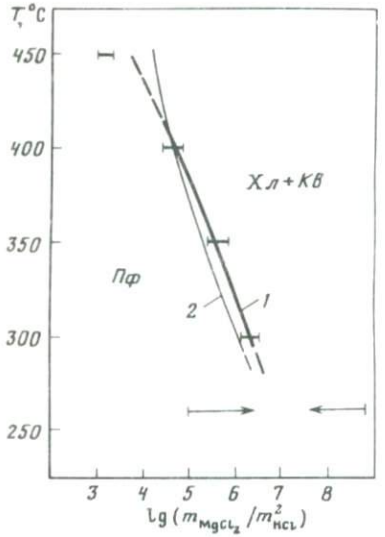


Рис. 1. Температурная зависимость концентрационной (*1*) и термодинамической $\lg[Mg^2]/[H^+]^2$ (*2*) констант равновесия реакции гидролиза Mg-хлорита при P_{H_2O} = 1 кбар (линии разграничивают поля стабильности *Хл* + *Кв* и *Пф*)

6,30 (±0,2) при 450, 400, 350 и 300°С соответственно. Равновесие с политипом 1 Тс при 400°С характеризуется величиной 4,10 ± 0,25.

При термодинамической обработке экспериментальных данных использованы термодинамические функции кварца и пирофиллита – из [7], частиц Mg^{2+} (р-р), H_4SiO_4 (р-р) – из [8]. Для оценки степени ионизации растворов ($MgCl_2$ + HCl) при повышенных температуре и давлении использованы литературные данные по константам диссоциации HCl [14] и $MgCl_2$ [12]. Расчет термодинамических функций Mg-хлорита состава $Mg_{4,8}Al_{2,4}Si_{2,8}O_{10}(OH)_8$ при повышенной температуре выполнен с использованием $S^0_{298,15}$ и уравнения теплоемкости клинохлора, приведенных в [2], $S^0_{298,15}$ = 471,62 Дж/моль · К; $C^0_p = 670{,}36 + 189{,}07T \cdot 10^{-3} - 166{,}02T^2 \cdot 10^{-5}$ (298–1000К).

Расчет равновесного состава экспериментальных растворов выполнен по программе GIBBS [11]. Допускалось, что возможные продукты гидролиза иона Mg^{+2} (р-р) не образуются в ощутимых количествах. Коэффициенты активности заряженных частиц оценивались по уравнению Дебая–Хюккеля в форме второго приближения. Активность воды принималась равной единице. Оценка величины стандартной свободной энергии образования клинохлора изученного состава выполнена по экспериментальным данным (при 400°С). Она дала значение $\Delta G^0_{f\,298}$ хл = –8255,0 ± 6,0 кДж/моль.

Результаты расчета равновесия (1) в интервале температур 300–450°С при давлении 1 кбар показаны на рис. 1, *2*. Рассчитанные величины равновесных отношений компонентов согласуются с экспериментальными при 300, 350, 400°С; но они не согласуются при 450°С. Плохое согласие эксперимента и расчета выше 400°С может быть обусловлено тем, что при этих температурах пирофиллит нестабилен (замещается андалузитом). Это может быть также связано с погрешностью эксперимента и низкой точностью термодинамических свойств опорных ионов при высоких *T*, *P*.

Полученная величина $\Delta G^0_{f,298}$ клинохлора состава $Mg_{4,8}Al_{2,4}Si_{2,8} \cdot O_{10}(OH)_8$ заметно более отрицательная, чем свободная энергия образования клинохлора идеального состава (–8232,33 кДж/моль), и менее отрицательная, чем $\Delta G^0_{f,298}$ Mg-хлорита состава $Mg_{4,5}Al_3Si_{2,5} \cdot O_{10}(OH)_8$ (–8389,70 кДж/моль), которые приведены в [2]. Полученная величина находится в лучшем согласии с данными [2], чем с данными [13].

ЭКСПЕРИМЕНТЫ ПО ГИДРОЛИЗУ МАГНЕЗИАЛЬНО-ЖЕЛЕЗИСТЫХ ХЛОРИТОВ

Изучение проведено на двух образцах хлорита, различающихся по содержанию железа. Первый образец с меньшим содержанием железа – природный хлорит (Урал), который по данным рентгеновского анализа относится к 14 Å полиморфной модификации. По данным рентгеноспектрального анализа он имеет следующую кристаллохимическую формулу: $Mg_{4,1}Fe_{0,9}Al_2Si_3O_{10}(OH)_8$ (среднее из восьми определений), точность определений ±0,05 форм.ед. Второй образец хлорита синтезирован из смеси реактивов с соотношением катионов Mg : Fe : Al : Si = 2,5 : 2,5 : 2 : 3. В качестве компонентов смеси служили гель $Al_2Si_3O_9$, реактив MgO (марки "о.с.ч.") и металлическое (карбонильное) железо. Параметры синтеза: *T* = 525°С, *P* = 6 кбар, длительность опыта 14 сут, кислородный буфер Ni–NiO. Чешуйки хлорита гексагонального облика имеют размеры 5–30 мкм. По данным рентгеновского анализа он принадлежит к 14 Å полиморфной разности, име-

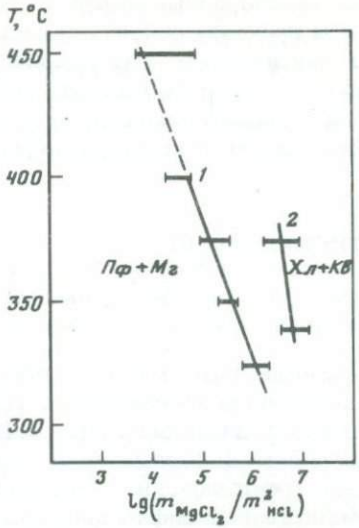


Рис. 2. Температурная зависимость концентрационной константы равновесия реакций гидролиза Mg-Fe-хлоритов при $P = 1$ кбар

1 – реакция гидролиза (2); *2* – реакция гидролиза (3)

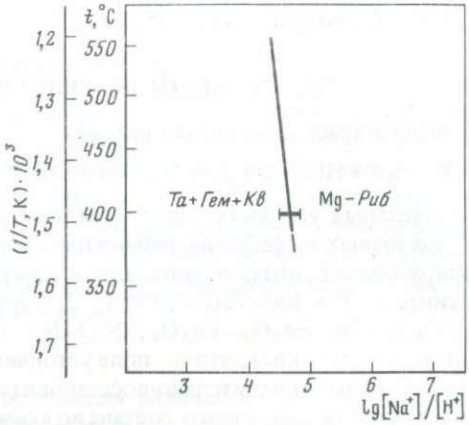


Рис. 3. Температурная зависимость термодинамической константы реакции (4) и поля стабильности Mg-*Риб* и *Та* + *Гем* + *Кв* при $P = 1$ кбар

ет примесь магнетита. Состав хлорита определен локальным рентгеноспектральным анализом. Расчет по методике [10] дал кристаллохимическую формулу этого хлорита – $Mg_{2,85}Fe_{2,20}Al_{1,90}Si_{3,05}O_{10}(OH)_8$ (среднее из 14 определений). В обоих образцах методом ЯГР подтверждено отсутствие трехвалентного железа.

Экспериментальное изучение реакций гидролиза этих хлоритов также выполнено методом моновариантной ассоциации (с измерением pH закаленного раствора). В состав ассоциации входили хлорит соответствующего состава, синтетический магнетит (условия синтеза: $T = 650°C$, $P = 1$ кбар, длительность 5–10 сут, буфер Ni–NiO), указанный ранее α-кварц (чистота 99,99%) и природный пирофиллит, который использован в реакции с Mg-хлоритом. Реакции соответственно имеют следующий вид:

$$0{,}244Хл + 0{,}244Кв + 2HCl + 0{,}036O_2 = 0{,}244Пф + 0{,}072Мг + 2MgCl_2 + 1{,}73H_2O, \quad (2)$$

$$0{,}351Хл + 0{,}263Кв + 2HCl + 0{,}128\ O_2 = 0{,}333Пф + 0{,}256Мг + 2MgCl_2 + 2{,}07H_2O. \quad (3)$$

Опыты проведены в герметизированных золотых ампулах (диаметр 8 мм, толщина стенки 0,2 мм). В ампулу помещали кислородный буфер *Мг–Гем* (300–400 мг). Моновариантная ассоциация минералов (30–40 мг) находилась в отдельной открытой золотой ампуле, помещенной внутри большой ампулы. Исходные растворы: $H_2O + MgCl_2 + HCl$ заданного состава. Анализ раствора и твердой навески после закалки проводили так же, как в опытах с Mg-хлоритом.

Результаты экспериментов представлены на рис. 2. Сопоставление рис. 1 и 2 показывает, что концентрационные константы гидролиза для чисто магнезиального хлорита и хлорита, содержащего примерно равные количества магния и железа, практически мало различаются. В то же время они существенно различаются для Mg-хлорита и высокожелезистого хлорита (см. рис. 2, *2*). Кроме двух магнезиально-железистых хлоритов, был синтезирован чистый железистый хлорит. Он получен из исходных смесей с различным соотношением Fe : Al : Si в интервале температур 450–600° C и давлений 1–8 кбар [10]. Прямыми определениями состава на микрозонде показано, что независимо от соотношения компонентов в исходном веществе и параметров синтеза образуется железистый хлорит (дафнит), имеющий кристаллохимическую формулу $Fe_{4,4}Al_{3,2}Si_{2,4}O_{10}(OH)_8$.

Содержание окисного железа не превышает 1–2 мас.% (кислородный буфер Ni–NiO). Превращение исходного вещества в 14 Å хлорит всегда проходит стадию образования септохлорита, причем длительность перехода сильно зависит от внешних условий синтеза (T, P, f_{O_2}). При температуре до 500°С и давлении до 3,5 кбар 14 Å хлорит не образовывался в опытах длительностью до 60 сут [10]. В окислительно-восстановительных условиях, задаваемых буфером гематит + магнетит, септохлорит оставался устойчивым при 525°С и P-6кбар в течение 45 сут.

ЭКСПЕРИМЕНТЫ ПО ГИДРОЛИЗУ МАГНЕЗИОРИБЕКИТА

Исследована моновариантная реакция

$$0{,}5\ \text{Mg-}Риб + HCl = 0{,}5\ Та + 0{,}5\,Гем + 2Кв + NaCl + 0{,}5\,H_2O \qquad (4)$$

в окислительных условиях. Много усилий было затрачено на синтез магнезиорибекита. Синтез щелочных амфиболов рибекитового ряда представляет самостоятельную задачу. Гидротермальный синтез осуществляли из стекол в широком диапазоне составов. Параметры синтеза: T = 400–750°С, P = 1; 2; 6 кбар; кислородные буферные смеси – CuO–Cu_2O, Cu_2O–Cu, Fe_2O_3–Fe_3O_4, NiO–Ni. Установлено (рентгеновский, рентгеноспектральный, ЯГР методы), что в поле устойчивости гематита состав амфиболов определяется в основном окислительно-восстановительными условиями. При буфере куприт–тенорит из смесей различного состава во всем интервале температур и давлений образуется магнезиорибекит (фаза, не содержащая двухвалентного железа). В условиях опытов, контролируемых по фугитивности кислорода медно-купритовой буферной ассоциацией, состав синтезируемых твердых растворов амфиболов изменяется по содержанию железистого минала от 5 (при 550°С, $P_{общ}$ = 2 кбар) до 20 мас.% (при 475°С, 2 кбар). В поле устойчивости магнетита (буфер NiO–Ni) состав амфиболов зависит как от T–P параметров синтеза, так и от состава исходного вещества и определяется обменными равновесиями между щелочными и железо-магнезиальными амфиболами. Однако даже в крайне магнезиальной области (стехиометрия магнезиорибекита) образуется щелочной амфибол с содержанием железистого минала 50–55 мол.% (600°С, 1 кбар).

Синтез талька в гидротермальных условиях осуществлен по ампульной методике из гелевой смеси стехиометрического состава с небольшим избытком SiO_2 в ее составе (3 мас.%) по методу [15].

Гематит получен путем прокаливания тонкокристаллического реактива марки "о.с.ч." на воздухе при температуре 1000°С в течение 1 ч. Синтезируется фаза α-Fe_2O_3.

Реакция (4) изучена методом моновариантной ассоциации по ампульной методике с использованием кислородного буфера CuO–Cu_2O. Исследования проведены в интервале температур 400–600°С, P = 1 кбар. В качестве электролита использованы растворы 1M NaCl + 1M HCl. Концентрация соляной кислоты составляла в исходных растворах 10^{-5}–10^{-3} моль/кг H_2O. В состав моновариантной ассоциации входили синтетические фазы, описание которых приведено выше. Масса твердой навески составляла 30–40 мг, раствора – 0,7–0,8 мл. Длительность опытов 8–20 сут. После окончания опытов измеряли pH и концентрацию магния в закаленных растворах для температур 600, 550, 500, 450 и 400°С; значения pH (±0,1 ед. pH) и $\lg \Sigma Mg$ (±0,2) составили соответственно 4,55 и –3,05; 5,05 и –3,1; 5,60 и –3,3; 6,00 и –3,45; 6,22 и –3,8. Для оценки величины K_p проводили термодинамические расчеты на ЭВМ по программе [5]. Температурная зависимость рассчитанной величины $\lg K_p = \lg [Na^+] / [H^+]$ при P = 1 кбар представлена на рис. 3. Кислотность раствора для T–P параметров опытов оценивали из константы реакции

$$1/3\ Та + 2H^+ = 4/3\ Кв + 8/3\ H_2O + Mg^{2+}$$

и экспериментально полученных значений ΣMg.

Полагая, что исходная концентрация NaCl, равная 1 моль/кг H_2O, не изменяется в ходе опытов, находили величину K_p. Расчеты на ЭВМ [5], моделирующие закалку раство-

ров и сравнение расчетных и экспериментальных величин закалочного pH раствора, показали, что величины pH, полученные в экспериментах выше 450° С при 1 кбар, заметно больше расчетных. Близость этих величин достигалась только для температур менее 450° С. Очевидно, указанные различия связаны с подщелачиванием растворов при закалке опытов, что, в свою очередь, обусловлено гидролизом магния в водном растворе при высоких температурах [9].

ЭКСПЕРИМЕНТЫ ПО ГИДРОЛИЗУ ЭГИРИНА

В опытах использованы синтетические минералы – эгирин, гематит и кварц. Эгирин синтезирован по методике [6]. Анализ состава минерала на микрозонде и рентгеновским и оптическим методами показал, что он соответствует акмиту. Гематит и кварц использовали те же, что и в предыдущих экспериментах по гидролизу темноцветных минералов. Поскольку эгирин гидролизуется при более высоких значениях pH, то воздействующий раствор H_2O + NaCl + HCl здесь не пригоден. Поэтому был использован раствор H_2O + NaOH, в котором концентрация щелочи варьировала в широких пределах. С учетом сказанного реакция гидролиза эгирина имеет вид:

$$Эг + 0{,}5\ H_2O = 0{,}5\ Гем + 2\ Кв + NaOH. \qquad (5)$$

Описанная выше методика определения положения равновесия реакции по значению pH закалочного раствора в данном случае не позволяет получить необходимую точность, так как вблизи нейтральной точки воды (± 2 порядка pH) даже при незначительном изменении концентрации NaOH в исходном растворе весьма существенно изменяется его pH.

Поэтому при изучении равновесия реакции (5) авторами была применена новая методика. Сущность ее заключается в том, что при заданных T и P равновесная концентрация NaOH в растворе может быть достаточно точно определена путем нахождения точки равной растворимости инертных компонентов ($\Sigma SiO_2^{(aq)}$ и $\Sigma Fe^{(aq)}$) при насыщении исходного раствора NaOH дивариантными минеральными ассоциациями левой (эгирин) и правой (кварц + гематит) частей моновариантной реакции (5). Результаты могут быть представлены на диаграмме в координатах $\Sigma m_i - \lg m_{NaOH}$, где i – инертный компонент, m_{NaOH} – концентрационная константа равновесия реакции (5). На рис. 4 приведены такие диаграммы, построенные по экспериментальным данным при 400, 425, 450 и 475° С и P = 1 кбар. Как следует из этих диаграмм, предложенный метод "растворимости инертного компонента" позволяет получить точность эксперимента в пределах

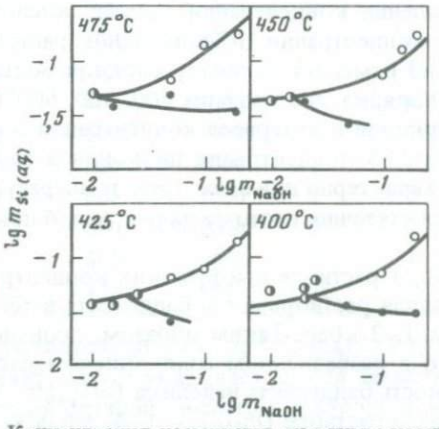


Рис. 4. Концентрация насыщения инертным компонентом $\lg \Sigma SiO_2(aq)$ дивариантных минеральных ассоциаций (*Эг* и *Кв* + *Гем*) при P = 1 кбар (кислородный буфер $CuO–Cu_2O$)

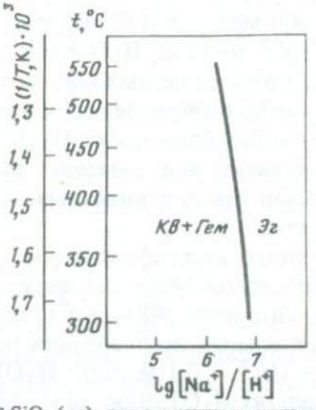


Рис. 5. Температурная зависимость термодинамической константы равновесия $\lg[Na^+]/[H^+]$ реакции (5) и поля стабильности *Эг* и *Кв* + *Гем* при P = 1 кбар

± (0,2–0,3) порядка K_p. Обработка полученных результатов на ЭВМ по программе [11] с учетом явлений электролитической диссоциации, комплексообразования и гидролиза в растворе дает возможность получить зависимость между температурой и термодинамической константой равновесия ($\lg [Na^+]/[H^+]$) реакций (5) при P = 1 кбар. Результаты представлены на рис. 5. Сопоставление этой диаграммы с диаграммами рис. 1–3 показывает, что равновесие гидролиза эгирина существенно сдвинуто в область щелочных растворов с более высокой активностью иона натрия по сравнению с равновесиями гидролиза магнезиорибекита и хлоритов магнезиально-железистого состава.

РАСТВОРИМОСТЬ БАДДЕЛЕИТА В РАСТВОРЕ H_2O+ HCl

Данные по растворимости бадделеита (ZrO_2) в хлоридном растворе представляют интерес в связи с гидротермальным синтезом совершенных кристаллов окисла и силиката циркония в условиях наиболее простых систем ZrO_2–H_2O–HCl и ZrO_2–SiO_2–H_2O–HCl. В этих системах могут быть получены формы существования (частицы) циркония в растворе и определены их стандартные значения свободной энергии, что имеет важное значение для исследования природных рудоносных растворов. В литературе отсутствуют сведения о растворимости бадделеита в хлоридных растворах при высоких параметрах. Ниже представлены результаты первой серии экспериментов, которые проводятся авторами в указанных выше системах.

Эксперименты проведены в интервале температур 400–600°С и давлений 0,5–2 кбар на усовершенствованной гидротермальной установке [4]. Для герметизации исследуемой системы использованы платиновые тонкостенные ампулы (10 × 0,2 × 80 мм). В качестве исходного материала брали кристаллический реактив ZrO_2 марки "о.с.ч." В ампулу помещали 30 мг кристаллического ZrO_2 (размер зерна 15–30 мкм); вводили водный раствор HCl различной концентрации (M_{HCl} = 10^{-2} до 4 моль/кг H_2O). Ампулы герметизировали с помощью вольтовой дуги и помещали в реактор для проведения опыта. Длительность опыта при заданных T и P составляла 7–14 сут. После закалки опыта проводили изучение твердой фазы с помощью оптического и рентгенофазового методов. Раствор анализировали на содержание в нем циркония фотоколориметрически по методике, основанной на использовании в качестве индикатора арсеназо-III [1]. Во всех навесках после опыта единственной твердой фазой является бадделеит.

Результаты опытов по растворимости бадделеита в солянокислом растворе разной концентрации представлены в таблице. Для наглядности растворимость бадделеита приведена на графиках (рис. 6, *а, б*). На всех изотермах наблюдается резкий перелом растворимости при концентрации HCl > 0,65 моль/кг H_2O. Концентрация циркония в растворе возрастает на 3–4 порядка при повышении концентрации соляной кислоты от 0,65 до 4,0 моль/кг H_2O. Однако понижение концентрации HCl в исходном растворе от 0,1 до 10^{-2} моль/кг H_2O очень незначительно изменяет величину растворимости бадделеита, которая не выходит за пределы 1 порядка для изотерм 400, 500, 600°С. Несколько непонятно ведет себя в растворе цирконий в интервале концентраций соляной кислоты 0,1–0,65 моль/кг H_2O. При m_{HCl} = 0,65 концентрация циркония в растворе имеет минимальное значение, причем это характерно для всех трех температур при P = 1 кбар. Нами данная область изучена недостаточно, поэтому на рис. 6, *а, б* показана пунктиром.

Как видно из графиков (см. рис. 6, *а, б*), в растворе при высоких концентрациях HCl наблюдается четко выраженная ретроградная растворимость бадделеита в температурном интервале 400–600°С при давлении 1–2 кбар. Таким образом, проведенные предварительные исследования показали, что в разбавленном солянокислом растворе (M_{HCl} = 10^{-2} – 0,1 моль/кг H_2O) растворимость бадделеита невелика ($m_{Zr_{aq}}$ = 10^{-4} – 10^{-5} моль/кг H_2O). В более концентрированном растворе (m_{HCl} = 1–4 моль/кг H_2O) она резко возрастает до $m_{Zr(aq)}$ = 0,1, что хорошо видно на рис. 6, *а, б*.

Это обстоятельство позволяет высказать предположение о формах существования циркония в растворе при T = 400–600°С и P = 0,5–2 кбар. В разбавленных солянокис-

Растворимость бадделеита в растворе H_2O–HCl

№ оп.	Условия опытов					Результаты опытов		
	T, °C	P, бар	τ, сут	m_{HCl} (исх.)	pH (исх.)	$-\lg m^{25°}_{HCl}$	$C_{Zr(aq)}$, моль/кг H_2O	$-\lg m_{Zr(aq)}$
1	400	1000	14	10^{-2}	2,10	2,07	$6{,}81 \cdot 10^{-5}$	4,167
2	400	1000	14	10^{-1}	1,10	1,00	$9{,}51 \cdot 10^{-5}$	4,022
3	400	1000	14	0,65	0,28	0,18	$3{,}90 \cdot 10^{-5}$	4,409
4	400	1000	14	1	0,02	0,12	$1{,}87 \cdot 10^{-4}$	3,729
5	400	1000	14	2	−0,42	−0,37	$6{,}31 \cdot 10^{-3}$	2,201
6	400	1000	14	4	−0,75	−0,57	$9{,}81 \cdot 10^{-2}$	1,009
7	500	1000	7	10^{-2}	2,10	2,07	$1{,}47 \cdot 10^{-5}$	4,833
8	500	1000	7	10^{-1}	1,10	1,00	$9{,}90 \cdot 10^{-6}$	5,004
9	500	1000	7	0,65	0,28	0,18	$1{,}03 \cdot 10^{-5}$	4,987
10	500	1000	7	1	0,02	0,12	$7{,}14 \cdot 10^{-5}$	4,150
11	500	1000	7	2	−0,42	−0,37	$4{,}87 \cdot 10^{-4}$	3,312
12	500	1000	7	4	−0,75	−0,57	$1{,}74 \cdot 10^{-3}$	2,759
13	600	1000	7	10^{-2}	2,10	2,07	$2{,}12 \cdot 10^{-5}$	4,674
14	600	1000	7	10^{-1}	1,10	1,00	$3{,}29 \cdot 10^{-5}$	4,483
15	600	1000	7	0,65	0,28	0,18	$1{,}37 \cdot 10^{-5}$	4,863
16	600	1000	7	1	0,02	0,12	$4{,}89 \cdot 10^{-5}$	4,311
17	600	1000	7	2	−0,42	−0,37	$1{,}20 \cdot 10^{-4}$	3,921
18	600	1000	7	4	−0,75	−0,57	$1{,}21 \cdot 10^{-3}$	2,919
19	400	2000	14	10^{-2}	2,10	2,07	$1{,}01 \cdot 10^{-4}$	3,994
20	400	2000	14	10^{-1}	1,10	1,00	$2{,}46 \cdot 10^{-5}$	4,609
21	400	2000	14	0,65	0,28	0,18	$8{,}36 \cdot 10^{-5}$	4,078
22	400	2000	14	1	0,02	0,12	$2{,}36 \cdot 10^{-4}$	3,627
23	400	2000	14	2	−0,42	−0,37	$8{,}99 \cdot 10^{-3}$	2,046
24	400	2000	14	4	−0,75	−0,57	$1{,}55 \cdot 10^{-1}$	0,811
25	500	2000	7	10^{-2}	2,10	2,07	$2{,}61 \cdot 10^{-5}$	4,580
26	500	2000	7	10^{-1}	1,10	1,00	$2{,}17 \cdot 10^{-5}$	4,664
27	500	2000	7	0,65	0,28	0,18	$2{,}46 \cdot 10^{-5}$	4,609
28	500	2000	7	1	0,02	0,12	$7{,}22 \cdot 10^{-5}$	4,141
29	500	2000	7	2	−0,42	−0,37	$1{,}35 \cdot 10^{-3}$	2,868
30	500	2000	7	4	−0,75	−0,57	$1{,}12 \cdot 10^{-2}$	1,953
31	600	2000	7	10^{-2}	2,10	2,07	$6{,}18 \cdot 10^{-5}$	4,201
32	600	2000	7	10^{-1}	1,10	1,00	$4{,}49 \cdot 10^{-5}$	4,357
33	600	2000	7	0,65	0,28	0,18	$1{,}17 \cdot 10^{-5}$	4,932
34	600	2000	7	1	0,02	0,12	$6{,}13 \cdot 10^{-5}$	4,212
35	600	2000	7	2	−0,42	−0,37	$6{,}88 \cdot 10^{-4}$	3,162
36	600	2000	7	4	−0,75	−0,57	$4{,}73 \cdot 10^{-3}$	2,325
37	400	500	16	2	−0,42	−0,37	$1{,}18 \cdot 10^{-3}$	2,928

лых растворах должны преобладать гидроксокомплексы циркония, главным образом $Zr(OH)_4^0$, на что указывает слабая зависимость наклона кривых растворимости от концентрации соляной кислоты в растворе. В концентрированных растворах преобладающими должны быть хлоридные комплексы циркония. Об этом свидетельствует крутой наклон кривых растворимости. Вопрос о комплексообразовании циркония в хлоридных растворах заслуживает специального исследования, которое авторы намереваются провести в дальнейшем.

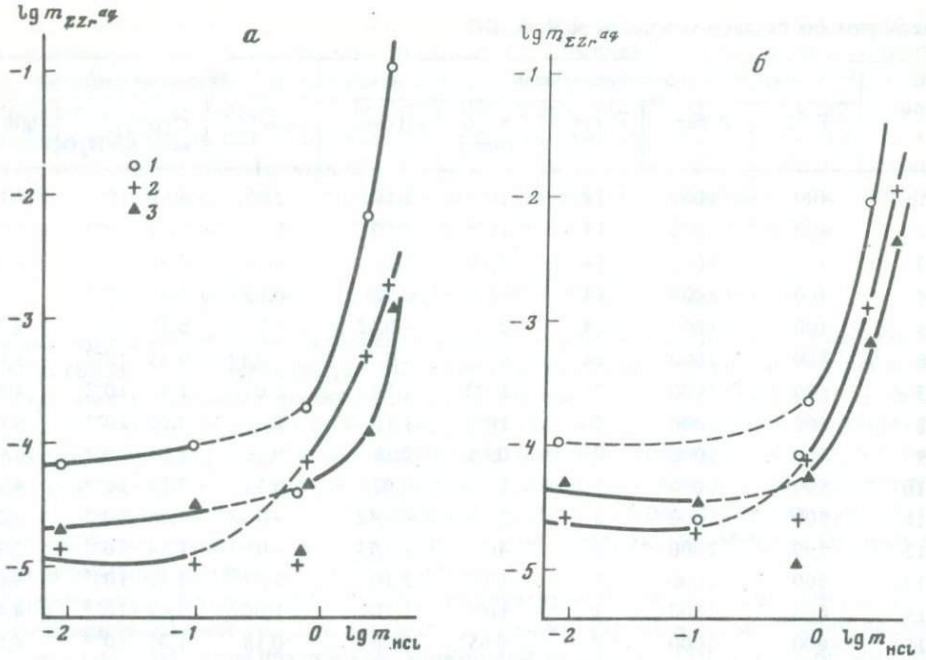


Рис. 6. Изотермы растворимости бадделеита в растворе H_2O + HCl
а – P = 1 кбар; *б* – P = 2 кбар; *1* – 400° С; *2* – 500° С; *3* – 600° С

Резюмируя результаты экспериментов по гидротермальному синтезу, гидролизу и растворимости минералов, отметим следующее. Синтезированы магнезиальный хлорит, магнезиально-железистые хлориты с разным содержанием магния и железа, чисто железистый хлорит, магнезиорибекит и эгирин (акмит). Изучены равновесия реакций гидролиза Mg-хлорита, Mg-Fe хлорита, Mg-рибекита и эгирина. Изучена растворимость бадделеита в хлоридных растворах. Все эти данные могут быть использованы при изучении физико-химических условий, контролирующих околорудные изменения вмещающих пород (кислотных и щелочных метасоматитов). Они также очень важны для уточнения и взаимосогласования значений стандартной свободной энергии образования минералов и компонентов гидротермальных растворов. Экспериментальные исследования по синтезу и гидролизу темноцветных минералов будут продолжены.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Бусев А.И., Типцова В.Г., Иванов В.М.* Руководство по аналитической химии редких элементов. М.: Химия, 1978. 286 с.
2. *Дорогокупец П.И.* Оптимальные термодинамические свойства минералов в системе SiO_2–Al_2O_3–CaO–MgO–Na_2O–K_2O–H_2O–CO_2: Автореф. дис. . . . канд. геол.-минерал. наук. Иркутск: ИГГ СО АН СССР. 1982. 17 с.
3. *Иванов И.П.* Фациальный анализ околорудных изменений. М.: Наука, 1984. 172 с.
4. *Иванов И.П., Лихойдов Г.Г., Капустин Н.Н.* и др. Усовершенствованная гидротермальная установка для исследования минеральных равновесий // Геохимия. 1979. № 11. С. 1668–1677.
5. *Карпов И.К.* Физико-химическое моделирование на ЭВМ в геохимии. Новосибирск: Наука, 1981. 248 с.
6. *Лихойдов Г.Г.* Устойчивость ассоциации эгирин + кварц + гематит по экспериментальным данным // Докл. АН СССР. 1973. **242**, № 3. С. 704–706.
7. *Покровский В.А., Иванов И.П.* Фазовые диаграммы состояния модельных гидротермальных систем. Система Al_2O_3–SiO_2–H_2O // Очерки физико-химической петрологии. М.: Наука, 1983. Вып. 11. С. 143–160.
8. *Покровский В.А., Иванов И.П.* Фазовые диаграммы состояния модельных гидротермальных сис-

тем. 2. Система $MgO-SiO_2-H_2O$ // Очерки физико-химической петрологии. М.: Наука, 1984. Вып. 12. С. 119–134.
9. *Редькин А.Ф.* Экспериментальное и термодинамическое изучение реакций, контролирующих условия образования околорудных березитов: Автореф. дис. . . . канд. хим. наук. М.: ИГЕМ АН СССР, 1983. 27 с.
10. *Синицын В.А., Ван К.В.* О составе синтетических железистых хлоритов // Докл. АН СССР. 1984. 277, № 3. С. 700–703.
11. *Шваров Ю.В.* Алгоритмы определения равновесного состава многокомпонентных гетерогенных систем: Автореф. дис. . . . канд. геол.-минерал. наук. М.: МГУ, 1982. 17 с.
12. *Frantz J.D., Marshall W.L.* Electric conductances and ionization constants of calcium chloride and magnesium chloride in aqueous solutions at temperatures to 600°C and pressures to 4000 bar // Amer. J. Sci. 1982. **282.** P. 1666–1693.
13. *Helgeson H.C., Delany J.M., Nesbitt H.W., Bird D.K.* Summary and critique of the thermodynamic properties of rock-forming minerals // Amer. J. Sci. A. 1978. **278.** 229 p.
14. *Montoya J.W., Hemley J.J.* Activity relations and stabilities in alkali feldspar and mica alteration reactions // Econ. Geol. 1975. **70.** P. 577–583.
15. *Roy R.* Aids in hydrothermal experiments. II: Methods of making mixtures of both "dry" and "wet" phase equilibrium studies // J. Amer. Ceram. Soc. 1956. **39.** P. 145–146.

УДК 549.07+550.89+552.11

Н.Г. Сретенская, И.В. Закиров, В.М. Шмонов, К.И. Шмулович

ВОДОСОДЕРЖАЩИЕ ФЛЮИДНЫЕ СИСТЕМЫ

Системы типа вода–неполярный газ и тем более вода–газ–соль являются основой для моделирования природного флюида магматических, метаморфических и метасоматических процессов. Этим объясняется пристальное внимание к ним экспериментаторов и теоретиков. Результаты исследования водных флюидных систем играют важнейшую роль в понимании процессов кислотно-основной дифференциации гидротермальных растворов, экстракции рудообразующих компонентов, динамики и кинетики флюидной фазы в пористой среде, а также необходимы для интерпретации данных, получаемых при анализе газово-жидких включений в минералах.

Современная ситуация в этой области довольно сложна: хотя наиболее важные системы изучены экспериментально, разумной физической теории и уравнения состояния пока нет. Причины очевидны: очень сложный по характеру межмолекулярного взаимодействия условный "растворитель" (вода), очень сложная для термодинамического описания область параметров – вблизи критической температуры менее летучего компонента и очень широкий набор петрологически важных газовых компонентов систем, начиная от самых легких (водорода и гелия) и кончая сложными углеводородами с молекулярной массой более 100.

Предлагаемая статья содержит результаты измерений объемных свойств и фазовых равновесий ряда бинарных флюидных систем на основе воды, а также краткий обзор теоретических и экспериментальных исследований водосодержащих флюидных систем, выполненных в других лабораториях. Включено также описание оригинальной аппаратуры и методов, которыми эти данные получены. Обсуждаются ограничения, накладываемые реальными природными условиями на использование модельных систем при анализе параметров минералообразования. Работы, связанные с равновесиями вода–углеводороды (исключая метан) здесь не рассматриваются, поскольку они имеют лишь весьма ограниченное значение для эндогенных процессов.

Основной интерес для геохимии и петрологии представляют ответы на три вопроса, связанных с использованием данных по водосодержащим флюидным системам.

1. Каковы фазовые равновесия в системах типа вода–газ? Эти данные широко используются при анализе газово-жидких включений и для изучения фазовых превращений в современных и древних геотермальных системах.

2. Каковы объемные свойства смесей вода–газ? По изохорам смесей можно оценивать параметры минералообразования, в первую очередь давление.

3. Каковы соотношения активность–концентрация компонентов раствора? Эта информация необходима при изучении флюидного режима минералообразования и для сопоставления экспериментальных данных по минеральным равновесиям с результатами парагенетического анализа.

В принципе полный ответ на все поставленные задачи может быть получен решением единого уравнения состояния, но пока такого уравнения нет. Для разных диапазонов параметров используются различные виды уравнения состояния, как обоснованные теоретически, так и чисто эмпирические. При этом уравнения состояния, хорошо представляющие объемные свойства гомогенных систем, дают слишком большую погрешность в фазовых равновесиях, не всегда даже качественно воспроизводя зависимость параметров критической кривой от температуры, давления, концентрации.

Рассмотрим существующие решения поставленных выше вопросов.

В настоящее время экспериментально изучены фазовые диаграммы следующих систем типа вода–газ: H_2O–CO_2 [31], H_2O–Xe [33], H_2O–CH_4 [33], H_2O–N_2 [9,28], H_2O–H_2 [17], H_2O–Ar [26], не считая систем с высшими углеводородами и электролитами (HCl, NaCl и др.). В этом перечне учтены только системы, исследованные при высоких давлениях и температурах. Анализ экспериментальных фазовых диаграмм показал, что все они характеризуются критической кривой, состоящей из двух ветвей. Первая ветвь начинается в критической точке более летучего компонента и заканчивается в так называемой нижней критической точке, где критическая кривая пересекается с трехфазной линией, вдоль которой в равновесии находятся две жидкие и одна газовая фазы. Другая ветвь критической кривой начинается в критической точке воды (менее летучего компонента) и в одних случаях сразу направлена в сторону высоких температур и давлений, а в других – первоначально проходит через температурный минимум.

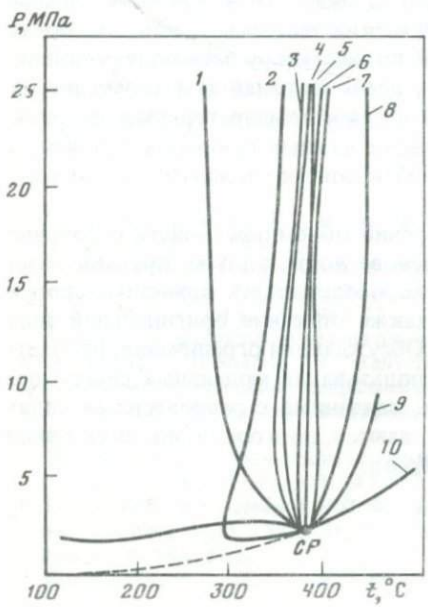


Рис. 1. Расположение критических кривых в системах вода–газ по данным [4]

Газы: *1* – CO_2; *2* – C_6H_6; *3* – Xe; *4* – CH_4; *5* – H_2; *6* – N_2; *7* – Ar; *8* – He; *9* – HCl; *10* – NaCl; пунктиром показано давление паров воды; *CP* – критическая точка воды

Эти два вида критических кривых соответствуют двум типам равновесия газ–газ в системах, по Д.С. Циклису [11]. К первому типу относятся H_2O–H_2 и, вероятно, H_2O–Ar (до 2 кбар в системе H_2O–Ar критическая температура почти постоянная), а ко второму H_2O–CO_2, H_2O–N_2 и др. (рис. 1). Как уже отмечалось, пока нет теоретически обоснованного уравнения состояния, которое в рамках единого подхода позволило бы описать экспериментальные данные по перечисленным системам. Чисто эмпирически устанавливается закономерность, связывающая тип критической кривой с разницей критических температур компонентов.

Можно было предположить, что в системе H_2O–Не критическая кривая пойдет от критической точки воды в сторону более высоких температур. Экспериментальные данные, представленные в этой статье, подтверждают эту гипотезу.

Объемные свойства смесей типа вода–газ (CH_4, Ar, N_2, CO_2, H_2) при температуре выше 400° С и давлении до 100 МПа могут быть вычислены с приемлемой точностью по теоретически обоснованному вириальному уравнению состояния с пятью коэффициентами [13]. Хотя вириальное уравнение строго работает лишь в области газового состояния (низкие давления, высокие температуры), расчеты одновременно свойств чистых компонентов и смесей позволяют получить вполне разумные величины избыточных объемов (объемов смешения) в той области, где эти значения максимальны. Фактически это уравнение полностью перекрывает область, где для оценок давления по изохорам необходимо учитывать эффекты смешения; при более высоких давлениях хорошим приближением для изохор является аддитивность смешения.

Для расчетов нами использовалось вириальное уравнение в форме

$$Z = Z^{\text{тв.сфер}} + \sum_{i=2}^{5} [B_i^{\text{ЛД}}(T) - B_i^{\text{тв.сфер}}]\, \rho^{i-1}, \qquad (1)$$

где Z – сжимаемость; $B_i^{\text{ЛД}}$ – вириальные коэффициенты для потенциала Леннард–Джонса; $Z^{\text{тв.сфер}}$ и $B^{\text{тв.сфер}}$ – сжимаемость и вириальные коэффициенты системы твердых сфер. Расчеты по этому уравнению позволяют удовлетворительно описать величины избыточного объема (V^E):

$$V^E = V_{\text{смесь}} - (V_{H_2O} X_{H_2O} + V_i X_i). \qquad (2)$$

Разность между вычисленными и измеренными значениями объемов была того же порядка, что и погрешность измерения V^E. При этом качественно зависимость V^E от P и T описывается правильно, однако различия в наблюдаемых и вычисленных величинах меняются с изменением параметров. К сожалению, эти сопоставления нельзя трактовать однозначно как недостаточную точность модельного уравнения состояния. При проведении P–V–T измерений определяется объем смеси (при заданных P и T), а V^E вычисляется с использованием табличных данных по V_i и V_{H_2O}. Суммарная погрешность в измерениях $V_{\text{смесь}}$ порядка 0,5%, но, отнесенная к V^E, она может достигать 25% и более вследствие относительной малости V^E. При такой точности эксперимент не является однозначным критерием корректности модели уравнения состояния. Поэтому особый интерес представляют результаты измерений V^E, погрешность которых не превышает первых процентов, т.е. они позволяют объективно оценивать качество моделей уравнения состояния. К таким измерениям относятся данные по системам H_2O–CH_4 (δV^E = 0,2–3%) и H_2O–CO_2 ($\delta V^E \sim 1\%$), представленные в этой работе.

Результаты высокой точности можно использовать для разработки модели уравнения состояния, согласованного не только с объемными измерениями, но и с фазовой диаграммой системы. Последнее является очень сильным критерием, однако в рамках используемой нами модели (вириальное разложение) удовлетворить ему, видимо, не удается, тем более что плотности фаз при температурах гетерогенности флюидной системы выходят за область применимости вириального разложения. В настоящее время интенсивно разрабатываются аспекты теории леннард-джонсовской жидкости, направленные на представление всех существующих типов фазовых диаграмм бинарных флюидных систем одним уравнением состояния. Возможно, что на этом пути лежит решение проблемы экстраполяции фазовых границ по параметрам и в многокомпонентные системы.

Другой подход основан на применимости эмпирических уравнений, например типа уравнения Редлиха–Квонга. Идея использования такого уравнения для описания водосодержащих систем основана на разбиении константы, характеризующей межмолекулярное притяжение, на две части – постоянную, не зависящую от температуры (отно-

сится к дисперсионным силам), и зависящий от T вклад дипольных и других типов взаимодействия [17]. Такое направление следует признать удачным, его развитие привело к введению вместо репульсивной константы, соответствующей собственному объему молекул, твердофазного отталкивания по Карнахану–Старлингу [24, 25]. Довольно легко решается в этом случае и задача усложнения системы при добавлении электролита: рассматривается псевдобинарная система газ–водный раствор соли и константы подбираются из условия согласования с данными по чистой системе H_2O – газ и с данными по псевдобинарной системе H_2O – раствор. Для системы H_2O–CO_2–NaCl Т. Бауэрс и Г. Хельгесон [15, 16] предложили модификацию уравнения состояния Редлиха–Квонга с "константами", зависящими от температуры и содержания соли в водном бинарном растворе, которые определены по экспериментальным данным [21]. Этим уравнением удалось согласованно описать фазовую диаграмму тройной системы H_2O–CO_2–NaCl (в том числе область расслаивания в краевых составах H_2O–CO_2) и объемные свойства гомогенных растворов. Однако когда из объемных свойств были рассчитаны по уравнению Гиллеспая–Лерберга коэффициенты активности воды и углекислоты, оказалось, что они описывают изобарическую зависимость параметров равновесия реакций декарбонатизации ничуть не лучше, чем самые приближенные оценки, основанные на старых и порой не очень точных экспериментальных данных [15, 16]. Фактически уравнение состояния Редлиха–Квонга в силу своей эмпиричности было и осталось чисто интерполяционным. Оно не позволяет обоснованно предсказывать параметры фазовых равновесий и переходить к системам более сложного состава без опоры на экспериментальные данные.

Важной и пока не решенной проблемой обоих подходов является оценка знака V^E в системах типа H_2O–CO_2 при давлениях выше 100–150 МПа. Вычисления по модели межмолекулярного взаимодействия леннард-джонсовской жидкости дают $V^E < 0$ и не воспроизводят поворот критической кривой в сторону высоких температур в системах второго типа (по Д.С. Циклису) с температурным минимумом. Экспериментальные измерения [14] хотя и дают слабо положительные V^E при 200–500 МПа, но имеют точность $\delta V^E \approx |V^E|$. Это не отвлеченный теоретический вопрос, поскольку от знака и величины V^E зависит величина коэффициентов активности. Смена знака V^E при $T \sim 400^\circ$C эквивалентна существованию температурного максимума на критической кривой, т.е. критическая кривая системы H_2O–CO_2, кроме температурного минимума, может иметь и максимум при более высоких давлениях. Пока этого не наблюдалось ни в одной из изученных систем ни первого, ни второго типов, исключить возможность поворота критической кривой в сторону низких температур, по-видимому, нельзя.

Соотношения активность–концентрация в системах H_2O–неполярный газ рассчитывались и по эмпирическим уравнениям состояния [15], и на основе уравнения (1). Результаты оказываются достаточно близкими, поскольку активность как интегральная функция является малочувствительной к точности уравнения состояния. В системах H_2O–Ar, H_2O–N_2, H_2O–CH_4 активности компонентов при одинаковых T, P, X_i близки и лежат в пределах интервалов неопределенности эксперимента, в системе H_2O–H_2 они существенно выше, а в системе H_2O–CO_2 – ниже [13, 14]. Ряд усложняющих факторов – добавление второго неполярного газа, повышение активности неполярного газа и понижение активности воды в присутствии электролита – рассматриваются в статье В.М. Шмонова и др. (см. настоящий сборник). Следует отметить экспериментальный факт [12, 35, 36] – в бессолевой модели флюида смеси H_2O – неполярный газ играют роль лишь базовой системы; какие бы точные измерения ни были выполнены, их недостаточно для корректного расчета высокотемпературных минеральных равновесий. Определения положения волластонитового равновесия [35, 36] и равновесий альбит–H_2O–CO_2 [18] показали, что при $T \geqslant 700$–800°C и давлении $>$ 3 кбар растворимость породообразующих минералов дает вклад в коэффициенты активности, значительно превосходящий вклад собственной неидеальности систем H_2O–неполярный газ.

Таким образом, современное состояние исследований водосодержащих флюидных систем характеризуется отсутствием единой статистической физической теории взаимодействия, базируется практически исключительно на экспериментальных данных, а существующие уравнения состояния решают только задачу интерполяции.

ОБЪЕМНЫЕ СВОЙСТВА ГОМОГЕННЫХ РАСТВОРОВ В СИСТЕМЕ H_2O–CH_4

Термодинамические свойства чистых метана и воды известны в широком интервале температур и давлений [3, 19, 23]. $P–V–T$ свойства системы вода–метан изучены в ограниченном интервале температур от 250 до 380° С и давлений от 65 до 600 кг/см^2 [2]. Задачей настоящих экспериментальных исследований являлось получение $P–V–T$ данных в более широком диапазоне $P–T$ параметров.

Аппаратура, использованная при измерениях объемных свойств смеси воды и метана, подробно описана в работе [21]. Схема установки показана на рис. 2. Пьезометр *1* изготовлен из жаропрочного сплава *AST*-340 и имеет наружный диаметр 50 мм, внутренний – 15 мм. Поршень *3* отделяет исследуемую смесь от среды, передающей давление. Герметичность поршня обеспечивается витоновым кольцом. Для перемешивания смеси используется никелевый шарик *2*, который приводится в движение постоянным магнитом (на рис. 2 не показан). Положение поршня в пьезометре определяется индуктивным датчиком перемещения *6*. Температура автоклава создается пятисекционным нагревателем *9* и контролируется пятью хромель-алюмелевыми термопарами *5*, одна из которых введена в измеряемую смесь. Вода и метан в пьезометр вводятся через вентиль *10*. Для создания и контроля давления используется винтовой пресс *8* и манометры *7*.

Калибровка емкости пьезометра проводилась при комнатной температуре и давлении 20 МПа. В качестве стандарта для расчета емкости пьезометра использовали данные по плотностям воды. В результате многократных опытов установлено, что емкость пьезометра изменяется от 46,710 до 12,445 см^3 и может быть установлена с дискретностью ± 0,009 см^3.

До 250° С термопары были откалиброваны по стандартным ртутным термометрам с ценой деления ± 0,05° С и по точке плавления цинка при температуре 419,505° С. Суммарная ошибка при контроле температуры, включая и градиент температур в рабочей зоне пьезометра, составляла ± 1° С.

Давление измеряли тремя манометрами с пределами давления 60, 100 и 300 МПа с погрешностью 0,1%. Чтобы скомпенсировать трение витонового кольца, замеры проводили при прямом и обратном ходе поршня. Суммарная ошибка при измерении давления составляла ± (2–5) бар.

Перед заправкой установки смесью пьезометр заправляли метаном до давления 10–15 МПа, а затем выпускали газ в атмосферу и вакуумировали. Количество воды

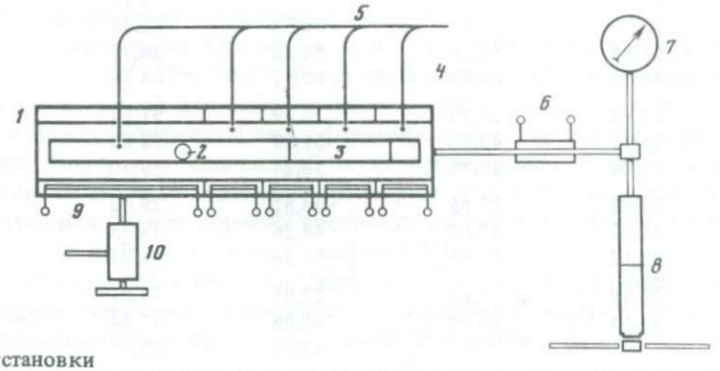


Рис. 2. Схема установки

1 – пьезометр; *2* – шарик; *3* – поршень; *4* – водяное охлаждение; *5* – термопары; *6* – индикатор положения поршня; *7* – манометр; *8* – пресс; *9* – нагреватели; *10* – вентиль

Таблица 1

Мольные объемы (в $см^3$/моль) смесей H_2O–CH_4

МПа	Температура, °С				Содержание CH_4 в смеси, мол.%
	375	400	425	450	
1	2	3	4	5	6
60	41,35	–	–		12,84
	78,26	83,89	90,17	95,32	42,83
	89,58	–	–	–	56,76
	101,17	104,94	108,44	–	73,78
70	35,81	–	–	–	11,34
	38,25	41,97	–	–	12,85
	51,33	–	–	–	27,46
	–	–	78,63	83,22	42,87
	79,67	84,50	88,60	91,61	56,81
	90,39	94,60	97,49	101,27	73,86
80	34,20	–	–	–	11,35
	35,97	39,20	42,37	–	12,85
	47,93	52,40	–	–	27,48
	–	–	–	73,74	42,92
	72,04	76,91	80,02	83,66	56,86
	82,57	86,08	88,78	92,30	73,93
90	32,73	–	–	–	11,35
	34,22	36,95	39,66	–	12,86
	44,99	48,79	51,74	–	27,49
	66,40	70,61	73,25	76,57	56,91
	76,26	79,62	81,92	85,09	74,01
100	31,60	–	–	–	11,36
	32,90	35,23	37,60	40,00	12,86
	42,67	45,91	48,56	51,80	27,51
	62,07	65,57	68,41	70,93	56,96
	71,01	73,46	76,65	79,36	74,09
120	29,88	31,45	32,92	–	11,36
	–	32,76	34,59	36,57	12,87
	39,39	41,71	43,85	46,29	27,53
	55,58	57,95	59,85	62,45	57,05
	63,98	66,13	68,10	69,99	74,23
140	28,62	29,93	31,24	32,64	11,37
	–	–	–	34,12	12,88
	–	–	40,57	42,47	27,56
	57,35	53,25	54,86	56,77	57,23
	58,95	60,85	62,51	64,15	74,37
160	27,64	28,79	29,89	31,13	11,38
	48,12	49,80	51,09	52,84	57,23
	55,09	56,78	58,24	59,70	74,51
180	26,86	27,85	28,81	29,92	11,38
	45,63	47,07	48,26	49,75	57,23
	52,12	53,55	54,96	56,21	74,63
200	26,19	27,07	27,95	28,91	11,39
	43,65	44,94	45,98	47,34	57,40
	–	–	52,27	53,40	74,77

Таблица 2

Мольные объемы (в $см^3$/моль) смесей H_2O-CH_4

P, МПа	Температура, °С			Содержание CH_4, мол.%	P, МПа	Температура, °С			Содержание CH_4, мол.%
	400	425	450			400	425	450	
25	174,9	186,8	–	25,23	40	73,79	83,28	–	13,48
	192,0	–	–	40,25		98,61	108,5	115,9	25,23
	225,2	234,1	242,7	68,88		117,7	126,4	134,2	40,25
						144,4	150,4	156,9	68,88
30	138,4	153,0	163,5	25,23	45	63,47	73,24	–	13,48
	160,2	168,2	176,4	40,25		–	95,16	102,1	25,23
	188,8	197,2	204,9	68,88		105,5	112,3	118,8	40,25
						130,5	136,0	141,7	68,88
35	86,91	–	–	13,48	50	–	65,07	72,75	13,48
	115,3	125,3	135,8	25,23		95,59	101,4	107,8	40,25
	136,2	144,7	152,4	40,25		–	–	129,8	68,88
	162,6	169,8	175,3	68,88					

и метана, помещенное в пьезометр, определяли весовым методом. Взвешивание выполняли с точностью ± 0,001 г. Количество воды в смеси при экспериментах составляло 0,776–18,280 г, а метана – 0,828–4,478 г. Таким образом, общее количество смеси было известно с погрешностью $\pm 6 \cdot 10^{-5}$ моль, а содержание CH_4 ± 0,09%. При проведении экспериментов использовали метан чистотой 99,997% и тридистиллированную воду.

Данную установку отличает от описанной ранее [21] пятисекционный нагреватель. Защищенный нагревательный элемент помещен внутри жакета *9* (см. рис. 2), в который может быть подана вода.

Такая конструкция печи позволяет создать температурное поле вдоль пьезометра, где безградиентная рабочая зона заключена между корпусом автоклава и левым торцом поршня, смесь с переменной температурой вытеснена телом поршня, а витоновое кольцо находится в зоне низкой температуры (120–100°С). Последовательное подключение (отключение) одной из секций и охлаждение соседней сдвигают температурное поле и тем самым позволяют перемещать поршень на значительное расстояние. Для охлаждения использовалась вода с температурой 50°С, подаваемая из термостата.

Анализ зависимостей избыточных объемов V^E от давления (2) показывает, что в системах вода–газ существуют три области, которым следует уделить особое внимание: а) некоторое конечное значение V^E при давлениях, близких к атмосферному; б) экстремальные значения V^E в области 20–60 МПа; в) малые величины V^E при давлении $>$ 100 МПа, которые в принципе могут принимать как положительные, так и отрицательные значения. Измерения были выполнены в интервале давлений 60–205 МПа при температурах 375, 400, 425, 450°С (табл. 1) и от 22 до 58 МПа при 400, 425 и 450°С (табл. 2)[1]. При 380°С были проведены измерения со смесью, содержащей 25 мол. % метана, только для сопоставления с данными [2]. Измерения мольных объемов при давлениях, близких к атмосферному, представляют самостоятельную экспериментальную задачу и в данной работе не проводились. Ранее отмечалось [6], что максимальные избыточные объемы характерны для давлений, при которых высококипящий компонент имеет перегиб плотности на изотерме. В связи с этим измерения в интервале 22–58 МПа проводились с шагом 1 МПа.

Мольные объемы смеси были рассчитаны по экспериментальным измерениям. При расчете вводили поправки на барическое расширение корпуса пьезометра и сжатие поршня, термическое расширение пьезометра и поршня и на наличие смеси в темпера-

[1] Результаты приведены в сокращенном виде.

Таблица 3

Избыточные мольные объемы (в $см^3$/моль) смесей H_2O–CH_4

P, МПа	375° С				400° С	
	X_{CH_4}				X_{CH_4}	
	0,2	0,4	0,6	0,8	0,2	0,4
0,1	6,25	9,23	9,23	6,25	5,60	8,40
1	6,52	9,69	9,61	6,38	5,79	8,68
10	12,77	17,15	15,70	9,73	10,69	14,57
20	32,80	49,00	42,10	25,80	24,05	25,50
P^*_{max}	69,70	68,70	53,80	30,30	40,58	49,15
50	13,30	20,20	21,80	15,15	18,10	23,90
80	3,068	7,283	9,965	8,431	5,40	10,11
100	1,94	4,74	6,58	5,61	3,52	6,57
140	0,86	2,67	4,04	3,62	1,34	3,28
200	0,76	1,92	2,70	2,32	1,04	2,29

*P_{max} – давление, при котором избыточный объем имеет наибольшее значение при каждой фиксированной температуре. При 375° С P_{max} = 24,5 МПа; T = 400° – P_{max} = 30 МПа; T = 450° С – P_{max} = 45 МПа.

турной переходной зоне между поршнем и каналом пьезометра и между пьезометром и вентилем. Суммарная поправка составляла 1,43–2,03%.

При расчете избыточных объемов использовали данные [3,23] по чистой воде до 100 МПа и [3] для давлений выше 100 МПа. По чистому метану использовали данные [19].

В интервале 60–200 МПа погрешность измерения мольных объемов составляет ± (0,17 –1,19) $см^3$/моль при коэффициенте надежности α = 0,999. Для избыточных объемов в том же интервале температур и давлений погрешность составляет ± (0,22–1,43) $см^3$/моль при α = 0,999. Ошибка максимальна при низком давлении, низкой температуре и больших содержаниях метана в смеси. Для серии измерений в интервале давлений 22–58 МПа ошибка измерения мольных объемов составляет ± (0,89–2,33) $см^3$/моль, а для V^E она равна ± (1,79–3,08) $см^3$/моль при α = 0,999. Ошибка максимальна при низких давлениях, низких температурах и существенно водных состава

Обработку данных эксперимента проводили аналитическим и графическим способами. Сначала избыточные объемы сглаживали по составу при постоянных температуре и давлении уравнением Маргулеса третьей степени. Затем данные по V^E для кратных составов контролировали по графикам $V^E_{T,X} = f(P)$. Потребовалась корректировка только для четырех точек, которые являлись промахами. Следует заметить, что данные для интервала давлений 60–200 МПа при температуре 380° С были получены при интерполяции V^E от 375 до 450° С. Избыточные объемы при низких давлениях (0,1) 1 и 100 МПа были получены расчетным путем[1]. Значения V^E для различных температур, давлений и составов приведены в табл. 3.

Известна лишь одна работа [2], в которой проводятся данные по объемному поведению системы вода–метан. В области перекрытия и стыковки данные согласуются между собой в пределах ± 2,5 $см^3$/моль с надежностью 0,95. Однако в интервале давлений 10–20 МПа наши расчетные значения V^E существенно ниже полученных экспериментально. Измерения при давлениях ниже 20 МПа в данном цикле не проводились, при составлении таблиц отдано предпочтение расчетным данным по теоретически обоснованному уравнению состояния. Опыт изучения воздуха, систем H_2O–CO_2 [22]

[1] Расчет избыточных объемов при давлениях 0,1, 1 и 10 МПа выполнен А.Г. Калиничевым по методике, описанной в [14].

400° C		450° C			
X_{CH_4}		X_{CH_4}			
0,6	0,8	0,2	0,4	0,6	0,8
8,40	5,60	4,50	6,50	6,20	3,90
8,62	5,71	4,60	6,60	6,40	4,00
13,48	8,42	6,55	9,50	8,70	4,80
22,35	13,90	10,20	13,40	11,65	6,45
37,44	17,16	19,52	24,46	19,64	9,88
22,10	14,35	18,32	23,93	20,37	11,21
12,13	9,43	8,24	13,12	13,88	9,76
7,84	6,08	5,13	8,43	9,17	6,60
4,55	3,88	2,59	4,51	5,13	3,83
3,04	2,52	1,28	2,82	3,73	3,09

и H_2O–Ar [26] показал, что расчетные данные, особенно при асимптотике к низким давлениям, могут быть точнее из-за возрастания погрешности измерений в газах малой плотности. Во всем изученном нами интервале температур, давлений и составов смешение воды с метаном сопровождалось увеличением объема (рис. 3, 4), причем достигало максимальных значений при 24,5 МПа (380° С), 30,5 МПа (400° С), 36 МПа (425° С) и 43 МПа (450° С).

P–V–T ИЗМЕРЕНИЯ В СИСТЕМЕ H_2O–CO_2

На специально сконструированной в ИЭМ АН СССР установке для *P–V–T* измерений нами была исследована смесь H_2O–CO_2 в широком диапазоне составов на изотермах 300 и 400° С в области 5–100 МПа. Конструкция и методика установки детально описаны в [4]. Схема ее показана на рис. 5. Установка представляет собой пьезометр постоянного объема с внешним нагревом и вентилем в горячей зоне и применительно к изучению смеси H_2O–CO_2 имеет следующие особенности: 1) рабочий объем пьезометра футерован золотом для устранения возможной коррозии и реакций с внутренними стенками; 2) применен поршневой разделитель с контролем его положения для устранения паразитных объемов в холодной зоне; 3) печь состоит из трех секций с независимым регулированием, что в сочетании с термостатированием торцевых холодильников позволило получить безградиентную рабочую зону с точностью ± 0,1° С; 4) анализ состава и количества смеси осуществляется серией выпусков в специальные титановые ампулы весом около 30 г весовым методом, причем коммуникации для выпуска термостатируются при 100° С; 5) для измерения давления использован полупроводниковый датчик на основе твердых растворов арсенид–фосфид галлия, обладающий очень высокой чувствительностью, который калиброван по грузопоршневому манометру МП-2500 [9].

Температуру измеряли платино-платинородиевыми термопарами с погрешностью ± 0,03%, давление – с погрешностью ± 0,06%, объем пьезометра определен по измерениям плотности чистого CO_2 методом вытеснения и равен 86,806 $см^3$ с погрешностью ± 0,09%. Количество анализируемой смеси составляло 3–5 г и определялось с погрешностью ± 0,003%.

Суммарная относительная погрешность измерений составляет ± 0,2% и состоит из относительных вкладов перечисленных погрешностей в конечный результат.

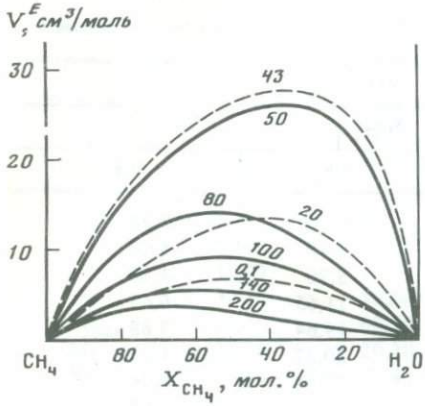


Рис. 3. Избыточные мольные объемы смесей H_2O–CH_4 при T = 450° С. Числа у кривых – давление, МПа

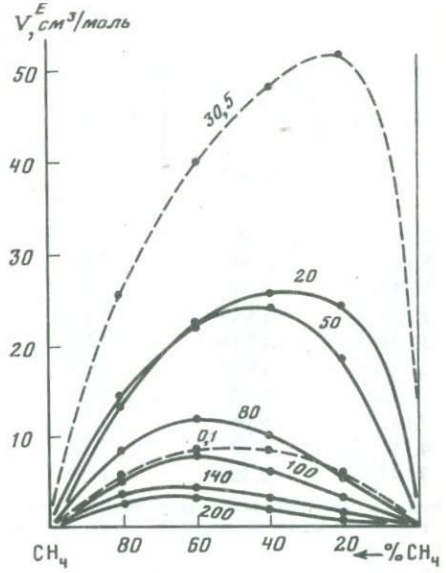


Рис. 4. Избыточные мольные объемы смесей H_2O–CH_4 при T= 400 °С. Числа у кривых – давление, МПа

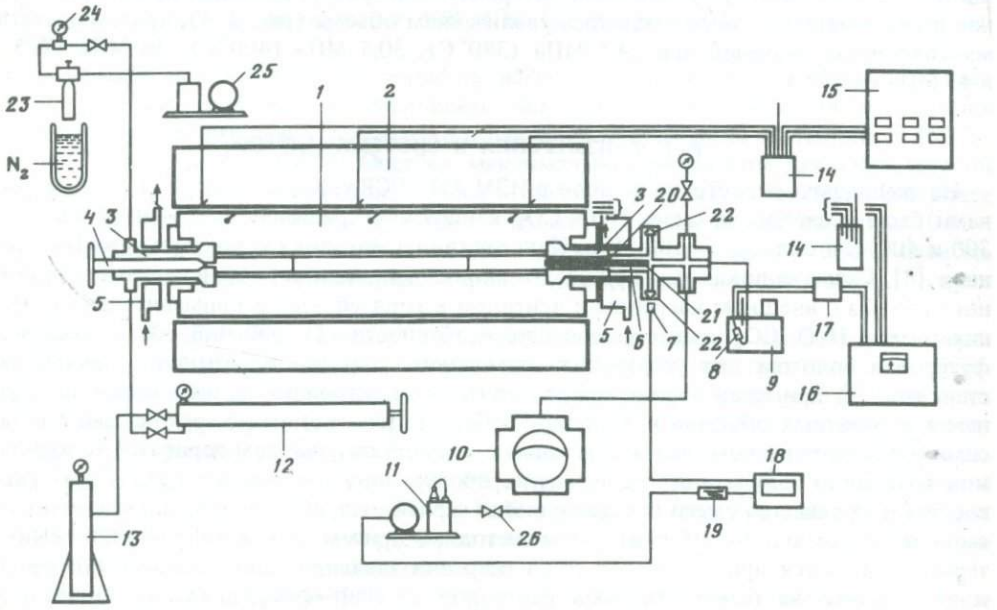


Рис. 5. Принципиальная схема установки

1 – пьезометр; *2* – теплоизоляция печи; *3* – обтюраторы; *4* – выпускной вентиль; *5* – холодильники; *6* – уплотнение поршня; *7* – фотодиод; *8* – ячейка с датчиком давления; *9* – термостат; *10* – мембранный разделитель; *11* – насос высокого давления; *12* – газовый пресс; *13* – газификатор; *14* – сосуды Дъюара со льдом; *15* –регуляторы температуры ВРТ-3; *16* – потенциометр; *17* – магазин сопротивлений; *18* – фотоусилитель; *19* –реле; *20* – поршень; *21* – флажок поршня; *22* – сапфировые окна; *23* – титановая ампула; *24* – мановакуумметр; *25* – форвакуумный насос; *26* – вентиль выпуска масла

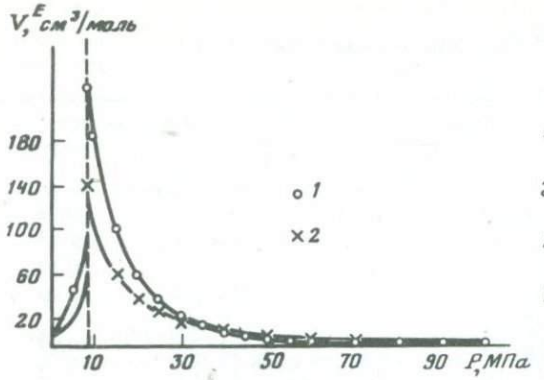


Рис. 6

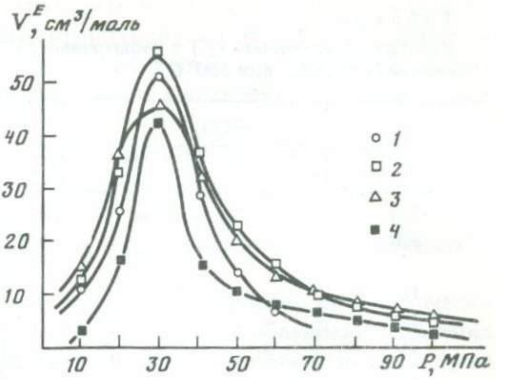


Рис. 7

Рис. 6. Зависимость избыточных объемов смесей H_2O–CO_2 от давления на изотерме 300° С

1 – X_{CO_2} = 0,5; *2* – X_{CO_2} = 0,77; размеры значков соответствуют погрешности

Рис. 7. Зависимость избыточных объемов смесей H_2O–CO_2 от давления на изотерме 400° С

1 – X_{CO_2} = 0,2; *2* – X_{CO_2} = 0,4; *3* – X_{CO_2} = = 0,6; *4* – X_{CO_2} = 0,8

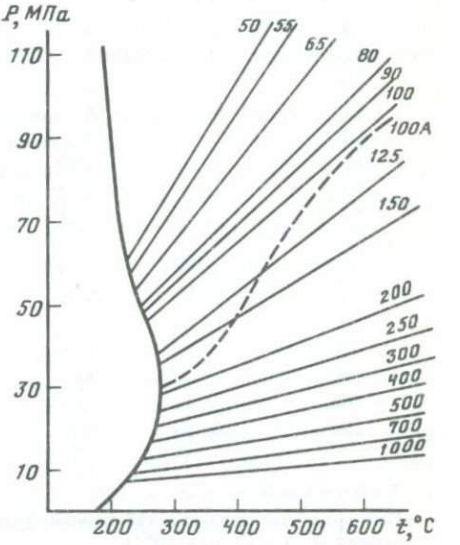


Рис. 8

Рис. 8. Изохоры смеси H_2O–CO_2 (числа у кривых – объем, см³/моль) при X_{CO_2} = 0,4; пунктиром показана аддитивная изохора

Измерения проводили на изотерме методом последовательного выпуска смеси из пьезометра и измерением давления после каждого выпуска. В результате получены данные по связи давления с количеством смеси в пьезометре определенного объема при постоянной температуре, которые были обработаны методом интерполяционных кубичных сплайнов, что дало возможность рассчитать таблицы с шагом 5 МПа. Избыточные мольные объемы вычислены по формуле (2) (табл. 4,5).

Измерения на изотерме 300° С проводили для смесей с мольной долей CO_2 0,3, 0,5, 0,77, а на изотерме 400° С – с мольной долей CO_2 0,2, 0,376, 0,6, 0,805.

При всех составах зависимость V^E от P имеет ярко выраженный максимум при 30 МПа, и с увеличением давления значения V^E уменьшаются, т.е. реальный объем смеси приближается к аддитивному ее объему (рис. 6). Значения V^E зависят от состава смеси, и в области максимума наибольшие значения имеет смесь с X_{CO_2} = 0,5, достигая 60–65 см³/моль, т.е. порядка 50% аддитивного объема смеси. Тот факт, что положение максимумов V^E на оси давлений не зависит от состава, заставил провести анализ имеющихся экспериментальных данных по объемным свойствам надкритических бинарных смесей различных веществ.

Координаты максимумов V^E на оси давлений равны давлению, при котором плотность чистого компонента с более высокой критической температурой равна его крити-

Таблица 4

Интегральные полные (V) и избыточные (V^E) мольные объемы (в см³/моль) смесей H_2O-CO_2 при 300° С

P, МПа	$X_{CO_2} = 0{,}3$		$X_{CO_2} = 0{,}5$		$X_{CO_2} = 0{,}77$	
	V	V^E	V	V^E	V	V^E
5,0	–	–	925,63	48,09	991,15	32,96
8,6	–	–	511,92	228,67	536,50	113,96
				46,57		30,19
10	–	–	430,76	186,26	461,93	99,00
15	–	–	268,82	102,92	302,60	60,52
20	–	–	189,94	62,83	223,30	40,79
25	–	–	143,86	39,59	176,62	29,12
30	–	–	114,66	25,26	146,33	21,61
35	–	–	95,57	16,52	125,43	16,52
40	–	–	82,59	11,06	110,33	12,20
45	–	–	73,49	7,63	99,05	10,25
50	–	–	66,96	5,50	90,35	8,26
55	–	–	62,09	4,11	83,60	6,75
60	–	–	58,32	3,17	78,17	5,59
65	40,31	0,52	55,32	2,41	73,75	4,83
70	39,31	0,12	52,89	2,22	70,17	4,33
75	38,51	0,06	50,86	1,76	67,07	3,66
80	37,79	0,33	49,14	1,60	64,42	3,26
85	36,39	0,37	47,67	1,32	52,13	2,79
90	35,77	0,44	45,26	1,03	58,39	2,18
100	35,24	0,51	44,26	0,96	56,85	1,99
120	33,66	0,76	41,15	0,65	–	–
140	32,44	0,85	38,93	0,40	–	–
160	31,43	0,87	37,23	0,25	–	–
180	30,59	0,90	35,88	0,17	–	–

Таблица 5

Интегральные полные и избыточные мольные объемы (в см³/моль) смесей H_2O-CO_2 при 400° С

P, МПа	$X_{CO_2} = 0{,}2$		$X_{CO_2} = 0{,}4$		$X_{CO_2} = 0{,}6$		$X_{CO_2} = 0{,}8$	
	V	V^E	V	V^E	V	V^E	V	V^E
10	505,05	11,90	521,64	15,38	537,74	12,14	545,17	2,55
15	316,66	15,39	341,80	23,04	361,82	24,73	361,49	5,64
20	226,37	25,63	250,21	33,26	277,08	36,23	279,07	17,19
25	170,48	37,33	194,43	42,48	221,66	41,96	228,13	24,02
30	131,83	51,82	158,05	55,76	181,10	45,97	189,98	25,95
35	105,61	40,82	131,95	46,88	154,92	39,94	161,77	20,47
40	87,52	29,41	113,10	37,09	135,68	33,27	141,28	15,64
45	73,73	20,12	98,76	29,20	119,11	26,03	126,82	13,02
50	64,77	14,52	87,94	23,20	107,91	22,04	115,53	10,98
55	58,16	10,55	79,76	19,01	98,88	18,76	106,67	9,51
60	52,82	7,36	73,37	15,79	91,29	15,97	100,29	8,61
65	49,70	5,92	68,22	13,14	85,32	13,62	94,35	7,92
70	–	–	64,02	11,37	80,51	12,38	89,28	7,54
75	–	–	60,55	9,71	76,41	10,93	84,69	6,36
80	–	–	57,68	8,61	72,79	9,93	80,66	5,66
85	–	–	55,27	7,57	69,55	8,69	77,28	4,85
90	–	–	53,18	6,83	66,80	7,94	74,48	4,60
100	–	–	49,79	5,61	62,59	6,86	69,72	3,85

ческой плотности при температуре смеси [6]. Изотерма 300°С представляет особый интерес для понимания физической сущности избыточного объема. При этой температуре смесь H_2O–CO_2 с содержанием углекислоты более 45,6 мол.% гомогенна при любых давлениях, а чистая вода, мольный объем которой входит в уравнение (2), имеет фазовый переход при 8,6 МПа.

При этом давлении существуют два значения объема чистой воды ($V^{ож}_{H_2O}$ и $V^{ог}_{H_2O}$), и, следовательно, при расчетах с ними функция V^E претерпевает разрыв. Результаты измерений V^E–P сопоставлены на рис. 7 с расчетами по уравнению (2) для X_{CO_2} = 0,5 и 0,77. Видно, что положение максимумов V^E определяется свойствами более высоколетучего компонента (в данном случае – H_2O) [6].

Еще более наглядно это свойство может быть продемонстрировано на практически важном примере – изохорах надкритических смесей. Для расчета повышения давления при нагреве газово-жидких включений в области гомогенности обычно используются изохоры чистых компонентов. Новые измерения позволяют рассчитать изохоры смесей H_2O–CO_2, что расширяет интервал концентрационных соотношений в вакуолях для оценки давлений минералообразования. На рис. 8 приведена одна из таких диаграмм для X_{CO_2} = 0,4, остальные можно найти в [5], а рассчитанные по уравнению состояния Редлиха–Квонга – в [16].

Диаграмма учитывает высокотемпературные данные Х. Гринвуда [22] и достаточно точные измерения М. Герига [21]. На рис. 8 видно, что изохоры реальных смесей являются линейной функцией в P–T координатах, т.е. ведут себя так же, как и изохоры чистых компонентов. Гипотетические аддитивные смеси, т.е. смеси с V^E = 0, нелинейны, как видно на примере аддитивной изохоры 100 см^3/моль (см. рис. 8). Линейность изохор сохраняется до купола расслаивания, что, во-первых, позволяет проводить простую экстраполяцию, а во-вторых, облегчает задачу формулировки интерполяционного уравнения состояния для практических расчетов.

На основе прецезионных измерений P–V–T соотношений в смесях H_2O–CO_2 проведено интегрирование уравнения Гиллеспая–Лерберга для расчета коэффициентов активности компонентов. При 400°С вычисленные значения неплохо согласуются с данными [13], полученными решением уравнения (1), с некоторым систематическим повышением коэффициентов активности. Метод разрывной функции V^E (см. рис. 6) позволил выполнить аналогичные расчеты на изотерме 300°С с нахождением участка постоянной активности компонентов для области расслоения смеси [5].

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМЕ H_2O–He

Экспериментальные данные по P–V–T–X отношениям в системе H_2O–He при повышенных температуре и давлении очень ограничены, в связи с чем мы провели ее детальное исследование. P–T–X измерения выполнены в Институте физической химии и электрохимии университета г. Карлсруэ (ФРГ).

Был использован аппарат высокого давления, состоящий из цилиндрического автоклава с двумя сапфировыми окнами, расположенными с двух концов автоклава и уплотненными конусами с золотыми прокладками. В стенках автоклава сделаны три отверстия для ввода хромель-алюмелевых термопар и еще одно отверстие, через которое вводится внутрь смесь воды и газа и подсоединяется датчик давления (рис. 9).

Измерение температуры проводилось тремя хромель-алюмелевыми термопарами, откалиброванными по платиновому термометру сопротивления в расплаве нитрат-нитридной соли. Давление измерялось тензорезистивным датчиком, калиброванным по грузопоршневому манометру. При измерении давления он термостатировался при 25°С. Точность измерения давления составляла 0,1 МПа. Внутренний объем автоклава откалиброван следующим образом: вакуумированный (до 10^{-4} атм.) автоклав заполнялся дистиллированной дегазированной водой при 25°С из специального сосуда, который взвешивался до и после заполнения. Затем автоклав нагревался до температуры 20, 100, 200, 300, 400°С и по известным справочным данным для P–V–T свойств воды [3,23] определялся объем.

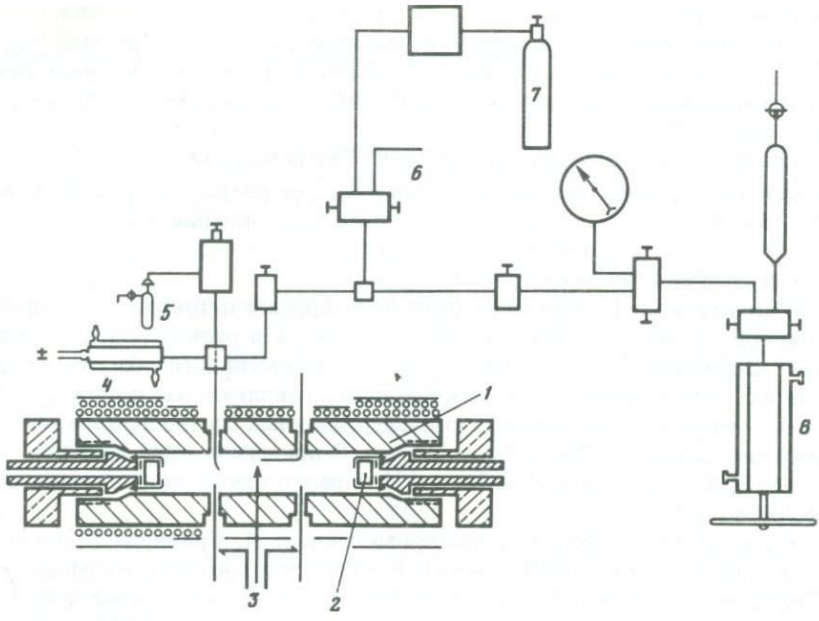


Рис. 9. Схема установки для $P-T-X$ измерений

1 – реактор; *2* – сапфировое окно; *3* – термопары; *4* – датчик давления; *5* – пробоотборник; *6* – вакуумный насос; *7* – баллон с газом; *8* – калиброванный пресс для подачи воды

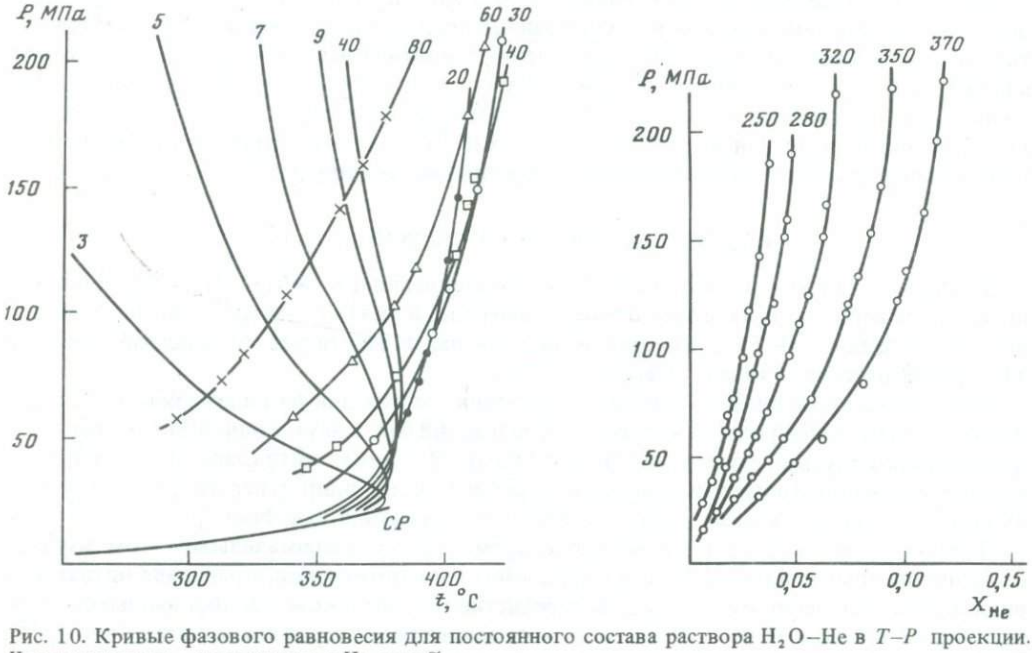


Рис. 10. Кривые фазового равновесия для постоянного состава раствора H_2O–He в $T-P$ проекции. Числа у кривых – концентрация He, мол.%

Рис. 11. Изотермы растворимости в системе H_2O–He. Числа у кривых – температура, °C

Таблица 6

Растворимость гелия в воде (в мол. дол.)

P, МПа	Температура, °С				
	250	280	320	350	370
30	0,008	0,011	0,016	0,023	0,032
40	0,011	0,015	0,021	0,031	0,042
50	0,014	0,019	0,026	0,038	0,052
60	0,016	0,022	0,031	0,046	0,060
75	0,019	0,026	0,037	0,056	0,071
100	0,025	0,033	0,046	0,066	0,086
125	0,030	0,038	0,054	0,075	0,096
150	0,033	0,042	0,060	0,082	0,104
175	0,035	0,045	0,064	0,088	0,110
200	0,036	0,046	0,067	0,092	0,115

Таблица 7

Параметры верхней части критической кривой в системе H_2O–He

X_{He}, мол. %	P, МПа	T, °С
0	221,2	374
5	31 ± 1	379
10	40 ± 1	381
15	55 ± 1	385
20	77 ± 2	391
25	98 ± 2	398
30	130 ± 2	407
35	180 ± 3	423
40	250	

Таблица 8

Составы сосуществующих фаз (жидкость + газ) и коэффициенты распределения гелия в системе H_2O – He

P, МПа	T, °С	$X^{г}_{He}$	$X^{г}_{He}/X^{г}_{H_2O}$	$X^{ж}_{He}$	$X^{ж}_{He}/X^{ж}_{H_2O}$	$K=\frac{X^{ж}_{He}/X^{ж}_{H_2O}}{X^{г}_{He}/X^{г}_{H_2O}}\cdot 10^{-2}$
50	250	0,864	6,35	0,014	0,014	0,22
	280	0,800	4,00	0,018	0,018	0,45
	320	0,655	1,90	0,026	0,027	1,42
	350	0,408	0,69	0,038	0,040	5,80
	370	0,328	0,49	0,052	0,055	11,22
75	250	0,912	10,36	0,019	0,019	0,187
	280	0,865	6,41	0,026	0,027	0,42
	320	0,762	3,26	0,037	0,038	1,18
	350	0,648	1,84	0,054	0,057	3,10
	350	0,648	1,84	0,054	0,057	3,10
	370	0,508	2,03	0,071	0,076	7,42
100	250	0,94	15,67	0,025	0,026	0,16
	280	0,906	9,64	0,033	0,034	0,35
	320	0,834	5,02	0,046	0,048	0,96
	350	0,738	2,82	0,055	0,058	2,06
	370	0,644	1,81	0,086	0,094	5,20
150	280	0,94	15,67	0,033	0,034	0,22
	320	0,89	8,09	0,042	0,044	0,54
	350	0,83	4,88	0,060	0,064	1,31
	370	0,764	3,24	0,089	0,089	2,76
	400	0,562	1,28	0,104	0,116	9,07
200	280	0,96	24,00	0,036	0,037	0,16
	320	0,92	10,11	0,047	0,049	0,049
	350	0,884	7,62	0,067	0,072	0,94
	370	0,834	5,02	0,092	0,101	2,02
	400	0,700	2,33	0,115	0,116	4,96

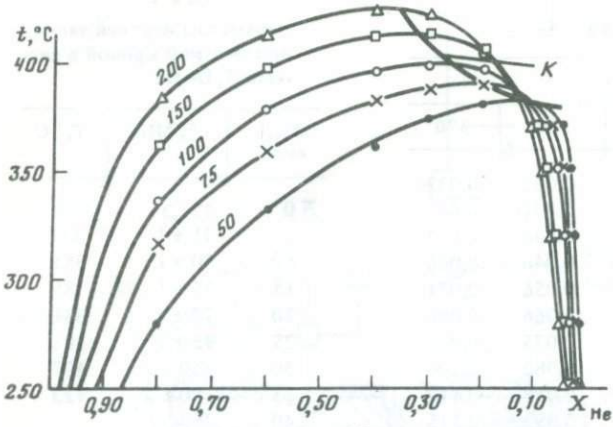


Рис. 12

Рис. 12. Фазовая диаграмма системы $He–H_2O$. K – критическая кривая

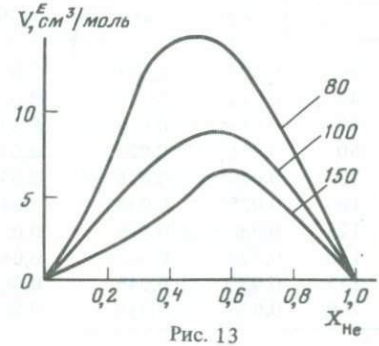


Рис. 13

Рис. 13. Избыточные объемы смеси $He–H_2O$ при 420° С. Числа у кривых – давление, бар

Для работы использовался гелий чистоты 99,9999%, он подавался из баллона с помощью компрессора, а требуемое количество воды с электропроводностью 0,05 $Ом^{-1}$. $см^{-1}$ вводилось из предварительно тщательно откалиброванного и термостатированного пресса (волюмометра).

Измерения проводились двумя методами. Первый метод – "синтетический", температура и давление точек фазового перехода от однофазной смеси к двухфазной регистрировались по изменению угла наклона линии $T–P$ зависимости, а также путем прямого визуального наблюдения. Этим методом проведены 35 опытов с пятью различными концентрациями раствора (табл. 6). На основании этих точек построены изоплеты фазового равновесия в $T–P$ проекции (рис. 10).

Второй метод – "аналитический", при определенных температуре и давлении отбиралась проба жидкой фазы, находящейся в равновесии с газом, и анализировалась на содержание воды и гелия. Всего проведено 60 таких опытов. Полученные результаты по растворимости гелия в воде приведены на рис. 11 в виде серии изотерм в координатах $T–P$ и в табл. 6 для равных значений температуры и давления.

На основании полученных экспериментальных данных (см. рис. 11 и табл. 6) построена верхняя ветвь критической кривой для системы вода–гелий (рис. 12). Координаты критической кривой приведены в табл. 7.

Оказалось, что смесь воды и гелия является системой, обнаруживающей газ-газовую несмесимость первого типа, когда верхняя ветвь критической кривой, начинаясь в критической точке воды, направлена прямо в сторону высоких температур и давлений и не проходит через температурный минимум при повышении давления.

На рис. 1 показано расположение критических кривых в $T–P$ проекции для изученных к настоящему времени систем, состоящих из воды и более летучего газа. Видно, что система $H_2O–He$ характеризуется тем, что ее критическая кривая расположена в области заметно более высоких температур.

На рис. 12 показаны также изобары растворимости гелия в воде в двухфазной области, построенные по нашим экспериментальным данным. Соответствующие этой фазовой диаграмме составы сосуществующих фаз (жидкой и газовой) и коэффициенты распределения гелия между ними приведены в табл. 8.

При проведении экспериментов "синтетическим" методом, когда измерялась температура и соответствующее ей давление при фиксированном объеме смеси известного состава в гомогенной области, был получен экспериментальный материал, позволяющий рассчитать изменение плотностей этой системы с температурой и давлением. В табл. 9 приведены рассчитанные величины мольных объемов смесей H_2O и He (V) для

Таблица 9

Интегральные полные (1) и избыточные (2) мольные объемы (в см³/моль) смесей H_2O–He в зависимости от X_{He}

T, °C	P, МПа	V^o_{He}	$V^o_{H_2O}$	X_{He} = 0,2		X_{He} = 0,3		X_{He} = 0,4		X_{He} = 0,6		X_{He} = 0,8	
				1	2	1	2	1	2	1	2	1	2
410	70	92,2	29,18	50,8	9,0	63,5	15,4	71,0	16,6	–	–	–	–
	80	81,2	28,1	44,6	5,9	55,5	11,5	61,5	12,1	–	–	–	–
	90	72,4	27,3	40,7	4,4	49,1	8,9	54,6	9,3	65,3	10,7	68,6	5,2
	100	67,2	36,6	38,0	3,3	44,3	5,2	49,5	6,7	60,0	9,0	63,9	4,8
	120	56,8	25,6	34,8	2,9	38,0	3,0	42,7	4,6	51,4	7,1	57,6	7,0
	150	46,8	24,4	31,2	2,2	–	–	36,7	3,4	45,0	7,2	–	–
430	80	83,7	29,9	48,6	8,0	59,7	13,7	68,0	16,5	–	–	81,0	8,0
	90	75,7	28,8	43,5	5,4	52,7	9,9	60,0	12,5	67,4	10,5	72,2	6,0
	100	69,2	27,9	40,1	3,9	47,3	7,0	53,7	9,3	62,3	9,6	66,6	5,6
	120	58,8	26,6	36,4	3,4	40,3	4,0	45,5	6,0	53,0	7,3	59,8	7,7
	150	48,0	25,2	32,6	2,8	35,2	3,2	38,6	4,3	46,6	7,7	54,4	8,6
450	70	99,3	34,1	–	–	72,3	18,6	79,6	19,4	–	–	–	–
	80	86,5	32,0	52,0	9,5	63,6	15,3	70,5	16,7	–	–	82,4	6,8
	90	78,1	30,5	46,4	6,4	55,8	11,0	62,3	12,8	69,7	10,7	73,5	5,0
	100	71,2	29,4	42,4	4,6	50,4	8,4	56,3	10,2	64,3	9,8	67,2	4,3
	120	60,9	27,9	38,0	3,5	42,8	5,0	48,0	7,0	54,8	7,2	60,2	5,9
	150	49,2	26,0	33,8	3,1	36,7	3,7	40,1	4,8	47,6	7,7	–	–

Примечание. V^o_{He} и $V^o_{H_2O}$ – мольные объемы (в см³/моль) чистых газов при соответствующих T и P.

Таблица 10

Плотность гелия (в г/см³) при высоких T и P

P, МПа	Температура, °С							
	100	150	200	250	300	350	400	450
30	0,0402	0,0367	0,0335					
40	0,0450	0,0408	0,0372	0,0342				
50	0,0542	0,0490	0,0447	0,0410	0,0408	0,0377	0,0340	0,0334
60	0,0634	0,0574	0,0520	0,0468	0,0438	0,0412	0,0394	0,0364
70	0,0728	0,0656	0,0595	0,0546	0,0500	0,0470	0,0447	0,0403
80	0,0820	0,0739	0,0668	0,0612	0,0564	0,0528	0,0499	0,0464
90	0,0910	0,0822	0,0742	0,0679	0,0626	0,0584	0,0552	0,0512
100	0,1004	0,0906	0,0815	0,0746	0,0687	0,0640	0,0604	0,0562
110	0,1150	0,0988	0,0890	0,0816	0,0748	0,0696	0,0635	0,0610
120		0,1068	0,0962	0,0880	0,0812	0,0812	0,0772	0,0660
130			0,1040	0,0952	0,0876	0,0810	0,0762	0,0710
140				0,1018	0,0938	0,0868	0,0816	0,0762
150				0,1086	0,0998	0,0924	0,0865	0,0811

нескольких температур в зависимости от давления и величины избыточных объемов смешения (V^E). Изменение избыточных объемов смешения водяного пара и гелия в зависимости от давления и состава показано на рис. 13.

Необходимые для этих расчетов данные по P–V–T свойствам чистого гелия получены нами экспериментально на той же установке. Измерены пять изохор, на основании которых рассчитаны величины плотностей чистого гелия в диапазоне 100–450°С и 30–150 МПа (табл. 10).

Данные по растворимости гелия в воде и его распределению между фазами (жидкой и паровой) в зависимости от T–P параметров должны иметь существенное значение в связи с проблемой распределения изотопов Не в различных природных объектах. Известно [1], что гелий, содержащийся в мантии Земли, характеризуется отношением ^{3}He/^{4}He, в 1000 раз большим, чем гелий в земной коре. Для мантии это отношение составляет $3 \cdot 10^{-5}$, в земной коре – $3 \cdot 10^{-8}$, в атмосфере – $1{,}4 \cdot 10^{-6}$, в то время как для космических объектов, таких, как лунная пыль, солнечный ветер и др., это отношение равно $3 \cdot 10^{-4}$. На основании этих соотношений с привлечением еще ряда дополнительных доказательств обычно делается вывод о том, что мантийный гелий, появляющийся на поверхности Земли вместе с вулканическими газами, представляет собой смесь первичного "солнечного" гелия (с повышенным содержанием ^{3}He) и радиогенного (с повышенным содержанием ^{4}He), накопившегося в результате радиогенного распада тяжелых элементов [1]. Однако при этом практически не учитывают тот факт, что для изотопов гелия разница по массе оказывается огромной, что, конечно, не может не сказаться на особенностях распределения их между сосуществующими фазами в ходе многократной дистилляции газа при его подъеме из глубин Земли через поровые, пластовые и грунтовые воды, характеризующиеся различными параметрами существования по температуре и давлению. Количественный учет этого явления с использованием полученных нами экспериментальных данных по коэффициентам распределения гелия между сосуществующими фазами при высоких температуре и давлении, очевидно, необходим при изучении распределения изотопов гелия в природных объектах и, следовательно, при определении их абсолютного возраста.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Не останавливаясь на приложениях полученных результатов в области теории жидкого состояния и потенциалов межмолекулярного взаимодействия, отметим лишь одно важное следствие, вытекающее из наших измерений.

Практически единственным методом оценки давления минералообразования в процессах близповерхностного метасоматоза, магматизма и контактового метаморфизма является исследование газово-жидких включений. Оценки литостатического давления по стратиграфическим данным, во-первых, неточны, а во-вторых, и это главное, не отражают эволюции давления в ходе процесса. Из анализа фазовых равновесий в модельном флюиде [21, 31, 32] следует, что гетерофазность и, следовательно, кислотно-основная дифференциация крайне чувствительны к давлению: вариации давления в 10–20% при общей величине порядка 100 МПа могут "включать" или "выключать" механизм магматической дистилляции и разгонки между фазами кислот и оснований.

Поэтому существует необходимость определять значения давлений и их вариации в ходе процесса, что может быть сделано пока лишь на основе данных о плотности флюидной фазы.

В однокомпонентных системах такая задача решается по фазовым равновесиям твердое–жидкость или жидкость–газ. В бинарных системах задача сложнее, поскольку необходимо знать состав включения. Однако если геометрическими измерениями в криогенной области, где взаимная растворимость компонентов пренебрежимо мала, получены объемные и концентрационные соотношения, в дальнейшем задача решается аналогично однокомпонентной, но по изохорам типа приведенных на рис. 11.

Такие оценки теперь могут быть получены для водно-метановых и водно-углекислотных растворов с погрешностью, почти точно соответствующей погрешности определения состава. Представляют большой теоретический и практический интерес приложения полученных данных к магматической дистилляции, что позволило бы оценить возможные подъемы давления, обусловленные временным закрытием магматических камер. Для низкотемпературного метасоматоза и жильного минералообразования такие данные позволили бы определить этапы вскипания и, возможно, объяснили бы причины возникновения стадийности рудогенерирующего процесса.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Ассовская А.С.* Гелий на Земле и во вселенной. М.: Недра, 1984. 187 с.
2. *Базаев А.Р., Скрипка В.Г., Намиот А.Ю.* Объемные свойства смесей водяного пара с метаном и азотом при повышенных температурах и давлениях // ЖФХ, 1974. № 1631–74. 12 с.
3. *Булах А.Г., Булах К.Г.* Физико-химические свойства минералов и компонентов гидротермальных растворов. Л.: Недра, 1978, 168 с.
4. *Закиров И.В.* Экспериментальная установка и методика измерения сжимаемости CO_2 до 2500 бар и 1100 К // Очерки физико-химической петрологии. М.: Наука, 1978. Вып. 7. С. 28–36.
5. *Закиров И.В.* $P–V–T$ соотношения в системе $H_2O–CO_2$ при 300 и 400° С до 1000 бар // Геохимия. 1984. № 6. С. 805–807.
6. *Закиров И.В., Калиничев А.Г.* Зависимость неидеальности гомогенных газовых смесей от критических температур компонентов // Докл. АН СССР. 1980. **253**, № 5. С. 1214–1216.
7. *Малинин С.Д.* Система $H_2O–CO_2$ при высоких давлениях и температурах // Геохимия. 1959. № 3. С. 235–246.
8. *Мамырин Б.А., Толстихин И.Н.* Аномальный изотопный состав Не в вулканических газах // Докл. АН СССР. 1969. **184**, № 5. С. 1197.
9. *Сокуренко Ю.В., Закиров И.В., Мищенчук О.А.* и др. Полупроводниковый тензорезистивный преобразователь для измерения высоких давлений // Тез. Всесоюз. совещ. "Методы и средства тензометрии и их использ. в нар. хоз-ве". М.: ИХФ АН СССР. 1976. С. 17.
10. *Толстихин И.Н., Каменский В.Ф.* Изотопный критерий для изучения происхождения природного гелия // Геохимия. 1969. № 2. С. 201–204.
11. *Циклис Д.С.* Расслоение газовых смесей. М.: Химия, 1969. 160 с.
12. *Шмулович К.И.* Активность и концентрация двуокиси углерода в метаморфическом флюиде // Проблемы физико-химической петрологии. М.: Наука, 1979. Т. 2. С. 87–97.
13. *Шмулович К.И., Мазур В.А., Калиничев А.Г., Ходоревская Л.И.* Соотношения $P–T$ и активность –

концентрация компонентов в системах типа H_2O–неполярный газ // Геохимия. 1980. № 11. С. 1625–1639.
14. *Шмулович К.И., Шмонов В.М., Мазур В.А., Калиничев А.Г.* Соотношения *P–V–T* и активность–концентрация в системе H_2O–CO_2 (гомогенные растворы) // Геохимия. 1980. № 12. 1807 с.
15. *Bowers T.S., Helgeson H.G.* Calculation of the thermodynamic and geochemical consequences of nonideal mixing in the system H_2O–CO_2–NaCl on phase relations in geologic system: metamorphic equilibria at high pressures and temperatures // Amer. Miner. 1983. **68.** P. 1059–1075.
16. *Bowers T.S., Helgeson H.G.* Calculation of the thermodynamic and geochemical consequences of nonideal mixing in the system H_2O–CO_2–NaCl fluids at high pressures and temperatures // Geochim. et cosmochim. acta. 1983. **47.** P. 1247–1275.
17. *De Santis R., Breèdveld G.J.F., Prausnitz J.M.* Thermodynamic properties of aqueous gas mixtures at advanced pressures // Ind. Eng. Chem. Pricess Des. Develop. 1974. **13.** P. 374–377.
18. *Eggler D.H., Kadik A.A.* The system $NaAlSi_3O_8$–H_2O–CO_2 to 20 kbar pressures. 1: Compostitonal and thermodynamic relations of liquids and vapors coexiting with albite // Amer. Miner. 1979. **64.** P. 1036–1048.
19. *Francesconi A.C.* Kritische kurve, phasengleichgewichte und *PVT*-Daten im system methanol-metan bis 3 kbar und 240°C: Diss. Karlsruhe: Universitat, 1978. 46 S.
20. *Gardiner G.E., Smith N.O.* Solubility and partial molar properties of Helium in water and aqueous sodium chloride from 25 to 100° and 100 to 600 atmospheres // J. Phys. Chem. 1972. **76,** N 8. P. 1176–1190.
21. *Gerig M.* Phasengleichgewichte und PVT-Daten ternarer Mischungen aus wasser, kohlendioxid und natriumclorid bis 3 kbar und 550°C. Thes. diss. Freiburg, 1980. 109 S.
22. *Greenwood H.J.* The compressibility of carbon dioxide and water between O – and 500 bars pressure and 450 and 800°C // Amer. J. Sci. A. 1969. **267.** P. 191–208.
23. *Hilbert R. PVT*-Daten von Wasser und wässrigen Natriumchloridloungen bis 873 K, 4000 bar und 25 Gewichtsprozent NaCl. Freiburg: Hochschulverlag, 1979. 212 S.
24. *Jakobs G.K., Kerrick D.M.* APL and FORTRAN programs for a new equation of state for H_2O, CO_2 and their mixtures at supercritical conditions // Comput. Geosci. 1981. 7. P. 131–143.
25. *Jakobs G.K., Kerrick D.M.* Methane: an equation of state with application to the ternary system H_2O–CO_2–CH_4 // Geochim. et cosmochim. acta. 1981. **45.** P. 607–614.
26. *Lentz H., Franck E.U.* Das system wasser-argon bei hohen drucken und Temperaturen // Ber. Bunsenges. phys. Chem. 1969. **73.** S. 28–35.
27. *Potter P.W., Clynne M.A.* The solubility of the noble cases He, Ne, Ar, Cr and Xe in water up to critical point // J. Solut. Chem. 1978. 7, N 11. P.
28. *Pray H.A., Schweickert C.E., Minnich B.H.* Solubility of hydrogen, oxygen, nitrogen and hellium in water // Ind. Eng. Chem. 1978. **44,** N 5. P. 1146–1151.
29. *Seward T.M., Frank E.U.* The system hydrogen-Water up to 440°C and 2500 bar pressure // Ber. Bunsenges. phys. Chem. 1981. **85.** S. 2–7.
30. *Shmulovich K.J.* Activity ≠ components concentration ratios in water supercritical solutions // Proc. First Intern. Symp. Hydrotherm. Reactions / Ed. S. Somia. Tokyo, 1983. P. 203–215.
31. *Takenouchi S., Kennedy G.C.* The binary system H_2O–CO_2 at high temperatures and pressures // Amer. J. Sci. 1964. **262.** N 9. P. 1055–1067.
32. *Takenouchi S., Kennedy G.C.* The solubility of carbon dioxide in NaCl solutions at high temperatures and pressures // Ibid. 1965. **263.** P. 445–454.
33. *Welsch H.* Die systeme xenon-wasser und metan-wasser bei hohen drucken und temperaturen: Thes. diss. Karlsruhe, 1973. 142 S.
34. *Wiebe R., Gaddy V.L.* The Solubility of helium in water at 0,25, 50 and 75°C and pressure to 1000 atmospheres // J. Amer. Chem. Soc. 1935. **57.** P. 847–853.
35. *Ziegenbein D.* Mineral reactions as indicator of nonideal mixing properties of supercritical gas mixtures // Ber. Bunsenges. phys. Chem. 1982. 86. S. 1034–1036.
36. *Ziegenbein D., Johannes W.* Activities of CO_2 in supercritical CO_2–H_2O mixtures derived from high-pressure mineral equilibrium data // High-pressure Researches in Geosciences. Stuttgart: Schreyer, 1982. P. 493–500.

УДК 549.5+553.21;554.4

И.Я. Некрасов

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ УСЛОВИЙ ОБРАЗОВАНИЯ МИНЕРАЛОВ РЕДКИХ И БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Последнее десятилетие ознаменовалось резким увеличением спроса многих отраслей промышленности на редкие и благородные металлы, особенно на тантал, ниобий, редкие земли иттровой группы, серебро и золото. В связи с этим многие страны усилили поисковые и разведочные работы на минеральное сырье. Так, например, в США в последние 5 лет около 85% всех ассигнований, выделяемых на геологоразведочные работы, расходуется на реализацию поисковых и разведочных проектов по золоту и редким металлам [21]. Для разработки принципиально новых методов поисков и оценки месторождений редких и благородных металлов наряду с геофизическими и минерало-геохимическими исследованиями важное значение приобретает физико-химическое изучение процессов минералообразования. Ниже приведены основные результаты, полученные в 1981–1985 гг. при изучении систем, содержащих Sn, Ta, Bi, Sb, Au. Данные по изучению систем, содержащих редкоземельные элементы и иттрий изложены в статье Р.А. Некрасовой (см. настоящий сборник).

ФАЗОВЫЕ СООТНОШЕНИЯ В СИСТЕМЕ Sn–Ta–HCl при 400–500° С и P_{H_2O} = 101,3 МПа

В редкометальных пегматитах недавно обнаружен ряд новых или ранее редко встречавшихся минералов: торолит, тантит, кальциотантит, литиотантит, алюмотантит, натротантит и натровистантит [3]. Среди них наиболее широко развит торолит. В ассоциации с торолитом обычно отлагается касситерит, реже встречаются литиотантит, тантит и ранкамаит [13, 14]. Торолит, как известно, является минералом переменного состава. Содержание Ta_2O_5 и Nb_2O_5 в нем изменяется в пределах 28–74 и 1–41 мас. % соответственно, а Sn – от 20 до 23 мас.%. Проведенные нами исследования торолита методом γ-спектроскопии позволили уточнить его кристаллохимическую формулу, которая в разных минералогических справочниках приводилась по-разному: $Sn(Ta, Nb)_2O_6$ или $Sn(Ta, Nb)_2O_7$, т.е. в одних случаях считалось, что олово в его структуру входит в виде Sn^{2+}, а в других – в виде Sn^{4+}. В действительности оказалось, что олово в структуре торолита находится в разной степени окисления, причем на долю Sn(IV) приходится 25%, а остальная его часть содержится в виде Sn(II). С учетом этих данных формула торолита может быть представлена в виде $(Sn_x^{4+}, Sn_{1-x}^{2+})(Ta, Nb)_2O_{6\pm x}$. Нами была уточнена формула и другого оксида тантала – ранкамаита [13]: $(Na, K)_2(Ta, Nb)_8O_{21}$.

На основании детального изучения олово-танталовой минерализации было установлено, что в природе устойчивы три ассоциации упомянутых минералов Sn и Ta: касситерит + ранкамаит + литиотантит ($LiTa_3O_8$); кассетерит + торолит + литиотантит и касситерит + торолит + ранкамаит. Эти минеральные ассоциации образуются в редкометалльных пегматитах при 400–500°С (по данным гомогенизации и декрепитации газово-жидких включений) в условиях низкой f_{O_2} [13]. Для определения f_{O_2} проведены две серии опытов по синтезу торолита из смеси $Ta_{мет}$ + $Sn_{мет}$ или $Ta_{мет}$ + SnO в 0,5–3 *N* HCl в присутствии FeS_{1-X}^{-}–Fe_3O_4 буфера и по изучению моновариантного равновесия

$$SnO + Ta_2O_5 + xO_2 = (Sn_x^{4+}, Sn_{1-x}^{2+})Ta_2O_{6-x}. \quad (1)$$

Опыты по изучению равновесия (1) проведены с использованием пирротин-магнетитового буфера. Получено уравнение зависимости f_{O_2} моновариантного равновесия (1) от f_{S_2} и активности пирротина, позволяющее определить эту величину при 400–500°С

[14]. Исходя из уравнения $\lg f_{O_2} = \frac{\Delta Y^0_{400-500^\circ C}}{2{,}3RT} + 3/4\lg f_{S_2} - 3/2\lg a^{p0}_{FeS}$, величина f_{O_2} при 400°С составила $10^{-26{,}05}$, а при 500°С – около $10^{-22{,}76}$ Па. Из этих данных можно сделать вывод о том, что формирование торолитсодержащих редкометалльных пегматитов осуществлялось в восстановительной обстановке. В окислительной среде вместо торолита устойчива ассоциация касситерит+танталит (или тантит). Поэтому не случайно торолит в редкометалльных пегматитах встречается реже, чем танталит и касситерит. Очевидно, что низкая f_{O_2}, при которой устойчив торолит, может создаваться лишь в локальных участках пегматитовых тел. Для его образования необходимым условием является существование олова в виде Sn(II).

К сожалению, исследования о формах нахождения Sn(II) в растворах, в отличие от форм нахождения Sn(IV), в настоящее время практически не проводится, хотя роль этих соединений, несомненно, велика в минералообразовании касситерит-сульфидных месторождений боливийского типа. В рудах этих месторождений наряду с касситеритом и станнином встречаются сульфиды двухвалентного олова – герценбергит (SnS), оттеманит (Sn_2S_3) и сульфостаннат – инкаит.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ РАСТВОРИМОСТИ СУЛЬФИДА ОЛОВА (SnS) МЕТОДОМ РАДИОАКТИВНЫХ ИНДИКАТОРОВ

Опыты по определению растворимости SnS в хлоридно-сульфидных растворах проведены А.П. Рядчиковым на установке конструкции ИЭМ АН СССР при 25–200°С [12]. Основой этой установки является измерительная ячейка с кольцевой кварцевой ампулой конструкции Я.И Ольшанского [7]. Длительность опытов варьировала в широких пределах и при 25–75°С достигала нескольких месяцев. Измерение активности изотопов осуществлялось автоматически через каждые 3 ч. Определение растворимости проводилось с помощью гамма-радиоактивных индикаторов–изотопов ^{113}Sn и ^{125}Sb. Исходный SnS, обогащенный изотопом ^{113}Sn, синтезирован сухим путем при 900°С с последующим отжигом в течение 1 мес при 300°С. Так как в товарном олове наряду с ^{113}Sn в качестве примеси присутствует ^{125}Sb, этот изотоп сурьмы использовали для контроля точности измерений. Методика исследования и принципиальная схема установки приведены в работе [12]. Поэтому здесь мы акцентируем внимание на интерпретации экспериментальных данных.

Результаты измерений концентрации Sn в растворах различной кислотности приведены на рис. 1. Следует отметить, что в величину pH (рис. 1) нами вводилась поправка на температуру, которая рассчитывалась по уравнению Дебая–Хюккеля с учетом среднего стехиометрического моляльного коэффициента активности ионов HCl при температуре t, °С

$$\lg\chi = a + bt + ct^2. \qquad (2)$$

Коэффициенты a, b, c были определены методом наименьших квадратов и имеют следующую зависимость от m_{HCl} растворов:

$a = -0{,}0998 - 0{,}0650m + 0{,}0895m^2$; $0{,}2 \leqslant m \leqslant 1$;

$a' = -0{,}1594 + 0{,}0732m + 0{,}0113m^2$; $m > 1$;

$b = -0{,}1145 \cdot 10^{-3}m - 0{,}6352 \cdot 10^{-3} + 0{,}1333 \cdot 10^{-3} \cdot m^2$; $m \geqslant 0{,}2$;

$c = -0{,}1059 \cdot 10^{-5} - 0{,}1165 \cdot 10^{-5}m$; $m \geqslant 0{,}2$.

Уравнение (2) позволяет вычислять γ, а следовательно, и уточнять измеренную величину pH растворов до 200°С.

На рис. 1 видно, что изотермы растворимости до 125°С характеризуются наличием прямого наклонного отрезка в левой части, параболической кривой в центре и вновь прямолинейного отрезка в правой части. Каждому из отрезков изотермы растворимос-

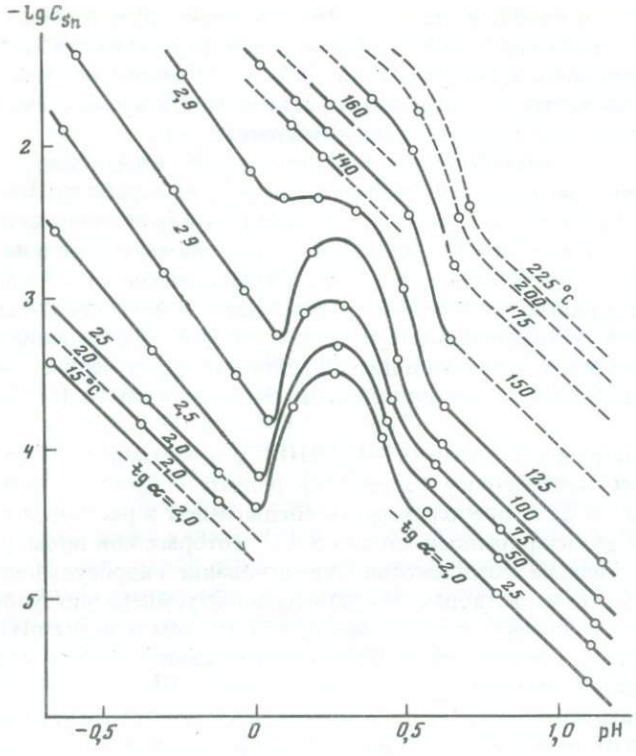


Рис. 1. Изотермы растворимости герценбергита (SnS) в растворах HCl при pH от 1,2 до −0,5

ти соответствует определенное соединение олова. В соответствии с законом действующих масс при pH < 0, т.е. при высокой активности хлора ($a_{Cl} \geqslant 1$), возможны реакции

$$SnS + 2H^+ \rightleftarrows Sn^{2+} + H_2S;\ K_0 = [Sn^{2+}][H_2S]/[H^+]^2; \quad (3)$$

$$Sn^{2+} + iCl \rightleftarrows SnCl_i^{2-i};\ \beta i = [SnCl_i^{2-i}]/[Sn^{2+}][Cl^-]^i; \quad (4)$$

$$SnS_{кр} + 2H^+ + iCl \rightleftarrows SnCl_i^{2-i} + H_2S;\ K_i = [SnCl_i^{2-i}][H_2S][H^+]^2[Cl^-]^i, \quad (5)$$

где i — число лигандов Cl^- в комплексе. Используя константы реакций (3)—(5), мы можем представить зависимость концентрации $Sn_{общ}$ и Sn^{2+} в виде

$$C_{Sn_{общ}} = \frac{K_i[H^+]^2}{\beta_i[Sn^{2+}]};$$

$$C_{Sn^{2+}} = \frac{K_i}{\beta_i}[H^+]^2\Phi = K_0[H^+]^2\Phi.$$

Здесь Ф-функция закомплексованности Фронеуса равна 1 при условии, что число лигандов Cl^- в соединении $i = 0$, а следовательно, $K_i = K_0$. Из рис. 1 следует, что при pH = = 0 и 25°C в растворе существует только незакомплесованный аква-ион Sn^{2+}, концентрация $C_{Sn^{2+}}$ при этих параметрах составляет $10^{-4,402}$ г-ион/л, а константа реакции (1) $10^{-8,804}$. Увеличение a_{Cl^-} в растворах (при pH < 0) приводит к закономерному росту в них C_{Sn}, что указывает на возможность образования в этих условиях хлоридных комплексов с числом лигандов (n) 2 и более, так как tgα наклона левых ветвей изометрических кривых растворимости дискретно изменяется целочисленно. Величина tgα, а следовательно, и n для каждой изотермы постоянны. При 25°C n = 2, при 50°C n =

= 3, а при 75–125°С n приближается к 4. Это свидетельствует о том, что олово с хлором может комплексоваться с образованием соединений типа $SnCl_3^-$, $SnCl_4^{2-}$ или смешанных сульфохлоридных комплексов Sn_4SiCl_{8-2i}. Любопытно, что при $t > 150$°С тангенс угла наклона левых ветвей кривых растворимости вновь становится равным 2, что свидетельствует об устойчивости здесь комплекса $SnCl_2^0$.

При pH > 0 ($a_{Cl} < 1$) растворимость SnS резко изменяется и при 25°С участок изотермы расворимости в интервале pH от 0 до 0,5 имеет вид параболы, описываемой уравнением $y = -ax^2 + bx + c$, где $y = \lg C_{Sn\,общ}$, x – pH раствора. Коэффициенты a, b, c уравнения для измеренных значений C_{Sn} определены экспериментально и имеют следующие величины: a = 13,9607, b = 7,0004, c = 4,4021. Коэффициенты a и b в уравнении параболического отрезка кривых растворимости совпадают с логарифмическими величинами констант (K_1 и K_2) диссоциация H_2S [18], $c = 1/2\lg K_0$. Совпадение коэффициентов a и b с первой и второй константами диссоциации H_2S не случайное. Оно обусловлено наличием в растворах с pH > 0 не только незакомплексованного $[Sn^{2+}]_{aq}$, но и других соединений Sn(II).

Измерения растворимости SnS в 0,1–0,2mHCl и в растворах NaCl + HCl(pH > 0,5) позволили уточнить приведенные ранее [12] данные о формах нахождения Sn(II). Оказалось, что при t = 25°С преобладающим соединением в растворах с pH > 0,5 является положительно ионизированный хлорид $SnCl^+$, которых при повышении температуры сменяется сульфидным комплексом. Существование гидросульфидных и сульфидных комплексов Sn(II) в растворах при повышенной температуре удовлетворительно согласуется с формой изотерм растворимости SnS на этом отрезке pH (от –0,5 до 0,5 и более). Так, наличие соединения $Sn(HS)_2^0$ подтверждается первым членом уравнения параболической кривой растворимости ($-ax^2 = -\lg ki \cdot pH^2$), а сульфидного комплекса $Sn(H_2S)^{2+}$ – вторым его членом ($bx = K_2 pH$). Очевидно, что изменение pH и температуры влечет за собой инверсию лигандных оболочек комплексов Sn(II), что отображается на конфигурации кривых растворимости SnS (см. рис. 1).

Экспериментальные данные по растворимости SnS позволили вычислить термодинамические функции соединений Sn(II):

	SnS	$SnCl_2^0$, aq	Sn_{aq}^{2+}
$\Delta G^0_{f,298}$ кДж/моль	–105,228	–290,723	91,759
$\Delta H^0_{f,298}$ кДж/моль	–107,165	–335,385	38,326
$S^0_{f,298}$ кДж/моль · К	–	121,39	–

Таким образом, изучение растворимости SnS методом радиоактивных индикаторов позволило определить формы нахождения Sn(II) в кислых хлоридных растворах при температуре до 200°С и установить явление инверсии лигандных оболочек комплексов Sn(II) при изменении pH и t [12]. Важной особенностью миграции олова в кислых хлоридных растворах, как это следует из приведенных экспериментальных данных, является закономерная смена хлоридных комплексов смешанными сульфохлоридными, гидросульфидными, а затем сульфидными соединениями по мере увеличения pH растворов. Наряду с нейтральными соединениями $Sn(OH)_4^0$ комплексы Sn(II), несомненно, участвовали в формировании касситерит-сульфидных руд месторождений боливийского типа, где в парагенезисе со SnO_2 отлагались сульфиды и сульфостанаты Sn(II) – герценбергит, оттеманит, инкаит и др.

ФАЗОВЫЕ СООТНОШЕНИЯ В СИСТЕМЕ Au–Fe–Sb–S

Изучение фазовых соотношений в системе Au–Fe–Sb–S имеет важное значение для понимания условий образования месторождений золото-сурьмяной формации [2]. Многие из них характеризуются весьма богатыми рудами с содержанием Sb порядка 35–50% и Au до 200 г/т. Рудные тела месторождений этой формации представлены минерализованными зонами дробления и небольшими по мощности (1–4 м) и прости-

ранию (50–200, редко до 600 м) стержневыми жилами, сложенными массивными "чугунными" рудами. По сути дела, стрежневые жилы на изученных нами золото-сурьмяных месторождений представляют собой рудные столбы, протяженность которых по падению (свыше 1500 м) во много раз превышает их протяженность по простиранию. Главными минералами, слагающими массивные сульфидные руды, являются антимонит и бертьерит, реже встречаются гудмундит и самородная сурьма. Бертьерит редко образует самостоятельные жилы. В большинстве случаев он сменяет анитимонит на глубоких горизонтах и флангах жил, т.е. в местах их выклинивания, что связано с увеличением активности железа. Нередко на долю антимонита или бертьерита приходится 85–90% объема жильной массы. Среди жильных минералов в массивных рудах постоянно присутствует кварц. Остальные минералы встречаются спорадически и в небольшом количестве. Они представлены каолином, хлоритом, пиритом, арсенопиритом, пирротином, брейтгауптитом, ульманитом, джемсонитом, буланжеритом, бурнонитом, миаргиритом и фрейбергитом. В гудмундитовых рудах в значительном количестве (до 25%) содержится самородная сурьма [8].

Соотношение сурьмяной и золотой минерализации в месторождениях упомянутых минеральных типов сложное. В гудмундитовых и сурьмяно-гудмундитовых рудах золото присутствует в небольшом количестве (2–5 г/т), причем основной минеральной формой его нахождения является ауростибит ($AuSb_2$). Этот минерал золота выделяется совместно с самородной сурьмой на завершающем низкотемпературном (200–180°C) отрезке гидротермального процесса. Парагенезис ауростибит + самородная сурьма характерен для руд месторождений Сейняйока в Финляндии [8].

В комплексных золото-сурьмяных месторождениях минералами–концентраторами Au являются самородное золото и ауростибит ($AuSb_2$). При этом практически все исследователи месторождений этого типа отмечают наличие золота двух генераций. Низкопробное золото (650–740) ранней генерации отлагалось в жилах совместно с кварцем, а в околожильных серицитизированных и хлоритизированных породах – с пиритом. Высокопробное (950–990) золото II генерации выделилось одновременно с антимонитом или несколько позднее. Что же касается бертьерита и самородной сурьмы, то по отношению к ним высокопробное золото является поздним образованием. Еще более сложны взаимоотношения золота и ауростибита в кварц-антимонитовых рудах. Чаще всего ауростибит в виде каймы нарастает на золото, реже замещает его в краевых частях зерен. С другой стороны, нередко наблюдаются случаи распада ауростибита на субграфический агрегат золото + антимонит. И наконец, иногда отмечается замещение ауростибита сурьмянистым золотом (до 11% Sb). При замещении ауростибитом низкопробного золота серебро высвобождается и, вступая в реакцию с сурьмой, отлагается в виде миаргирита или пираргирита. В общем случае в рудах золото-сурьмяных месторождений установлены следующие золотосодержащие парагенезисы: золото + ауростибит, антимонит + ауростибит + золото; ауростибит + золото + окислы сурьмы (типа шафарцикита или сенормонита); ауростибит + сурьмянистое золото; ауростибит + бертьерит + золото и ауростибит + самородная сурьма. Смена одного из них другим при образовании золото-сурьмяных руд зависит от изменения физико-химических параметров, количественные данные о которых могут быть получены при термодинамическом и экспериментальном изучении системы Au–Fe–Sb–S. Главными физико-химическими параметрами являются t, f_{O_2}, f_{S_2}.

Система Au–Fe–Sb–S изучена автором и А.А. Конюшком в сухих и гидротермальных условиях при 200–400°C [9]. При исследовании системы в гидротермальных растворах P_{H_2O} составляло 1 кбар. Растворителем служил 10%-ный NH_4Cl. Специальная серия опытов была проведена методом пиросинтеза и последующего отжига при 300 и 550°C с целью определения пределов растворимости в антимоните. Оказалось, что при 550°C она составляет 0,35, а при 300°C – около 0,12 мас.%. При изучении системы Au–Sb–S–NH_4Cl установлено, что, кроме золота, антимонита и ауростибита, стабильной фазой является еще и оксихлорид сурьмы, эмпирическая формула кото-

рого может быть представлена в виде $Sb_{10}O_{13}Cl_4$. В природе уже известно подобное соединение сурьмы – окаратоит ($Sb_8O_{11}Cl_{12}$), образующийся из высококонцентрированных хлоридных растворов. Поэтому мы не исключаем возможности нахождения в сурьмяных рудах и данного оксихлорида. В связи с этим соединение $Sb_{10}O_{13}Cl_4$ было детально изучено, и его свойства приведены в работе [4]. При введении в систему Au–Sb–S–NH_4Cl железа устойчивыми становятся сурьмяно-железистые окислы – трипучиит ($FeSb_2O_6$) и шафарцикит ($FeSb_2O_4$). Учитывая важность этих окислов как минералов-спутников золото-сурьмяного оруденения, мы экспериментально определили положение линий следующих моновариантных равновесий:

$$2/3FeSb_2S_4 + O_2 = 2/3FeS_2 + 2/3Sb_2O_3 + 2/3S_2; \quad (6)$$

$$3/2FeS_2 + O_2 = 1/2Fe_3O_4 + 3/2S_2; \quad (7)$$

$$6FeSb_2S_4 + O_2 = 2Fe_3O_4 + 6Sb_2O_3; \quad (8)$$

$$1/2FeSb_2S_4 + O_2 = 1/2FeSb_2O_4 + S_2. \quad (9)$$

В качестве сульфидно-кислородного буфера использовалась пара $Fe_{1-x}S$–Fe_3O_4. Учитывая термодинамические данные соединений, участвующих в реакциях (6)–(9) и экспериментальные значения ΔG_T реакций (6) и (7), была определена ΔG^0_T шафарцикита

$$\Delta G^0_T FeSb_2O_4 = 1/3\Delta G^0_T Fe_3O_4 + \Delta G^0_T Sb_2S_3 \frac{9\Delta G^P_3 - 4\Delta G^P_4}{11{,}51RT}.$$

Величина $\Delta G^0_T FeSb_2O_4$ при 473 К составляет –839,825, а при 573 К снизилась до –810,152 кДж/моль. В конечном счете экспериментальные и расчетные данные позволили нам отобразить фазовые соотношения в системе Au–Sb–Fe–S на диаграмме f_{S_2}–f_{O_2} (рис. 2), на которой видно, что шафарцикит устойчив в сульфидных растворах ($f_{S_2} = 10^{-11}$–10^{-12} Па) при сравнительно низкой f_{O_2} ($10^{-34{,}3}$ Па). Впервые нами получены данные о пределах устойчивости бертьерита и ауростибита в зависимости от f_{S_2}. Из рис. 2 следует, что ассоциация бертьерит + ауростибит устойчива в растворах с высокой активностью железа в сравнительно узком интервале значений f_{S_2} и f_{O_2}. Увеличение f_{S_2} в системе выше тех пределов, которые показаны на рис. 2,*а, б*, приводит к разложению ауростибита на золото + антимонит в растворах с низкой a_{Fe} или на золото + бертьерит в растворах с высокой a_{Fe}. Повышение $f_{O_2} > 10^{-24}$ (при 300°С) влечет за собой разложение ауростибита на золото + окислы сурьмы (сенармонтит или шафарцикит).

Вопреки существующим представлениям о метастабильности интерметаллидов золота и других благородных металлов [15] ауростибит в гидротермальных условиях является термодинамически устойчивой фазой. В гидротермальных растворах (10%-ной NH_4Cl) его образование осуществляется, вероятнее всего, по реакциям

$$Au + HSb_2S_4^- + 3H_2O \rightleftarrows AuSb_2 + 4HS^- + 3H^+ + 3/2O_2;$$

$$2Sb + Au(HS)_2^- + 1/2H_2O \rightleftarrows AuSb_2 + 2HS^- + H^+ + 1/4O_2;$$

суммируя которые можно получить равновесие

$$2Sb + Au(HS)_2^- + 2HS^- + 2H^+ + 5/4O_2 \rightleftarrows Au + HSb_2S_4^- + 5/2H_2O. \quad (10)$$

Константа (K_p) равновесия (10) имеет вид)

$$K_p = \frac{[a_{HSb_2S_4^-}]}{[a_{Au(HS)_2^-}][a_{HS^-}]^2[a_{H^+}]f_{O_2}^{5/2}}.$$

Используя ΔG^0_f соединений [5, 6], мы определили ΔG^0_p реакции (10) при 300°С: –678,29 кДж/моль, т.е. равновесие с участием ауростибита смещено вправо.

Для получения количественных термодинамических данных бертьерита и аурости-

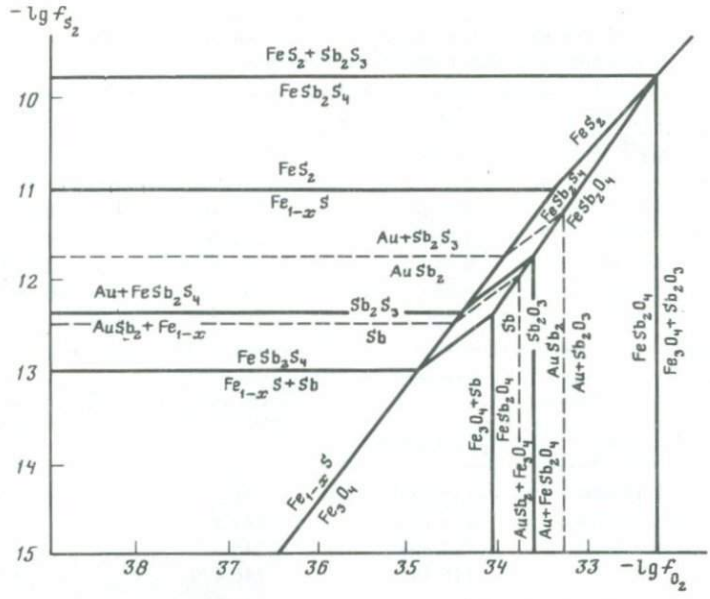


Рис. 2. Зависимость фазовых отношений в системе Au–Sb–Fe–S от f_{O_2} и f_{S_2} при 300° С

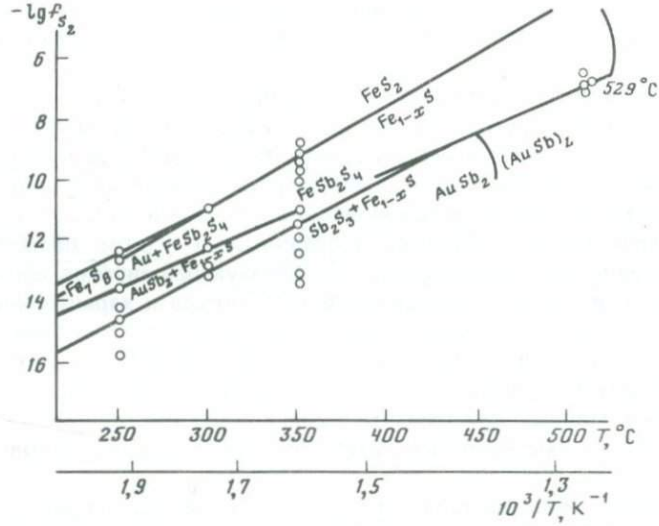


Рис. 3. Положения линий моновариантных равновесий в системе Au–Sb–Fe–S на диаграмме T–f_{S_2}. Точками показаны опорные опыты

бита были изучены два моновариантных равновесия:

$$2/3FeS + 4/3Sb + S_2 \rightleftarrows 2/3FeSb_2S_4; \quad (11)$$

$$2/3AuSb_2 + 2/3FeS + S_2 \rightleftarrows 2/3Au + 2/3FeSb_2S_4. \quad (12)$$

Методика изучения и экспериментальные данные по исследованию этих равновесий приведены в работе [9]. Они показаны на диаграмме рис. 3 и использованы для расчета величин ΔG^0_T реакций (11) и (12), а также ΔG^0_T бертьерита и ауростибита. Величина ΔG^0_T реакций (11) и (12) определялась по уравнению

$$\Delta G^0_T = -2{,}303RT(\lg f_{S_2} - 2/3\lg a^{Po}_{FeS}). \quad (13)$$

Таблица 1

Экспериментальные и термодинамические данные, полученные при изучении равновесий (11) и (12) с участием бертьерита и ауростибита

t, °C	Реакция (11)			Реакция (12)
	$\lg a^{Po}_{FeS}$	$\lg f_{S_2}$	ΔG^0_p, кДж/моль	$\lg a^{Po}_{FeS}$
300	−0,173	−12,474	−138,783	−0,206
350	−0,158	−10,840	−131,168	−0,174
400	−0,148	−9,450	−123,679	0,160
450	−0,140	−8,252	−116,189	−0,140
500	−0,134	−7,208	−108,700	–

t, °C	Реакция (12)		ΔG^0_T, кДж/моль, бертьерит	ΔG^0_T, кДж/моль, ауростибит
	$\lg f_{S_2}$	ΔG^0_p, кДж/моль		
300	−11,880	−132,632	−251,249	−9,246
350	−10,484	−127,135	−249,533	−6,066
400	−9,296	−121,838	−248,027	−2,761
450	−8,272	−116,482	−246,479	+4,188
500	–	–	−244,889	–

Значения f_{S_2} и активности пирротина, являющегося индикатором фугитивности S_2, определены экспериментально [9]. Величины ΔG^0_p и ΔG^0_T бертьерита и ауростибита приведены в табл. 1.

Таким образом, термодинамическое и экспериментальное исследования системы Au–Fe–Sb–S позволило определить физико-химические параметры, при которых устойчивы парагенезисы золота и его интерметаллида ($AuSb_2$) с сульфидами и окислами сурьмы. При этом оказалось, что в ассоциации с бертьеритом и антимонитом золото может отлагаться не только в самородном виде, но и в виде ауростибита. Однако ауростибит является фазой, стабильной в сравнительно узком диапазоне изменения f_{S_2} и f_{O_2}. Повышение этих параметров в рудообразующей системе, свойственное, как правило, завершающей стадии гидротермального процесса и характерное для верхних частей рудных тел, приводит к разложению $AuSb_2$ на золото + сульфиды или окислы Sb. Вероятно, по этой причине ауростибитом обычно обогащены золото–сурьмяные руды нижних горизонтов рудных тел или те их локальные участки (маломощные прожилки), в которых минералообразование происходило при невысокой f_{S_2} (10^{-11}–10^{-12} Па при 300°С) в умеренно окислительной обстановке (f_{O_2} около 10^{-34}–10^{-33} при 300°С).

Экспериментальные исследования системы Au–Fe–Sb–S показали, что важным минералом–концентратором золота в месторождениях золото-сурьмяной формации может быть ауростибит. Очевидно, что в золоторудных месторождениях других минеральных типов и рудных формаций золото может вступать в реакцию с другими компонентами с образованием подобных интерметаллических соединений. Одним из таких компонентов является Bi, с которым Au образует интерметаллическое соединение Au_2Bi – мальдонит. Пределы устойчивости мальдонита в зависимости от f_{S_2} до сих пор не были определены, что и побудило нас исследовать равновесия с его участием в системе Au–Bi–S.

ФАЗОВЫЕ СООТНОШЕНИЯ В СИСТЕМЕ Au–Bi–S

Экспериментальное изучение системы Au–Bi–S имеет важное значение для понимания генезиса месторождений золото-висмутовой формации, широко развитых в областях активного вулканизма. Обычно они расположены в вулканогенных образованиях андезитовой формации или в эндо- и экзоконтактовых зонах субвулканических интрузивов гранитоидно-монцонитового состава.

В рудах месторождений золото-висмутового типа главные рудные минералы – арсенопирит, висмутин, самородный висмут, теллуриды и сульфотеллуриды висмута, реже сульфовисмутиты Cu, Ag и Sb лиллианитового и берриитового гомологических рядов. Кроме самородного золота, тесно ассоциирующего с висмутином, самородным висмутином, жозеитом *A* и *B* и теллуридом $BiTe_2$, здесь нередко встречается мальдонит. По оптическим свойствам он близок к теллуридам висмута, и поэтому не исключено, что в таких рудах часто пропускается. Важным критерием для обнаружения мальдонита в таких комплексных рудах могут служить широко распространенные агрегаты золота с висмутином, самородным висмутом или бисмитом, представляющие продукты распада Au_2Bi. Недавно в парагенезисе с теллуридом $BiTe_2$ в золото-висмутовых месторождениях был найден новый золото-висмутовый сульфид, эмпирическая формула которого близка к $AuBi_2S_4$. В связи с этим при экспериментальном изучении системы Au–Bi–S целесообразно определить пределы устойчивости не только мальдонита, но и этого Au–Bi соединения.

Минеральные равновесия с участием мальдонита и золото-висмутового сульфида описываются реакциями

$$Au_2Bi + 3/2S_2 = 2Au + 1/2Bi_2S_3; \quad (14)$$

$$Au + Bi_2S_3 + 1/2S_2 = AuBi_2S_4. \quad (15)$$

Таблица 2

Условия проведения опытов по изучению моновариантных равновесий в системе Au–Bi–S при P_{H_2O} = 1 кбар

Исходные компоненты, мг				t, °C	Длительность, сут	Синтезированные фазы	Состав пирротина (N^{Po}_{FeS}) или буфера
Au_2Bi	Au	Bi_2S_3	S				
30,0	–	–	8,0	250	107	Au, Bi, *Po*	0,972
31,2	–	–	19,2	250	107	Au_2Bi, *Po*	0,967
30,8	–	–	24,6	250	107	Au, Au_2Bi, Bi_2S_3, *Po*	0,957
29,4	–	–	32,4	250	107	Au, Bi_2S_3, *Po*, *Py*	0,954, FeS_2
30,0	–	–	36,8	250	107	Au, Bi_2S_3, *Py*	$CuFeS_2$ Cu_5FeS_4, FeS_2
31,6	–	–	40,7	250	107	Au, Bi_2S_3, *Py*	Cu_9S_5
–	34,7	8,2	42,4	250	107	Au, Bi_2S_3, FeS_2	Cu_9S_5, CuS
–	40,2	11,3	76,5	250	107	$AuBi_2S_4$	CuS
32,4	–	–	16,2	300	69	Bi, Au, Bi_2S_3	0,970
30,6	–	–	22,7	300	69	Au_2Bi, *Po*	0,962
31,3	–	–	29,3	300	69	Au_2Bi, *Po*, *Py*	0,952, FeS_2
30,7	–	–	37,8	300	69	Au, Bi_2S_3, *Py*	$CuFeS_2$, FeS_2
26,9	–	–	42,4	300	69	Au, Bi_2S_3, *Py*	Cu_5FeS_4, FeS_2
–	26,2	6,3	44,6	300	69	Au, Bi_2S_3, *Py*	Cu_9S_5, CuS
–	31,3	7,8	75,3	300	69	$AuBi_2S_3$, *Py*	CuS
30,3	–	–	43,7	400	32	Au, Bi, Bi_2S_3	0,960
30,7	–	–	52,6	400	32	Au_2Bi, *Po*	0,952
32,6	–	–	58,2	400	32	Au, Bi_2S_3, *Py*, *Po*	0,950
27,1	–	–	60,3	400	32	Au, Bi_2S_3, *Py*	0,948, FeS_2
–	24,5	8,9	62,4	400	32	Au, Bi_2S_3, *Py*	FeS_2, $CuFeS_2$
–	36,2	10,4	68,7	400	32	Au, Bi_2S_3, *Py*	CuS, Cu_9S_5

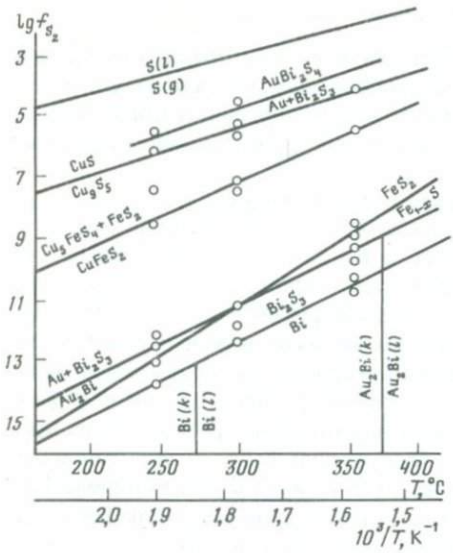
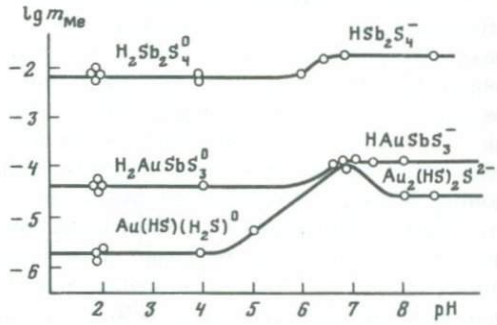


Рис. 4. Фазовые соотношения в системе Au–Bi–S. Точками показаны опорные опыты

Рис. 5. Изотермы растворимости золота и антимонита (Sb_2S_3) в сероводородных растворах при 300° С



Положение линий этих моновариантных равновесий на диаграмме T–f_{S_2} (рис. 4) определялось по обычной двухампульной методике с использованием пирротинового индикатора и сульфидных буферов. Опыты проведены при 250, 300 и 350°С в титановых автоклавах. Условия постановки опытов и их результаты представлены в табл. 2.

Из табл. 2 и рис. 4 следует, что мальдонит может быть устойчивым при f_{S_2} около 10^{-12}–10^{-10} Па и температуре 250–350°С соответственно. Линия моновариантного равновесия (14) пересекает линию равновесия $Fe_{1-x}S$–FeS_2, т.е. мальдонит при $t <$ < 300°С стабилен в поле пирита, а при $t > 300$°С – в поле пирротина. Эти экспериментальные данные находятся в хорошем соответствии с геологическими наблюдениями: в низкотемпературных условиях устойчива ассоциация мальдонит + пирит, а в средне- и высокотемпературных – ассоциация мальдонит + пирротин. Очевидно также, что для образования мальдонита благоприятны гидротермальные растворы с невысокой активностью (фугитивностью) сульфидной серы. Повышение f_{S_2} в системе, как это следует из рис. 4, приводит к разложению мальдонита на золото и висмутин.

При высокой f_{S_2} (порядка 10^{-7}–10^{-8} Па) в золото-висмутовых рудах вместо мальдонита возможно образование сульфида $AuBi_2S_4$. Конечно такая аномально высокая f_{S_2} в золоторудных месторождениях может быть лишь в локальных участках рудных тел. Веротяно, поэтому соединение $AuBi_2S_4$ встречается в природе столь же редко, как и другие сульфиды золота, например ютенбогаартит [19]. Из краткого рассмотрения условий образования интерметаллидов Au с Sb и Bi следует сделать важный для химии золота вывод о возможности совместного переноса этих элементов в гидротермальных растворах. Для проверки этих представлений целесообразным представлялось изучение растворимости золота в растворах, содержащих, кроме серы, сурьму, висмут, мышьяк и другие компоненты, с которыми золото хорошо коррелируется в рудах месторождений многих формаций.

РАСТВОРИМОСТЬ ЗОЛОТА И ФОРМЫ ЕГО НАХОЖДЕНИЯ В СУРЬМЯНИСТО-СУЛЬФИДНЫХ РАСТВОРАХ

Вопрос о формах миграции золота в гидротермальных растворах, как известно, является дискуссионным. Благодаря экспериментальным работам по изучению растворимости Au в воде, хлоридных и сероводородных растворах установлено, что золото может переноситься в виде соединений типа $Au(OH)_3^0$, $Au(OH)_2^-$, $AuCl_2^-$ и $Au(HS)_2^-$. Очевидно также, что, кроме этих монометальных хлоридных, сульфидных и гидроок-

сидных соединений, золото в многокомпонентных растворах способно к образованию сложных гетеробиядерных и гетерополиядерных комплексов, о существовании которых упоминается Р.Бойлем [20], Т.Сьюардом [22] и др. [17].

Для определения форм нахождения Au в сурьмянисто-сульфидных растворах необходимо было определить растворимость золота без Sb, а также антимонита без Au. Опыты по определению растворимости Au и Sb_2S_3 проведены в титановых автоклавах объемом 20 и 75 $см^3$ по методу подвешенной шихты. Пластинки золота, используемые в опытах, предварительно отжигались при 850°С в течение 3–5 ч для снятия внутреннего напряжения и снижения уровня дислокации. Опыты проведены при широком диапазоне измененения pH растворов (1,8–9). Величина pH в кислой области задавалась растворами HCl, HCl + H_2S, а в щелочной – растворами HCl + NaHS. Растворы перед опытом продувались аргоном и насыщались H_2S. Суммарная концентрация сульфидной серы ($\Sigma S_{сульф}$) составляла 0,1*М*. Условия постановки опытов и их результаты приведены в работе [11]. По данным этой работы построен график (рис. 5), на котором показаны три кривые растворимости: Sb_2S_3 (верхняя), золота в сероводородных (нижняя) и золота в сурьмянисто-сероводородных растворах (средняя).

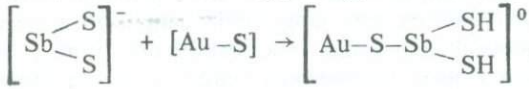
Оказалось, что растворимость золота (C_{Au}) в солянокислых растворах (0,1–0,5 *N* HCl), насыщенных H_2S, при 300°С варьирует от $0{,}3 \cdot 10^{-3}$ до $1{,}8 \cdot 10^{-3}$ г/л [$(1{,}5–6{,}0) \cdot 10^{-6}$ моль/л]. В воде, насыщенной H_2S, она снизалась до $0{,}15 \cdot 10^{-3}$ г/л ($8{,}4 \cdot 10^{-7}$ моль/л), а в растворах HCl +NaHS, соответствующих pH = 6,8–6,9, резко возросла до $(6–7{,}5) \cdot 10^{-2}$ г/л [$(2{,}9–3{,}8) \cdot 10^{-4}$ моль/л]. Из работы В.И. Белеванцева и др. [1] известно, что в кислых сульфидных растворах при температуре 448–523 К наиболее устойчивым соединением золота является комплекс $Au(HS)(H_2S)^0$, а в умеренно кислых и близнейтральных (pH = 4,5–6,5) растворах – комплекс $Au(HS)_2^-$. Анализ кривой растворимости золота в сероводородных растворах, не содержащих сурьму, позволяет вычислить свободную энергию (ΔG_f^0) устойчивого в кислых растворах гидросульфидного комплекса $Au(HS)(H_2S)^0$ из реакции

$$Au(HS)(H_2S)^0 = Au(HS)_2^- + H^+;\ \lg K_{дис} = -4{,}75 \pm 0{,}25;\ \Delta G_p^0 = \quad (16)$$
$$= -2{,}303RT\lg K_{дис} = -\ 52{,}133 \pm 2{,}76\ кДж/моль.$$

Используя значение $\Delta G_f^0 Au(HS)_2^-$, полученное Т. Сьюардом (38, 284, кДж/моль) в работе [22], мы определили ΔG_f^0 гидросульфидного комплекса золота: $-13{,}849 \pm \pm 2{,}7$ кДж/моль.

Растворимость Sb_2S_3 (C_{Sb}) определялась в растворах того же состава, что и золота. В растворах 0,1*N* HCl + H_2S при 300°С она составила 0,9–1,0 г/л [$(7{,}5–8{,}5) \cdot 10^{-3}$ моль/л], в бидистиллированной воде, насыщенной H_2S, она сохранилась практически неизменной, а в слабощелочных растворах HCl + NaHS (pH = 6,9–7,2) резко (в 2,5–6 раз возросла и достигла 2,7–6,0 г/л [$(2{,}2–4{,}9) \cdot 10^{-2}$ моль/л]. Используя схему ступенчатого изменения протонированных сульфидных комплексов сурьмы в зависимости от pH растворов [5, 6], мы может интерпретировать изменение C_{Sb} на кривой растворимости антимонита следующим образом. В кислой и околонейтральной областях устойчивым соединением сурьмы является нейтральный комплекс $H_2Sb_2S_4^0$, а в щелочной – отрицательно заряженный комплекс $HSb_2S_4^-$.

При интерпретации экспериментальных данных по растворимости Au в сурьмянисто-сульфидных растворах следует помнить, что изотерма на рис. 5 построена для растворов, насыщенных сурьмой. В работе [10] нами было показано, что C_{Au} в сульфидных растворах, содержащих Sb, закономерно увеличивается по мере возрастания C_{Sb} и достигает максимума при их насыщении этим компонентом. На наш взгляд, это связано с образованием сложного комплекса, в строении ядра которого участвуют S и Sb, соединяющиеся друг с другом по схеме



в которой сера является мостиком, связывающим ионы сурьмы с золотом. Образование этого нейтрального гетеробиядерного соединения может происходить при взаимодействии монометалльных комплексов Au и Sb по реакции

$$Au(HS)(H_2S)^0 + 1/2H_2Sb_2S_4^0 \rightarrow H_2AuSbS_3^0 + H_2S. \quad (17)$$

Концентрационная константа реакции (17) для условий наших опытов $K_p(K_p^0)$ равна $\pm 3{,}45 \pm 0{,}10$. Отсюда свободная энергия реакции (17) при 573 К составляет $-37{,}685 \pm 1{,}2$ кДж/моль. Зная ΔG_f^0 моноядерного гидросульфидного комплекса, а также ΔG_f^0 соединений $H_2Sb_2S_4^0$ и H_2S [6], мы [10] определили свободную энергию гетеробиядерного комплекса $H_2AuSbS_3^0$ при 573 К. Она составила $-104{,}767 \pm \pm 1{,}2$ кДж/моль.

В щелочных сурьмянисто-сульфидных растворах, как это следует из рис. 5, растворимость Au возросла, что связано с изменением формы нахождения в них золота и сурьмы. Известно [6], что в щелочных сульфидных растворах, равновесных с Sb_2S_3, устойчиво соединение $HSb_2S_4^-$. Исходя из этих данных мы предполагаем, что и новое гетерополиядерное соединение Au и Sb может быть электроотрицательным, вероятнее всего, это $HAuSbS_3^-$. Реакцию его образования можно представить в виде

$$H_2AuSbS_3^0 = HAuSbS_3^- + H^+. \quad (18)$$

Логарифм константы диссоциации ($K_{дис}$) $H_2AuSbS_3^0$ составляет $-6{,}48 \pm 0{,}20$, а свободная энергия реакции (18) при заданной температуре (573) $\Delta G_{P(T)}^0 = -70{,}001 \pm \pm 2{,}2$ кДж/моль. Используя эти данные, можно определить свободную энергию комплекса $HAuSbS_3^-$, устойчивого в щелочных растворах. Величина $\Delta G_{f,\,HAuSbS_3^-}^0 = -34{,}766 \pm \pm 2{,}20$ кДж/моль.

Таким образом, изучение растворимости золота в поликомпонентных сурьмянисто-сульфидных растворах позволило проследить эволюцию форм нахождения Au и установить новые комплексные соединения этого элемента. Оно показало, что присутствие в золотоносных сульфидных растворах Sb способствует миграции Au. Этот факт имеет важное значение для установления причины образования богатых золотом рудных столбов. Эти же рудные столбы типа стержневых жил, как правило, обогащены сурьмой, мышьяком или висмутом. Следовательно, по аналогии с исследованиями растворимости золота в сурьмянистых растворах представляется целесообразным изучить растворимость Au в мышьяковистых и висмутистых сульфидных растворах. В конечном счете эти исследования позволят получить принципиально новые сведения о химии комплексных соединений золота и о генезисе месторождений золото-сурьмяной, золото-мышьяковой и золото-висмутовой формаций.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Приведенные количественные данные о пределах устойчивости торолита и ассоциирующих с ним минералов Ta и Sn свидетельствуют о наличии низкой f_{O_2} в момент кристаллизации редкометальных пегматитов. Такая восстановительная обстановка ($f_{O_2} \approx 10^{-22}$ Па при 500°С и 10^{-26} Па при 400°С) могла создаваться как под влиянием флюида, обогащенного сильными восстановителями (CO, H_2, углеводородами и др.), так и вследствие кристаллизации рудоносного пегматоидного расплава на значительных глубинах. Вероятно, поэтому все известные находки торолита – минерала, содержащего в своей структуре олово в виде Sn^{2+} и Sn^{4+}, связаны с пегматитами больших и средних глубин. В гранитных пегматитах, образовавшихся в условиях малых глубин, торолит до сих пор не встречен, вероятно, вследствие быстрого окисления Sn^{2+} до Sn^{4+}.

Факт участия соединений Sn^{2+} в минералообразовании не только редкометальных пегматитов, но и месторождений других генетических формаций, например в месторождениях касситерит-силикатно-сульфидной формации (боливийского типа), очевиден. Однако условия существования и форма нахождения олова в двухвалентной

степени окисления до сих пор оставались практически не изученными. Поэтому исследования растворимости SnS в хлоридных растворах при t до 200°С, выполненные А.П. Рядчиковым, позволили получить количественные данные о концентрации Sn и форме его нахождения в растворах при заданных параметрах. Оказалось, что даже в недосыщенных сероводородом хлоридных растворах (NHCl = 1–1,25 моль/л) образуются и являются устойчивыми гидросульфидные и сульфидные комплексы Sn^{2+}. Для понимания закономерностей смены одних минеральных парагенезисов олова другими важной представляется установленная нами инверсия лигандных оболочек комплексов Sn^{2+} при изменении t и pH растворов. Сущность этого феномена заключается в смене хлоридных комплексов Sn^{2+} сульфохлоридными, затем гидросульфидными, сульфидными и гидроксосоединениями по мере снижения кислотности и увеличения температуры. Это, несомненно, отражается на составе минеральных ассоциаций оловорудных месторождений. Так, отложение соединений, содержащих Sn^{2+} (герценбергита, оттеманита, инкаита), могло иметь место только при низких величинах pH и температуры. Снижение кислотности растворов (pH > 4) приводит к переходу гидрооксокомплекса Sn^{2+} в гидрооксокомплекс Sn^{4+} и массовой кристаллизации касситерита. При формировании касситерит-силикатно-сульфидных месторождений эволюция физико-химических свойств гидротермальных растворов осуществляется, как правило, в направлении снижения t и pH, что благоприятно для миграции олова в виде соединений Sn^{2+}. Поэтому неслучайно все известные сульфиды и сульфостаннаты, содержащие олово в виде Sn^{2+}, отлагались на низкотемпературном отрезке гидротермального процесса из кислых растворов, обогащенных хлором и сероводородом.

Очевидно, что гидротермальные растворы являются поликомпонентными системами, в которых наряду с простыми комплексами могут существовать и сложные соединения типа гетерополиядерных. В этом плане представляются важными выполненные нами исследования по изучению растворимости золота в сероводородных и хлоридно-сероводородных растворах, содержащих полуметаллы (Sb, As и Bi). Неслучайно в рудах, обогащенных этими элементами (сурьмяных, мышьяковых и висмутовых), часто встречаются рудные столбы с высоким содержанием золота. Это связано с тем, что растворимость золота в хлоридно-сероводородных растворах, содержащих Sb, оказалась на 1–1,5 порядка выше, чем в тех же растворах, но стерильных в отношении сурьмы. Несомненно, это свидетельствует о возможности мобилизации золота сурьмусодержащими гидротермальными растворами из вмещающих пород и бедных кварцсодержащих руд, что имеет место в тектонически ослабленных зонах. Именно таким способом могли отлагаться золото-антимонитовые или золото-бертьеритовые руды в богатых золотом сурьмяных телах, где обычно наблюдается золото двух генераций – раннее, ассоциирующее с кварцем и арсенопиритом, и позднее – с сульфидами сурьмы. Наличие богатых регенерированных золото-сурьмяных тел может служить надежным признаком при поисках крупномасштабных, но бедных золотом месторождений в пределах ослабленных слабо минерализованных зон и блоков.

Любопытно, что при распаде гетерополиядерных комплексов наряду с самородным золотом нередко отлагается ауростибит. Приведенные выше количественные данные о параметрах, при которых он устойчив в гидротермальных растворах, позволяют прогнозировать нахождение Au_2Sb в значительных количествах на глубоких горизонтах золото-сурьмяных месторождений. В системе Au–Bi–S аналогичным стабильным интерметаллидом золота является мальдонит (Au_2Bi), устойчивость которого определяется f_{S_2}. Этот интерметаллид золота менее стабилен, чем ауростибит, и поэтому в большинстве случаев при повышении f_{S_2} легко разлагается на золото и висмутин, а при увеличении f_{O_2} – на золото и бисмутит.

Таким образом, экспериментальное изучение систем, содержащих редкие и благородные металлы, может оказаться важным, а иногда и единственным методом, позволяющим на научной основе разработать поисковые критерии и оценить вещественный состав руд на глубоких горизонтах редкометальных и золоторудных месторождений.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Белеванцев В.И., Пещевицкий Б.И., Шамовская Г.И.* Сульфидные комплексы Au(I) в водных растворах //Изв. СО АН СССР. Сер. хим. 1981. Вып. 1, № 2. С. 81–88.
2. *Бергер В.И.* Сурьмяные месторождения. Л.: Недра, 1978. 295 с.
3. *Волошин А.В., Пахомовский Я.А., Перлина Г.А.* Тантит Ta_2O_5 – новый минерал из гранитных пегматитов Кольского полуострова //Зап. Всесоюз. минерал. о-ва. 1983. Ч. 112, вып. 1. С. 67–76.
4. *Гамянин Г.Н., Некрасов И.Я., Жданов Ю.Я.* и др. Условия нахождения и образования аурострибита //Зап. Всесоюз. минерал. о-ва. 1984. Ч. 113, вып. 2. С. 196–204.
5. *Колпакова Н.Н.* О формах существования сурьмы (III) в сульфидных растворах //Геохимия гидротермального рудообразования. М.: Наука, 1971. С. 197–204.
6. *Колпакова Н.Н.* Экспериментальные и полевые исследования ионных равновесий в системе $Sb_2S_3–H_2O–H_2S$ //Геохимия. 1982. № 1. С. 47–55.
7. *Мелентьев Б.Н., Иваненко В.В., Памфилова Л.А.* Растворимость некоторых рудообразующих сульфидов в гидротермальных условиях. М.: Наука, 1968. 102 с.
8. *Мозгова Н.Н., Бородаев Ю.С., Озерова Н.А.* и др. Сейняйокит $(Fe_{0,8}Ni_{0,2})(Sb_{1,7}As_{0,3})$ и сурьмянистый вестервелдит $Fe(As_{0,95}Sb_{0,05})$ из Сейняйоки (Финляндия) //Зап. Всесоюз. минерал. о-ва. 1976. Ч. 105, вып. 5. С. 617–630.
9. *Некрасов И.Я., Конюшок А.А.* Система Au–Fe–Sb–S в гидротермальных условиях //Докл. АН СССР. 1982. **265**, № 1. С. 180–185.
10. *Некрасов И.Я., Конюшок А.А.* Гетерополиядерные комплексы золота в сурьмянисто-сульфидных растворах //Докл. АН СССР. 1982. **266**, № 6. С. 1463–1467.
11. *Некрасов И.Я., Конюшок А.А., Сорокин В.И.* О форме существования золота (I) в сероводородных сурьмусодержащих растворах //Докл. АН СССР. 1982. **264**, № 5. С. 1228–1232.
12. *Некрасов И.Я., Рядчиков А.П., Зуев А.П.* Экспериментальное изучение растворимости герценбергита методом радиоактивных индикаторов //Очерки физико-химической петрологии. М.: Наука, 1982. Вып. 10. С. 161–178.
13. *Некрасов И.Я., Чистякова Н.И., Евстигнеева Т.Л.* О взаимоотношениях торолита, литиотантита и касситерита в редкометальных пегматитах Сибири //Минерал. журн., 1984. **6**, № 4. С. 42–54.
14. *Некрасов И.Я., Некрасова Р.А., Цепин А.И.* и др. Торолит из редкометалльных пегматитов Сибири //Минерал. журн. 1982. **4**, № 3. С. 11–19.
15. *Новгородова М.И.* Самородные металлы в гидротермальных рудах. М.: Наука, 1983. 268 с.
16. *Нязьмова Г.Н., Спиридонов Э.М., Шалаев Ю.С.* Аурострибит из месторождения Бестюбе в Северном Казахстане //Докл. АН СССР. 1975. **222**, № 3. С. 687–689.
17. *Падденфет Р.* Химия золота. М.: Мир, 1982. 259 с.
18. *Сретенская Н.Г.* Диссоциация сероводородной кислоты под давлением //Геохимия. 1977. № 3. С. 430–438.
19. *Barton M.D.* The Ag–Au–S system //Econ. Geol. 1980. **75**, N 2. P. 316–393.
20. *Boyle R.W.* The geochemistry of gold and ist deposits //Geol. Surv. Canad. Bull. 1978. **280**. P. 584–598.
21. *De Younge J.* Precious metals continue to dominate 1983 exploration //Mining Eng. (USA). 1984. **36**, N 5. P. 437–438.
22. *Seward T.M.* Thio complexes of gold and the transport of gold in hydrothermal ore solutions //Geochim. et cosmochim. acta. 1973. **37**, N 3. P. 379–399.

УДК 550.89+541.123.6

Р.А. Некрасова

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ СИСТЕМ С РЕДКИМИ ЗЕМЛЯМИ

Интенсивное проникновение материалов, содержащих редкоземельные элементы, в различные отрасли современной техники (производство люминофоров и спецсплавов, лазеры, полупроводники и др.) вызвало рост интереса к лантаноидам, с одной стороны, как к ценному техническому сырью, с другой – как к особой группе элементов, представляющей собой перспективный набор геохимических индикаторов. Этому способствовало и выявление важных изотопных характеристик РЗЭ, приведшее к использованию Sm/Nd отношений в геохронологии. Наибольшее внимание исследователи уделяют распределению РЗЭ в основных вулканогенных породах: современных [4, 19, 34, 35], в меньшей степени – древних [17, 32], что не в послед-

нюю очередь связано с успехами глубоководного бурения и разработкой идей новой глобальной тектоники. Эти работы, в свою очередь, стимулируют экспериментальные исследования распределения РЗЭ в магматических системах, особенно в базальтоидных расплавах [18, 23, 30].

Вместе с тем, несмотря на обилие работ по распределению РЗЭ в породах и минералах, данные, полученные различными исследователями, не могут быть сведены к согласованной концепции поведения РЗЭ в процессе глубинной дифференциации Земли и в последующих коровых процессах. На наш взгляд, кажущаяся простота использования состава лантаноидов в качестве универсального геохимического индикатора скрывает значительную сложность предмета. В процессе изучения распределения La и Yb между гранитным расплавом и хлоридным флюидом [3] мы пришли к заключению, что корректная интерпретация экспериментального материала существенно осложняется недостатком сведений о фазообразовании в системах с редкими землями и кинетическими особенностями реакций. При переходе к системам, моделирующим постмагматические процессы, в том числе рудообразующие, эти факторы из осложняющих становятся определяющими. Особенно важно состояние редкоземельных систем в растворах, близких по составу к природным, а такого рода данные в литературе практически отсутствуют.

В связи с этим нашей главной задачей является исследования фазообразования в редкоземельных системах с анионами, свойственными как магматическим, так и постмагматическим образованиям: SiO_2, B_2O_3, P_2O_5 и др. Ранее нами была впервые изучена система $La_2O_3-SiO_2-B_2O_3-H_2O$ в интервале 300–700°С и $P_{H_2O} \approx 1$ кбар [6, 9]. В настоящее время аналогичная система исследована в растворах хлористого натрия (наиболее распространенного компонента природных растворов, содержащегося в газово-жидких включениях), а системы с участием P_2O_5 – в чистой H_2O.

Изучение систем является необходимым этапом в решении главной задачи: исследования условий образований соединений – аналогов природных фаз, особенно конечных членов изоморфных рядов, к которым принадлежит любой редкоземельный минерал. Именно так в свое время ставил вопрос перед экспериментальной минералогией В.И. Вернадский [2].

СИСТЕМА $La_2O_3-SiO_2-B_2O_3-(H_2O + NaCl)$

Изученность системы другими авторами ограничивается отдельными сечениями, выбранными в связи с синтезом редкоземельных фаз [26, 31]. Наибольшее число работ посвящено силикатам, подробная их сводка содержится в [1]. Несмотря на многочисленные работы по синтезу фаз, нами в системе были обнаружены новый боросиликат $2La_2O_3\ 3SiO_2 \cdot B_2O_3$ и новая модификация силиката $La_2O_3 \cdot 2SiO_2$ [9].

При изучении редкоземельно-боросиликатной системы в солевом растворе использовались методические приемы, разработанные для аналогичной водной системы [6]. Разработанная методика позволяет оценивать растворимости компонентов по экспериментальным диаграммам состав системы–состав твердых фаз [7].

Опыты проводили в золотых, платиновых и палладиевых ампулах объемом 0,5–2,0 $см^3$, помещаемых в автоклавы объемом 10–20 $см^3$, где давление задавалось дистиллированной водой.

После опыта ампулы вскрывали, их содержимое переносили на фильтр и отмывали в мерные сосуды объемом 10–50 мл. В фильтрах определяли концентрацию B_2O_3 стандартным объемным методом с титрованием маннитоборной кислоты по фенолфталеину. Возможное влияние NaCl на состояние раствора учитывали путем титрования после опыта растворов, холостых по B_2O_3. Твердые фазы после просушивания при 110°С подвергали рентгенофазовому анализу. Экспериментальный материал приведен в табл. 1.

Поскольку на фазовые соотношения в системе в значительной степени влияет относительное количество воды [8] (а можно предположить, что и раствора), в эксперимен-

Таблица 1

Условия проведения опытов в системе La_2O_3–SiO_2–B_2O_3–(H_2O + NaCl) и их результаты

№ оп.	$N_S : N_L$ (K_L^S)	Мол.%		Навеска окислов, мг		C_B (экспер.), мг/мл	Состав твердых фаз*
		$N_L + N_S$	N_B	$m_L + m_S$	m_B		
1	2	3	4	5	6	7	8
			T = 300°C, κ_H = 8,916				
2804	0,43	90	10	48,50	1,50	–	*Го + Бр + Бл*
2805		80	20	46,74	3,26	–	*Го + Бр + Бл*
2806		75	25	45,74	4,26	–	*Го + Бр + Бл*
2807		70	30	44,66	5,34		*Бр + Бл*
2808		60	40	42,16	7,84	1,37	*Бр + Бл*
2809		50	50	39,08	10,92	5,26	*Бр + Бл*
2813		20	80	23,62	26,38	30,00	*Ст + Бл + Б*
2774	1,0	100	–	50,0	–	–	*Го + Бр*
2776		90	10	48,12	1,88	0,63	*Го + Бр + Бл*
2777		85	15	47,07	2,93	0,94	*Бр + Бс + Бл*
2780		70	30	43,44	6,56	1,41	*Бс + Бл*
2783		55	45	38,81	11,19	5,17	*Ст + Бл*
2933	1,286	100	–	50,00	–	–	*Бр*
2935		80	20	45,56	4,44	1,64	*Бс + Бл*
2937		60	40	39,68	10,32	6,46	*Ст + Бл*
2939		40	60	31,55	18,45	24,46	*Ст + Бл*
2941		20	80	19,53	30,47	30,55	*Ст + Бл + Б*
2942		10	90	14,25	35,75	30,00	*Ст + Бл + Б*
3003	1,5	100	–	50,0	–	–	*Бр + Сил*
3004		95	5	48,94	1,06	0,76	*Сил + Бс*
3005		90	10	47,79	2,21	0,81	*Сил + Бс*
3006		85	15	46,58	3,42	0,98	*Сил + Бс*
3008		75	25	43,91	6,09	1,52	*Бс + Ст*
3010		65	35	40,85	9,15	4,42	*Ст*
3012		55	45	37,31	12,69	7,08	*Ст*
2784	2,0	100	–	50,0	–	–	*Сил*
2785		90	10	47,51	2,49	1,46	*Сил*
2787		70	30	41,59	8,41	2,85	*Ст*
2788		60	40	38,03	11,97	9,89	*Ст*
2791		30	70	23,79	26,21	30,89	*Ст + Б*
2793		10	90	9,53	40,47	30,72	*Ст + Б*
3114	2,33	95	5	194,98	5,02	1,35	*Сил*
3116		85	15	184,09	15,91	1,62	*Сил + Ст*
3117		80	20	178,19	21,81	1,07	*Сил + Ст*
3118		75	25	171,94	28,06	1,96	*Сил + Ст*
3119		70	30	165,31	34,69	4,53	*Ст*
3120		65	35	158,27	41,73	8,26	*Ст*
3121		60	40	150,79	49,21	12,00	*Ст*
3122		55	45	142,80	57,20	16,26	*Ст*
3124	4,0	92,5	7,5	190,90	8,10	1,17	*Сил + Ст + Кв*
3125		90,0	10,0	187,73	12,27	1,37	*Сил + Ст + Кв*
3126		87,5	12,5	184,50	15,50	1,31	*Сил + Ст + Кв*
3127		85,0	15,0	181,20	18,80	1,22	*Сил + Ст + Кв*
3128		82,5	17,5	177,82	22,18	1,57	*Сил + Ст + Кв*
3130		77,5	22,5	170,83	29,17	4,19	*Ст + Кв*
3131		75,0	25,0	167,22	32,78	6,25	*Ст + Кв*

Таблица 1 (продолжение)

1	2	3	4	5	6	7	8
				T = 500°C; κ = 11,4			
3632	0,43	100	–	200,0	–	–	*Го + Бр*
3852		95	5	197,10	2,90	–	*Го + Бр + Бл*
3854		85	15	190,60	9,40	–	*Го + Бр + Бл*
3855		80	20	186,93	13,72	–	*Го + Бр + Бл*
3856		75	25	182,95	17,05	–	*Го + Бр + Бл*
3633		71,56	28,44	180,00	20,00	–	*Го + Бр + Бл*
3742		60	40	67,43	12,57	1,34	*Бс + Бл*
3634		52,8	47,2	160,00	40,00	1,51	*Бс + Бл*
3744		50	50	62,52	17,48	2,69	*Бс + Бл*
3745		47,5	52,5	61,11	18,89	4,03	*Ст + Бл*
3746		45	55	59,62	20,38	8,73	*Ст + Бл*
3635		39,5	60,5	140,00	60,00	15,82	*Ст + Бл*
3636		29,55	70,45	120,00	80,00	27,13	*Ст + Бл*
3612	1,0	100	–	72,00	8,00	–	*Го + Бр*
3613		76	24	64,00	16,00	–	*Бс + Бл*
3614		58,5	41,5	56,00	24,00	11,26	*Бс + Бл*
3615		45,1	54,9	48,00	32,00	21,75	*Ст + Бл*
3616		34,6	65,4	44,00	36,00	32,15	*Ст + Бл*
3642	1,286	100	–	80,00	–	–	*Бр*
3643		78,2	21,8	72,00	8,00	2,38	*Бс*
3644		69,3	30,7	68,00	12,00	2,38	*Бс*
3645		61,44	38,56	64,00	16,00	6,16	*Бс + Ст + Бл*
3850		57,5	42,5	155,26	44,74	21,20	*Ст + Бл*
3649		32,75	67,25	44,00	36,00	21,29	*Ст + Бл*
3651		24,6	75,4	36,00	44,00	34,53	*Ст + Бл*
3752	1,5	95	5	78,29	1,71	0,35	*Бс + Бр*
3753		90	10	76,47	3,53	1,55	*Бс + Бр*
3834		85	15	186,33	13,67	1,90	*Бс + Бр*
3835		80	20	181,17	18,83	2,32	*Бс*
3836		75	25	175,66	24,34	4,68	*Бс*
3837		72,5	27,5	172,76	27,24	5,49	*Бс + Ст*
3838		70	30	169,75	30,25	5,76	*Бс + Ст*
3840		65	35	163,42	36,58	5,38	*Бс + Ст*
3708		43,6	56,4	52,00	28,00	21,53	*Ст + Бл*
3711		29,4	70,6	40,00	40,00	36,66	*Ст + Бл*
3692	2,0	100	–	200,00	–	–	*Сил*
3694		90	10	190,03	9,97	2,08	*Сил*
3695		85	15	184,62	15,38	3,88	*Сил + Ст*
36,96		80	20	178,88	21,14	3,85	*Сил + Ст*
3698		70	30	166,34	33,66	4,69	*Ст*
3701		55	45	144,27	55,73	14,88	*Ст*
3676	4,0	100	–	200,00	–	–	*Сил*
3678		84,1	15,9	180,00	20,00	7,16	*Сил + Ст*
3680		70,2	29,8	16,00	40,00	8,66	*Ст*
				T = 700°C, $\kappa_{\text{Н}}$ = 8,916			
2839	1,0	75	25	44,74	5,26	2,30	*Бс + Бл*
2855		60	40	40,49	9,51	8,92	*Бс + Бл*
2856		55	45	38,81	11,19	10,72	*Бс + Бл*
2859		40	50	32,71	17,29	18,17	*Ст + Бл*
2863		20	80	20,75	29,25	39,52	*Ст + Бл*

Таблица 1 (окончание)

1	2	3	4	5	6	7	8
3054	1,286	95	5	48,99	1,01	0,96	*Бр*
3055		90	10	47,92	2,08	2,01	*Бр + Бс*
3056		85	15	46,78	3,22	2,10	*Бс*
3057		80	20	45,56	4,44	3,46	*Бс*
3059		70	30	42,84	7,16	9,23	*Бс*
2865	1,5	95	5	24,46	0,54	0,61	*Бр*
2866		90	10	23,90	1,96	1,12	*Бр + Бс*
3034		85	15	46,58	3,42	2,63	*Бс*
3035		80	20	45,29	4,71	6,63	*Бс*
3036		75	25	43,91	6,09	8,47	*Бс*
3037		70	30	42,44	7,56	12,31	*Бс*
3039		60	40	39,15	10,85	19,34	*Бс*
3042		45	55	33,15	16,85	21,14	*Ст*
2845	2,0	90	10	47,51	2,49	4,15	*Бр + Сил*
2846		80	20	44,72	5,28	9,12	*Сил*
3045		75	25	43,20	6,80	10,05	*Сил*
3046		70	30	41,59	8,41	9,76	*Бс*
3048		60	40	38,03	11,97	12,67	*Бс + Ст*
3050		50	50	33,96	16,04	17,67	*Бс + Ст*
3051		45	55	31,71	18,29	21,38	*Ст*
2851		40	60	29,27	20,73	28,18	*Ст*
2852		30	70	23,79	26,21	39,55	*Ст*
2815	3,0	95	5	24,29	0,71	2,21	*Сил*
2816		90	10	23,54	1,46	4,56	*Сил*
2817		85	15	22,76	2,24	6,18	*Сил*
2819		75	25	21,08	3,92	6,33	*Сил + Ст*
2820		70	30	20,17	4,83	6,33	*Сил + Ст*
2823		55	45	17,16	13,93	15,76	*Ст*

* Приняты следующие условные обозначения: *Б* – избыточная окись бора, B_2O_3 (тв.); *Р* – избыточное P_2O_5; *S* – избыточное SiO_2; *Бл* – борат лантана $LaBO_3$; *Бр* – силикатный аналог бритолита $7\,La_2O_3 \cdot 9\,SiO_2$; *Бс* – боросиликат лантана $2\,La_2O_3 \cdot 3\,SiO_2 \cdot B_2O_3$; *Го* – гидроокись лантана $La(OH)_3$; *Сил* – силикат лантана $La_2O_3 \cdot 2\,SiO_2$; *Ст* – стилуэллит $La_2O_3 \cdot 2\,SiO_2 \cdot B_2O_3$; *Кв* – α-кварц SiO_2; N_B, N_L, N_S – мольная доля B_2O_3, La_2O_3, SiO_2 соответственно; C_B концентрация B_2O_3.

тах задавалось постоянным объемно-весовое отношение количества раствора к сумме масс окислов, т.е. $V_{р\text{-}р} : m_k = \text{const}$, причем $m_k = m_L + m_S + m_B$, где m_L, m_S, m_B – соответственно массы La_2O_3, SiO_2, B_2O_3. Во всех случаях использовался 25%-ный раствор NaCl. Следовательно, и отношение массы H_2O (m_H) к m_k также было постоянным:

$$m_{р\text{-}р} = \rho\, V_{р\text{-}р};$$

$$m_H = 0{,}75\, \rho\, V_{р\text{-}р}$$

(здесь ρ – плотность раствора, составляющая 1,1888 г/см^3);

$$\kappa_n = V_{р\text{-}р} : m_k,$$

$$\kappa_H = m_H : m_k = 0{,}8916 \cdot V_{р\text{-}р} : m_k.$$

Очевидно, что солевая нагрузка при этом также остается постоянной относительно m_k и составляет 0,2972 $V_{р\text{-}р}$. Опыты при 300 и 700°С проводили при κ_H = 8,916 (κ_n = 10,0), а для 500°С κ_H = 11,4 (κ_n = 12,8). Фазовые соотношения в системе могут

быть представлены на треугольных сечениях тетраэдра состава в барицентрических координатах (рис. 1), причем изотермические сечения 300 и 700° С имеют одинаковую координату относительно вершины H_2O + NaCl, а сечение 500° С несколько богаче раствором и соответствует концентрационному сечению, изученному в чистой H_2O [8]. В системе устойчивы те же фазы, что и в "чистой" системе [9]: *Го, Бл, Б, Бр, Сил, Кв, Бс, Ст.*

В то же время солевой раствор по сравнению с чистой водой улучшает условия кристаллизации фаз. Это дало возможность синтезировать морфотропные ряды бритолита и стиллуэллита с индивидуальными редкими землями. Совместно с А.В. Чичаговым и А.И. Голодновой изучен ряд бритолита, содержащий 12 фаз с катионами от La до Er и Y, для которых были уточнены параметры элементарной ячейки. Было показано [10], что принадлежность кристаллической структуры бритолита к апатитовому типу не означает, что этот силикатный минерал можно относить к классу фосфатов.

Наиболее важным результатом изучения данной системы является тот факт, что фазовые отношения, показанные на рис. 1, полностью тождественны соотношениям в системе с чистой H_2O. Следовательно, в пределах изученных концентраций раствора NaCl характер реакций между компонентами системы не зависит от ионной силы растворов. Это хорошо согласуется с уже сложившимися представлениями о нейтральных зарядах комплексов B_2O_3 и SiO_2 при высоких температурах в закритическом флюиде. По виду диаграмм можно судить о том, что растворимость SiO_2 практически не зависит от концентрации NaCl в выбранном нами растворе.

К такому же выводу пришли авторы [22], изучившие растворимость кварца в растворах NaCl при более низких концентрациях (в 2,3 и 4 *М* растворах) и значительно более низких параметрах (180–350° С и 100–500 бар). Так как 25%-ный раствор соответствует 5,7 *М*, то вывод о слабом влиянии NaCl на растворимость SiO_2 можно распространить на весь изученный диапазон концентраций до температуры 700° С и давления 1 кбар. Таким образом, растворимость SiO_2 в 5,7 *М* растворе NaCl, оцененная для трех температур, составляет (в пересчете на чистую H_2O):

	300° С	500° С	700° С
мг/мл	5,0	7,0	16,0
моль/кг	0,07	0,104	0,237

Резкий скачок растворимости от 500 до 700° С отмечается и для концентраций B_2O_3, определяющих границы устойчивости фаз в системе La_2O_3–SiO_2–B_2O_3–H_2O. Три моновариантные реакции этой системы характеризуются следующими значениями равновесной концентрации B_2O_3 (в пересчете на чистую H_2O):

		300° С	500° С	700° С
Бр + B_2O_3 ⇌ *Бс*	мг/мл	0,5	0,8	2,5
	моль/кг	0,006	0,010	0,032
Бс + B_2O_3 ⇌ *Ст*	мг/мл	3,5	7,0	25,0
	моль/кг	0,045	0,090	0,320
Сил + B_2O_3 ⇌ *Ст*	мг/мл	4,0	7,5	18,0
	моль/кг	0,051	0,096	0,230

Более сложны фазовые отношения в системе между *Сил* и *Бс*, так как реакция между ними зависит не только от концентрации B_2O_3, но и от концентрации SiO_2, а точнее, от границы перехода SiO_2 из растворимого в нерастворимое состояние на том ее участке, который ограничивается интервалом концентраций B_2O_3 по всему полю устойчивости *Бс*:

		300° С	500° С	700° С
Сил + B_2O_3–SiO_2 ⇌ *Бс*	мг/мл	0,0–3,5	1,5–7,0	3,5–26,0
	моль/кг	0,0–0,045	0,019–0,090	0,045–0,320

Это единственное отличие фазовых равновесий в солевой системе по сравнению с чистой, где *Бс* появлялся при гораздо более низких содержаниях бора в интервале

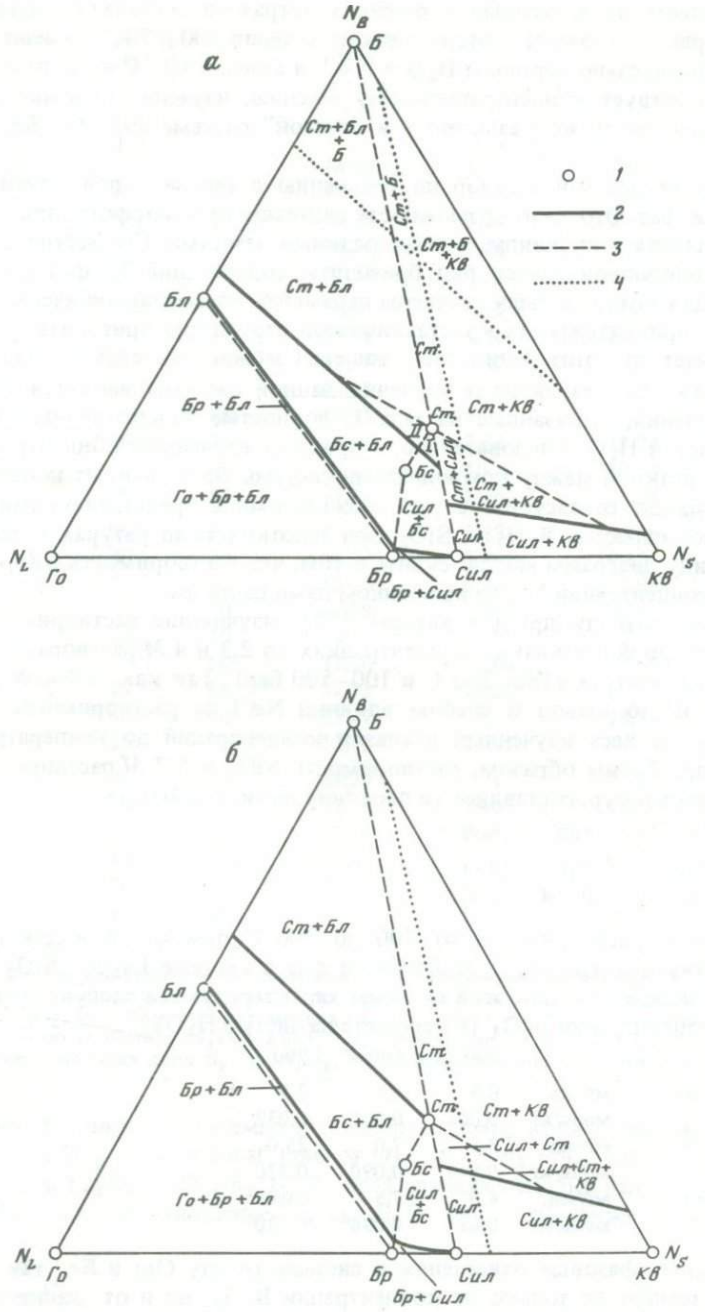


Рис. 1. Концентрационные диаграммы состав системы–состав твердых фаз для системы La_2O_3–SiO_2–B_2O_3 (H_2O + NaCl) при P_{H_2O} = 1 кбар; проекция сечения La_2O_3–SiO_2–B_2O_3 для κ_H = 8,916 (*а* – 300° С, *в* – 700° С) и κ_H = 11,4 (*б* – 500° С)

1 – стехиометрические составы системы; *2* – границы моновариантных реакций; *3–4* – границы избыточных фаз: *3* – границы осаждения, *4* – границы насыщения; трехфазные поля: *I* – *Сил* + + *Бс* + *Ст*; *II* – *Бс* + *Ст* + *Бл*

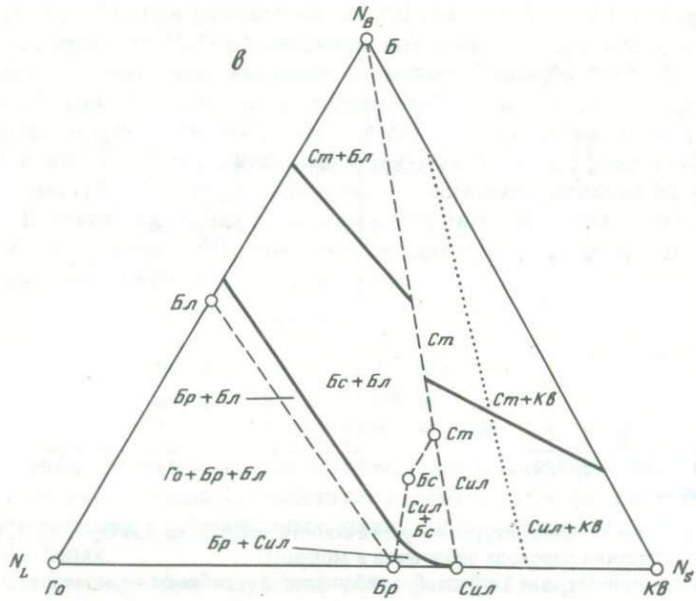


Рис. 1 (окончание)

500–700°С (практически при нулевой его концентрации). По-видимому, NaCl влияет на характер изоморфизма бора в *Бс*, в результате чего поле его устойчивости несколько сужается в зоне переменного содержания B_2O_3.

В целом результаты изучения системы приводят к следующим выводам.

1. NaCl не оказывает заметного влияния на фазовые соотношения в системе $La_2O_3–SiO_2–B_2O_3–H_2O$ при 1 кбар и температурах 300–700°С в интервале концентраций до 5,7 *М* при κ_n до 10–12,8. Таким образом, NaCl является в этих условиях, инертным компонентом. Как и в случае "чистой" системы, La_2O_3 – нерастворимый компонент, что определяет характер равновесий в системе.

2. Разница в значениях κ_n и соответствующая разница κ_H = 8,9–11,4 не сказывается на величинах критической растворимости в пределах чувствительности аналитических методов.

3. Все изученные в системе фазы устойчивы в солевых растворах, а значит, могут присутствовать в гидротермальных ассоциациях, формирующихся в природе с участием даже концентрированных растворов NaCl.

СИСТЕМА $La_2O_3–SiO_2–P_2O_5–H_2O$

Наш интерес к системе вызывается исключительной распространенностью редкоземельных фосфатов – монацита и ксенотима, особенно первого из них, в различных природных минеральных ассоциациях, формирующихся в широком диапазоне условий – от магматических процессов до осадочных. В то же время фазообразование в системе до наших работ не изучалось, а потому оставались совершенно невыясненными как соотношения монацита с редкоземельными силикатами, так и вопрос о существовании смешанных силико-фосфатных фаз. Известен пример изоморфизма $SiO_4^{4-} \rightarrow P_2O_5^{3-}$ в чералите [21, 25], осуществляющийся с эквивалентным замещением в катионной группе $Th^{4+} \rightarrow TR^{3+}$. Вместе с тем высокое содержание SiO_2 в аутигенном монаците (до 15 вес.%), не скомпенсированное в катионной части, привело к появлению определения "силико-монацит" [5]. Слабо изученными в гидротермальных условиях были и краевые бинарные подсистемы (с H_2O в качестве третьего компонента), не счи-

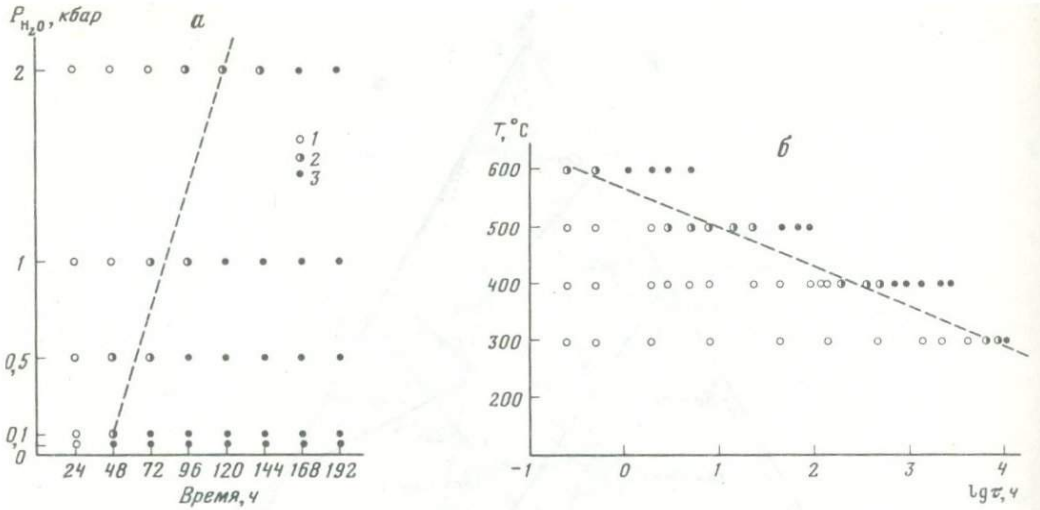


Рис. 2. Влияние давления и температуры на устойчивость рабдофана $LaPO_4 \cdot 0{,}5H_2O$ в гидротермальных условиях (кинетика перехода рабдофана в монацит)

а – при 300° С; *б* – при P_{H_2O} – 1 кбар; *1* – рабдофан; *2* – рабдофан + монацит; *3* – монацит

тая силикатной, данные по которой приведены выше. В связи с этим исследование системы $La_2O_3–SiO_2–P_2O_5–H_2O$ на первом этапе было начато с краевых систем. Работы выполнялись совместно с М.П. Новиковым.

Система $La_2O_3–P_2O_5–H_2O$ активно изучалась в последние 15 лет. Однако многочисленные работы по синтезу фосфатов РЗЭ, обобщенные в [1], по существу, содержат мало сведений о чистой гидротермальной системе, особенно о растворимости компонентов при высоких температурах, что важно для геохимической интерпретации экспериментальных данных.

В природе известны лишь две редкоземельнофосфатные фазы – низкотемпературный водный фосфат $LaPO_4 \cdot 0{,}5H_2O$ – рабдофан и безводный $LaPO_4$ – монацит. Рабдофан легко получается в нормальных условиях при воздействии растворов фосфорной кислоты на хлоридные или нитратные растворы РЗЭ. Давно было замечено [29], что выдержанный в маточном растворе в течение нескольких месяцев рабдофан переходит в монацит, в то время как в сухих условиях он может сохраняться в течение неопределенно долгого времени (в природе его находят в продуктах выветривания редкоземельных минералов). Для выяснения поведения этой явно метастабильной фазы была изучена ее устойчивость в гидротермальных условиях. Как оказалось, скорость перехода рабдофана в монацит в сильной степени зависит от температуры и P_{H_2O} (рис. 2).

Изучение характера дегидратации рабдофана обнаружило новоспроизводимость результатов при исследовании различных порций вещества. Это вызвало предположение о связи степени гидратации с размером частиц минерала и влиянии этой характеристики на скорость перехода рабдофана в монацит. Структурная H_2O, как это было показано в ранней работе Р. Муни [29], в рабдофане имеет цеолитный характер, и ее количество стабильно. При прокаливании на воздухе дегидратация проходит с возрастающей скоростью при температурах до 400° С. Однако в плохо раскристаллизованных образцах удерживается дополнительное количество воды, тем большее, чем меньше размер частиц соединения. В образцах рабдофана с различной дисперсностью содержание воды[1]

[1] Анализ H_2O выполнен из микронавесок методом газовой хроматографии на анализаторе CHN-1 (средние по трем результатам); аналитик С.К. Кошемчук.

составляет (в вес. %): при размере частиц 1,0 мм – 3,78, при 0,1 мм – 12,97. Прямая зависимость содержания H_2O от величины поверхности образцов указывает на то, что это вода гидратных оболочек, имеющая аномально прочную связь с ядрами гидратированных комплексов. Удаление адсорбированной воды при 110°С происходит чрезвычайно медленно, и в аналитических процедурах эта вода может быть принята за структурную, что и наблюдается в некоторых работах [15]. По аналогии с гидратированными цирконами [28] эта вода оказывает существенное влияние на химическое поведение фазы. В частности, присутствие адсорбированной воды ускоряет превращение рабдофана (*P*) в монацит (*M*), что показано для частиц размером 0,1–1,0 мм, прокалённых на воздухе при 300°С.

	Время, ч							
	6	14	24	48	72	96	120	144
0,1 мм	*P*	*P*	*M*	*M*	*M*	*M*	*M*	*M*
1,0 мм	*P*	*P*	*P*	*P*	*P+M*	*P+M*	*M*	*M*

Таким образом, гидратированная оболочка зерен как бы является тем "запасом" маточного раствора, который способствует переходу рабдофана в безводный монацит, а потому этот переход в обогащенных водой тонких зернах осуществляется быстрее, чем в более крупных.

Данные, полученные при изучении рабдофана, позволили по-новому подойти к объяснению генезиса аутигенной разновидности монацита, названной куларитом [11]. Было распространено мнение [33], что куларит представляет собой результат контактово-метаморфических преобразований в черносланцевых толщах, причем источником редких земель служили интрузии гранитоидов. Одной из причин этого была необходимость высокой температуры (порядка 300°С) для образования монацита. Как мы видим, монацит может образовываться путем постепенной трансформации рабдофана даже при нормальных условиях, давление и температура лишь ускоряют этот процесс. Эти данные наряду с новым геологическим материалом склонили нас к признанию хемогенно-осадочного происхождения куларита [11].

Исследование системы La_2O_3–P_2O_5–H_2O в гидротермальных условиях проводилось в интервале 300–500°С при P_{H_2O} = 1,01 кбар. Методика эксперимента и кинетические характеристики реакции образования фосфата лантана изложены в [12]. Наиболее важными результатами этой работы следует считать следующие.

1. Нерастворимое поведение лантана в растворах фосфорной кислоты аналогично реакциям в боратной и силикатной системах. Это вызывает полное осаждение P_2O_5 из растворов при избыточном содержании La_2O_3 против стехиометрии монацита (чувствительность аналитического метода 10^{-8} г/мл). Наоборот, существование P_2O_5 в растворе возможно только при дефиците La_2O_3 относительно стехиометрии монацита.

2. Эмпирическая скорость реакции образования фосфата лантана имеет наименьшее значение при стехиометрических соотношениях между La_2O_3 и P_2O_5 (рис. 3, 4).

Для исследования физических свойств были синтезированы чистые разности монацита и ксенотима с индивидуальными редкими землями. Монокристаллы этих соединений, полученные из раствора в расплаве, служили эталонами для анализа РЗЭ в природных образцах с помощью микрозонда [13]. Анализы куларитов показали, что высокое содержание в них SiO_2 обусловлено микронными включениями аморфного SiO_2, калиевого полевого шпата и альбита, сцементированных чистым редкоземельным фосфатом с аномально высоким содержанием средней группы лантаноидов [11].

Синтетические разности монацита с катионами от La до Tb включительно были изучены рентгенографически [14]. В результате впервые получены теоретические рентгенограммы редкоземельных фосфатов морфотропной серии монацита, согласующиеся с экспериментальным набором рефлексов, а также уточнены параметры элементарной ячейки для порошков методом наименьших квадратов по 60–80 отра-

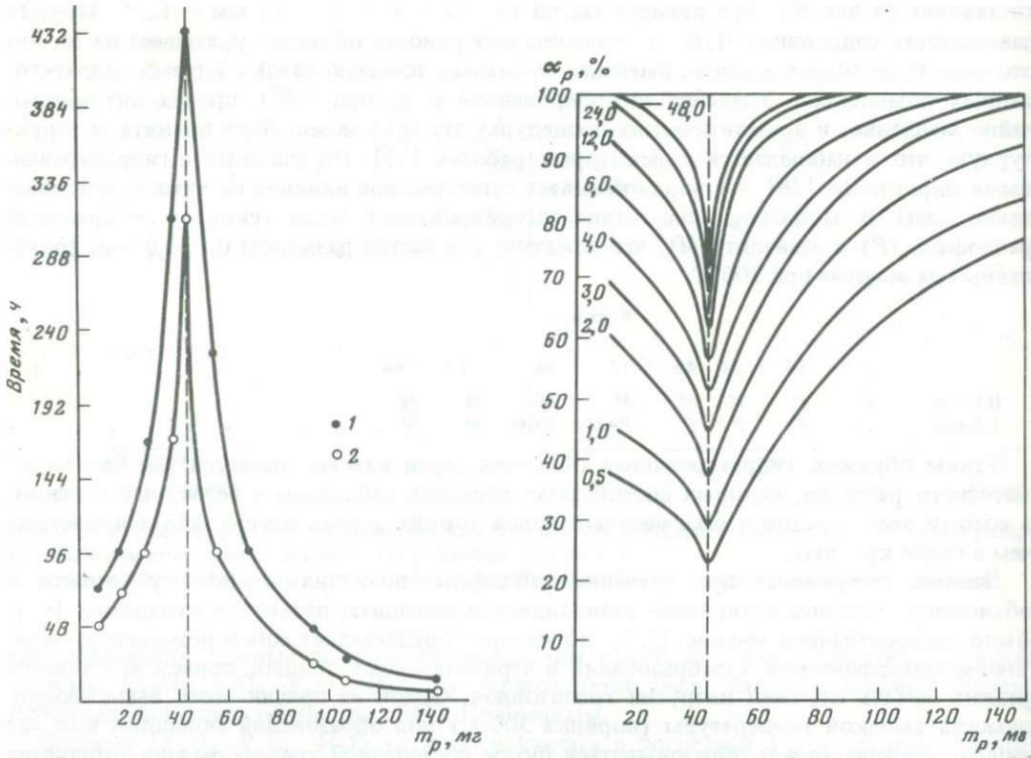


Рис. 3. Зависимость времени достижения равновесия реакции образования фосфата лантана от соотношения масс La_2O_3 и P_2O_5 при постоянной массе La_2O_3 (100 мг) и P_{H_2O} = 1 кбар
1 – для 300° С; *2* – для 400° С; пунктирная линия – стехиометрическое количество P_2O_5

Рис. 4. Изохроны глубины протекания реакции образования фосфата лантана (α_p) для 400° С и P_{H_2O} = 1 кбар при постоянной массе La_2O_3 (100 мг). Минимум глубины протекания реакции соответствует стехиометрическим отношениям La_2O_3 и P_2O_5

жениям. Это позволило выявить зависимости констант элементарной ячейки моноклинного монацита от атомного номера (A) РЗЭ:

$$a_0 = 8{,}114 \cdot 10^{-4} A^2 - 0{,}12612A + 11{,}38592 (\pm 2{,}608 \cdot 10^{-4} \text{ нм});$$

$$b_0 = 8{,}890 \cdot 10^{-4} A^2 - 0{,}14062A + 12{,}19190 (\pm 2{,}937 \cdot 10^{-4} \text{ нм});$$

$$c_0 = 1{,}1912 \cdot 10^{-3} A^2 - 0{,}16858A + 12{,}23938 (\pm 2{,}915 \cdot 10^{-4} \text{ нм});$$

$$\beta = 2{,}3866 \cdot 10^{-3} A^2 - 0{,}16813A + 105{,}030 (\pm 1976^\circ).$$

Система SiO_2–P_2O_5–H_2O была изучена предыдущими исследователями лишь при низких температурах [16], но данные о фазообразовании и растворимости при высоких температурах не были получены. Известны также работы в сухой системе BPO_4–SiO_2 [24, 27]. Существование надежно идентифицируемой высокотемпературной фазы SiP_2O_7 [20] с неопределенной нижней границей устойчивости не позволяло исключить возможность существования силико-фосфатных соединений в изучаемом интервале условий.

Опыты по исследованию системы SiO_2–P_2O_5–H_2O проводили в интервале 200–600° С по той же методике, которая была применена при изучении редкоземельно-фосфатной системы [12]. В контейнеры при этом загружали аморфный кремнезем и оценивали потерю веса после опыта, а в равновесных растворах анализировали P_2O_5 и SiO_2. В табл. 2 приведены условия экспериментов и результаты анализов равно-

Таблица 2

Растворимость аморфного SiO_2 в растворах фосфорной кислоты (P_{H_2O} = 1 кбар)

№ п/п	T, °C / Cs / Cp	200		300		400		500	
		мг/мл	моль/кг	мг/мл	моль/кг	мг/мл	моль/кг	мг/мл	моль/кг
1	0,65	0,896	0,0149	2,23	0,0370	3,37	0,0561	5,83	0,0970
2	1,265	0,834	0,0139	2,15	0,0357	3,30	0,0549	4,67	0,0777
3	1,955	0,788	0,0131	2,12	0,0352	3,19	0,0531	3,49	0,0581
4	2,789	0,753	0,0125	1,96	0,0326	3,13	0,0521	3,36	0,0559
5	4,020	0,699	0,0116	1,83	0,0305	3,03	0,0504	3,18	0,0529
6	4,95	0,648	0,0108	1,75	0,0291	2,95	0,0492	3,06	0,0509
7	6,07	0,586	0,0097	1,66	0,0276	2,93	0,0487	2,97	0,0495
8	7,80	0,555	0,0092	1,56	0,0260	2,77	0,0462	2,88	0,0479
9	10,35	0,428	0,0071	1,45	0,0241	2,57	0,0428	2,78	0,0462
10	27,39	0,341	0,0057	1,26	0,0209	2,38	0,0396	2,57	0,0429
11	59,11	0,300	0,0050	1,22	0,0204	2,07	0,0384	2,41	0,0401
12	118,22	0,280	0,0047	1,08	0,0180	2,04	0,0345	2,25	0,0374

весных растворов, а на рис. 5 изображены зависимости концентрации SiO_2 в равновесных растворах от температуры и концентрации P_2O_5. Наиболее важные результаты изучения системы сводятся к следующему.

1. В опытах не было отмечено изменения концентрации P_2O_5 в равновесном растворе по сравнению с исходным, т.е. нет оснований говорить о какой-либо реакции SiO_2 с фосфором в направлении образования коллективной твердой фазы.

2. Растворимость SiO_2, показанная на рис. 5, меняется пропорционально температуре и в обратной зависимости от концентрации P_2O_5.

3. Во всем изученном интервале температур и концентраций не происходит перехода аморфного кремнезема в одну из его кристаллических форм, что является спецификой фосфатной системы (напомним, в борнокислых растворах аморфный кремнезем перекристаллизовывался в α-кристобалит, в растворах NaCl – в β-кварц).

4. Интересен феномен резкого возрастания концентрации SiO_2 при температурах выше 400° С в слабых растворах H_3PO_4 (до 0,009 моль/л) и сохраняющейся его кон-

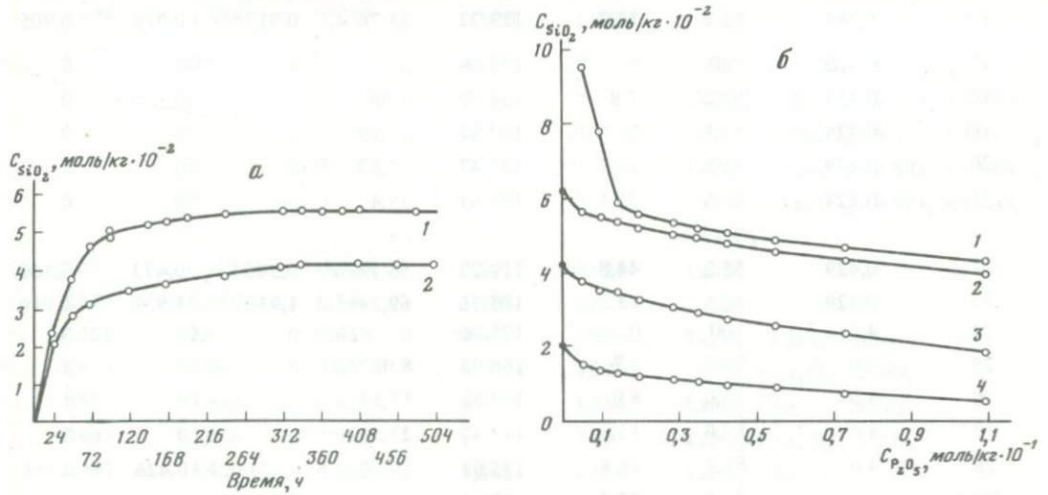


Рис. 5. Растворимость аморфного SiO_2 в фосфорной кислоте в гидротермальных условиях (P_{H_2O} = = 1 кбар)

а – кинетика растворения SiO_2 при 400° С и концентрации P_2O_5 = 4,1 · 10^{-3} моль/кг (1) и 7,3 · 10^{-2} моль/кг (*2*); *б* – изотермы растворимости для 500 (*1*), 400 (*2*), 300 (*3*) и 200° С (*4*)

Таблица 3

Результаты опорных опытов в системе $La_2O_3-SiO_2-P_2O_5-H_2O$ при 300–500° С и P_{H_2O} = 1,013 кбар

№ п/п	$N_S : N_L$ (K_L^S)	Мол. %		Навеска окислов, мг		Концентрация равновесных растворов (экспериментальная)		
		N_L+N_S	N_P	m_L+m_S	m_P	C_P, мг/мл		
						300° С	400	500° С
1	2	3	4	5	6	7	8	9
				κ_H = 79,5				
1	2,0	100	0	175,00	0	0	0	0
2	2,0	95,2	4,8	166,92	8,08	0	0	0
3	2,0	89,8	10,2	157,81	17,19	0	0	0
4	2,0	83,6	16,4	147,47	27,50	0	0	0
5	2,0	76,6	23,4	135,61	39,40	0	0	0
6	2,0	67,1	32,9	119,22	55,78	1,210	1,225	1,235
7	2,0	59,3	40,7	105,76	69,24	2,560	2,603	2,580
8	2,0	50,5	49,5	90,45	84,55	3,967	4,131	4,075
9	2,0	36,9	63,1	66,50	108,50	6,250	6,240	6,225
10	2,0	17,1	82,9	31,06	143,94	9,666	9,650	9,541
11	1,286	100	0	175,00	0	0	0	–
12	1,296	94,4	5,6	166,92	8,08	0	0	0
13	1,286	88,1	11,9	157,81	17,19	0	0	0
14	1,286	81,2	18,8	147,47	27,50	0	0	0
15	1,286	73,5	26,5	135,61	39,40	0,	0	0
16	1,286	63,3	36,7	119,22	55,78	0,917	0,914	0,905
17	0,429	100	0	175,00	0	0	0	0
18	0,429	92,2	7,8	166,92	8,08	0	0	0
19	0,429	84,1	15,9	157,81	17,19	0	0	0
20	0,429	75,5	24,5	147,47	27,50	0	0	0
21	0,429	66,5	33,5	135,61	39,40	0	0	0
22	0,429	55,2	44,8	119,22	55,78	0,500	0,473	0,500
23	0,429	46,8	53,2	105,76	69,24	1,910	1,930	1,910
24	4,0	100	0	175,00	0	0	0	0
25	4,0	96,3	3,7	166,92	8,08	0	0	0
26	4,0	92,0	8,0	157,81	17,19	0	0	0
27	4,0	87,0	13,0	147,47	27,50	0	0	0
28	4,0	81,2	18,8	135,61	39,40	0,577	0,426	0,366
29	4,0	72,8	27,2	119,22	55,78	–	1,800	1,817
30	4,0	65,7	34,3	105,76	69,24	–	3,060	3,070
31	4,0	57,3	42,7	90,45	84,55	–	4,833	4,449

Концентрация равновесных растворов (экспериментальная)			Расчетные концентрации (500° С)		Состав твердых фаз
C_S, мг/мл			C_P, мг/л	C_S, мг/мл	
300° С	400	500° С			
10	11	12	13	14	15
		$\kappa_H = 79{,}5$			
0	0,03	0	0	0	$La_2O_3 \cdot 2\,SiO_2$
0,499	0,440	0,515	0	0,492	$LaPO_4 + La_2O_3 \cdot 2\,SiO_2$
1,067	1,032	1,024	0	1,046	$LaPO_4 + La_2O_3 \cdot 2\,SiO_2$
1,711	1,672	1,697	0	1,674	$LaPO_4 + La_2O_3 \cdot 2\,SiO_2$
2,411	2,453	2,372	0	2,398	$LaPO_4 + La_2O_3 \cdot 2\,SiO_2$
2,111	2,277	2,127	1,282	2,309	$LaPO_4$
2,022	2,011	2,017	2,558	2,049	$LaPO_4$
1,744	1,761	1,728	4,009	1,752	$LaPO_4$
1,322	1,267	1,330	6,279	1,288	$LaPO_4$
0,603	0,611	0,611	9,637	0,602	$LaPO_4$
0	0	–	0	0	$7\,La_2O_3 \cdot 9\,SiO_2$
0	0	0	0	0	$LaPO_4 + 7\,La_2O_3 \cdot 9\,SiO_2 + La_2O_3 \cdot 2\,SiO_2$
0	0	0	0	0	$LaPO_4 + 7\,La_2O_3 \cdot 9\,SiO_2 + La_2O_3 \cdot 2\,SiO_2$
0,546	0,544	0,544	0	0,551	$LaPO_4 + La_2O_3 \cdot 2\,SiO_2$
1,500	1,384	1,394	0	1,366	$LaPO_4 + La_2O_3 \cdot 2\,SiO_2$
1,638	1,616	1,635	0,993	1,646	$LaPO_4$
0	0	0	0	0	$7\,La_2O_3 \cdot 9\,SiO_2 + La(OH)_3$
0	0	0	0	0	$LaPO_4 + 7\,La_2O_3 \cdot 9\,SiO_2 + La(OH)_3$
0	0	0	0	0	$LaPO_4 + 7\,La_2O_3 \cdot 9\,SiO_2 + La(OH)_3$
0	0	0	0	0	$LaPO_4 + 7\,La_2O_3 \cdot 9\,SiO_2 + La(OH)_3$
0	0,1	0	0	0	$LaPO_4 + 7\,La_2O_3 \cdot 9\,SiO_2 + La_2O_3 \cdot 2\,SiO_2$
0,566	0,613	0,566	0,549	0,628	$LaPO_4$
0,546	0,550	0,546	1,908	0,557	$LaPO_4$
2,451	2,667	2,633	0	2,671	$La_2O_3 \cdot 2\,SiO_2 + SiO_2$
2,473	3,061	3,050	0	3,039	$LaPO_4 + La_2O_3 \cdot 2\,SiO_2$
2,516	3,442	3,471	0	3,454	$LaPO_4 + La_2O_3 \cdot 2\,SiO_2$
2,487	3,656	3,975	0	3,927	$LaPO_4 + La_2O_3 \cdot 2\,SiO_2$
2,243	3,450	4,183	0,388	4,139	$LaPO_4 + SiO_2$
–	3,191	3,600	1,861	3,638	$LaPO_4 + SiO_2$
–	3,083	3,133	3,072	3,228	$LaPO_4$
–	2,784	2,732	4,448	2,760	$LaPO_4$

Таблица 3 (окончание)

1	2	3	4	5	6	7	8	9
				$\kappa_H = 79{,}5$				
32	4,0	43,4	56,6	66,50	108,50	–	7,100	6,613
33	4,0	21,3	78,7	31,06	143,94	–	9,833	9,875
				$\kappa_H = 11{,}4$				
34	2,0	87,7	12,3	88,20	11,80	0	0	0
35	2,0	67,8	32,2	68,78	31,22	8,07	8,00	8,17
36	2,0	31,6	68,4	32,61	67,39	49,8	50,6	50,3
37	1,286	85,8	14,2	88,20	11,80	0	0	0
38	1,286	64,0	36,0	68,78	31,22	6,49	6,45	6,35
39	1,286	28,1	71,9	32,61	67,39	48,8	49,0	48,9
40	0,429	81,2	18,8	88,20	11,80	0	0	0
41	0,429	56,0	44,0	68,78	31,22	3,20	3,14	3,15
42	0,429	21,8	78,2	32,61	67,39	47,2	47,6	47,6
43	4,0	90,4	9,6	88,20	11,80	0	0	0
44	4,0	73,4	26,6	68,78	31,22	11,9	12,2	12,1
45	4,0	37,8	62,2	32,61	67,39	55,0	52,0	52,2

центрации в более крепких растворах. Исследование этого явления требует привлечения спектроскопических и других физико-химических методов исследования.

В целом изучение бинарных систем La_2O_3–P_2O_5–H_2O и SiO_2–P_2O_5–H_2O позволяет провести исследование системы La_2O_3–SiO_2–P_2O_5–H_2O.

Система La_2O_3–SiO_2–P_2O_5–H_2O изучена нами впервые. Использована методика построения концентрационных диаграмм, разработанная для боросиликатной системы [6] и дополненная некоторыми особенностями в процессе отработки приведенных краевых систем. При этом соблюдалось постоянство отношения массы воды к сумме масс компонентов по двум значениям $\kappa_H^1 = 79{,}5$ и $\kappa_H^2 = 11{,}4$ в трех изотермических сечениях для каждого из этих значений: 300, 400 и 500° С. В табл. 3 представлены условия проведения опорных опытов в системе и полученные фазовые отношения с изоконцентратами SiO_2 и P_2O_5 в равновесных растворах, построенными по экспериментальным данным [7]. Для удобства в опытах использовали готовые смеси La_2O_3 + SiO_2, т.е. составы с фиксированным отношением $m_S : m_L = k_L^S$. В сечении $\kappa_H^1 = 79{,}5$ реакции проводили с растворами H_3PO_4, использованными при изучении бинарных систем. При отработке сечения $\kappa_H^2 = 11{,}4$ были приготовлены более концентрированные растворы, и опыты проводили в платиновых ампулах методом подвешенной шихты: в верхнюю часть ампулы (диаметр 14 мм, длина 100–120 мм), в которую заливался раствор H_3PO_4, при сварке края вваривали дужку контейнера со смесью $m_L + m_S$. Время достижения равновесия оценивалось по кинетическим данным [12].

Полученные фазовые отношения для 500° С изображены на диаграмме состав системы–состав твердых фаз для двух сечений по воде (рис. 6). При заданных условиях в системе устойчивы пять фаз: *Го, Бр, Сил,* аморфный кремнезем SiO_2 (*S*) и монацит $La_2O_3 \cdot P_2O_5$ (*M*).

Наиболее неожиданным и примечательным результатом изучения системы является тот факт, что монацит представляет собой фазу с исключительной конкурентной способностью к растворению по отношению к силикатам лантана. Как было показано в

10	11	12	13	14	15
			$\kappa_H = 79{,}5$		
–	2,022	2,044	6,602	2,029	$LaPO_4$
–	0,980	0,945	9,789	0,950	$LaPO_4$
			$\kappa_H = 11{,}4$		
2,48	3,69	6,94	0	8,77	$LaPO_4 + La_2O_3 \cdot 2\,SiO_2 + SiO_2$
1,50	2,61	2,81	8,18	16,3	$LaPO_4 + SiO_2$
1,22	2,33	2,45	50,0	7,40	$LaPO_4 + SiO_2$
0,56	0,58	0,59	0	0,57	$LaPO_4 + La_2O_3 \cdot 2\,SiO_2 + SiO_2$
1,65	2,91	2,98	6,15	11,6	$LaPO_4 + SiO_2$
1,23	2,36	2,46	49,0	5,49	$LaPO_4 + SiO_2$
0	0	0	0	0	$LaPO_4 + 7\,La_2O_3 \cdot 9\,SiO_2 + La(OH)_3$
2,39	3,10	3,20	3,03	4,42	$LaPO_4 + SiO_2$
1,23	2,33	2,47	47,6	2,09	$LaPO_4 + SiO_2$
2,51	3,67	6,86	0	10,19	$LaPO_4 + La_2O_3 \cdot 2\,SiO_2 + SiO_2$
1,25	2,40	2,65	12,26	24,74	$LaPO_4 + SiO_2$
1,21	2,35	2,47	51,94	12,14	$LaPO_4 + SiO_2$

чисто фосфатной системе, избыток фосфат-иона над стехиометрией монацита полностью переводит весь La_2O_3 в фосфат (следствие нерастворимого поведения La_2O_3). Выяснилось, что этот процесс происходит независимо от присутствия в системе кремнезема, который при этом оказывается полностью переведенным в раствор или (при избытке против насыщения) образует равновесную твердую фазу SiO_2. Силикаты лантана становятся устойчивыми только при избытке лантана над стехиометрией монацита, когда весь фосфор оказывается связанным в монацит и только оставшаяся часть лантана реагирует с кремнеземом, образуя силикаты. Это резко меняет характер фазовой диаграммы по сравнению с боросиликатной системой (см. рис. 1). Чтобы исключить возможные кинетические факторы, была проведена серия экспериментов с заранее синтезированным силикатом состава $La_2O_3 \cdot 2\,SiO_2$ вместо смеси окислов (табл. 4). Опыты подтвердили описанный эффект.

Преимущественное образование монацита в фосфорсодержащей системе, по-видимому, должно сохраняться в присутствии многих других анионов. Несомненно, это является следствием большого значения энергии связи La–P. Этим же обусловлена и исключительная устойчивость монацита в земной коре, поскольку, однажды образовавшись, он не претерпевает никаких химических изменений на протяжении геологической истории (поэтому он используется при определении абсолютного возраста).

В экспериментальном плане результатом кристаллоэнергетических особенностей фосфата лантана является то, что поле устойчивости монацита на концентрационной диаграмме перекрывает другие фазовые поля, занимая всю диаграмму. Это и понятно, ибо малейшее присутствие P_2O_5 в системе вызывает образование эквивалентного количества монацита.

Трактовка правила фаз с точки зрения подвижности–инертности компонентов [6] объясняет изменение числа твердых фаз в различных участках диаграммы. Обозначая f_{ex} и f_{in} соответственно число экстенсивных и интенсивных параметров в системе, а k и ϕ – общее число независимых параметров и число фаз в системе, можно записать

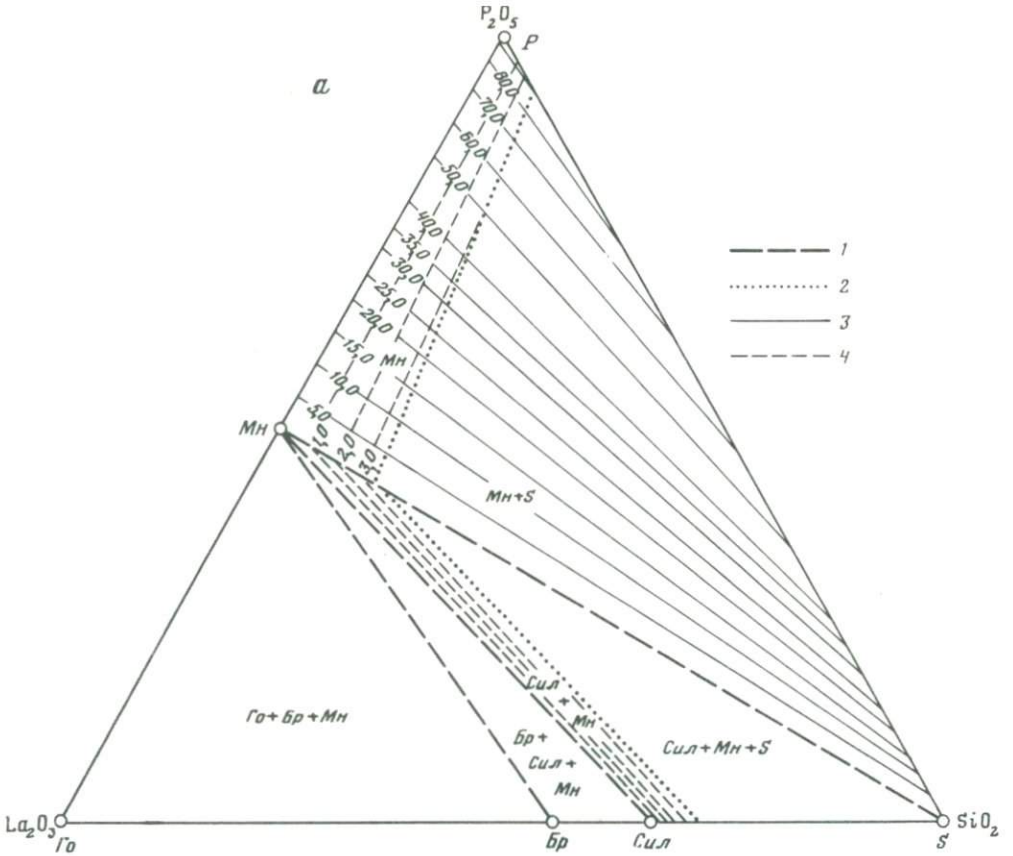


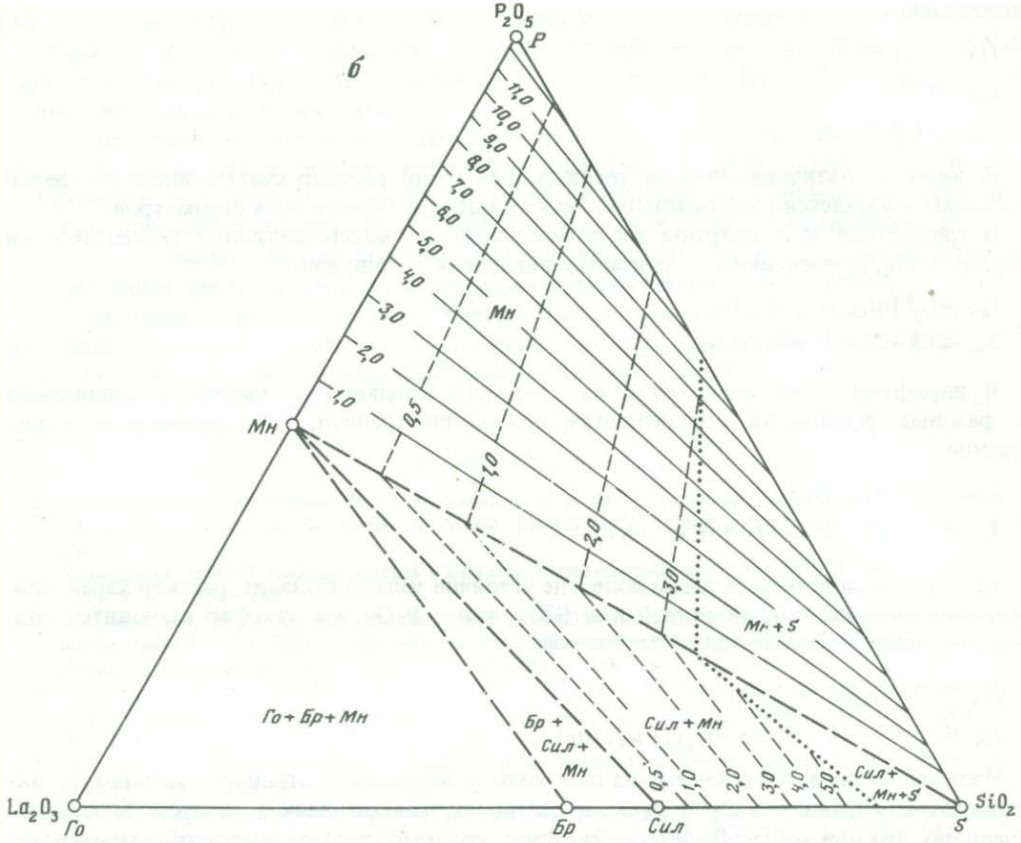
Рис. 6. Концентрационные диаграммы состав системы–состав твердых фаз для системы $La_2O_3 - SiO_2 - P_2O_5 - H_2O$ при 500°С и $P_{H_2O} = 1$ кбар; проекция сечения $La_2O_3 - SiO_2 - P_2O_5$ при $\kappa_H^1 = 11{,}4$ (*а*) и $\kappa_H^2 = 79{,}5$ (*б*)

1 – границы осаждения; *2* – границы насыщения; *3* – изоконцентраты P_2O_5 в равновесном растворе; *4* – изоконцентраты SiO_2 (в мг/мл)

Таблица 4

Результаты опытов по реакции силиката $La_2O_3 \cdot 2SiO_2$ с фосфорной кислотой ($P_{H_2O} = 1$ кбар; $m_K = 175$ мг; $\kappa_H = 79{,}5$)

№ п/п	Мол. %		Масса окислов, мг	
	$N_L + N_S$	N_P	$m_L + m_S$	m_P
		$T = 400$°С		
1	95,2	4,8	166,92	8,08
2	89,8	10,2	157,81	17,19
3	83,6	16,4	147,47	27,53
4	76,6	23,4	135,61	39,39
5	67,1	32,9	119,22	55,78
		$T = 500$°С		
1	89,8	10,2	157,81	17,19
2	76,6	23,4	135,61	39,39
3	67,1	32,9	119,22	55,78



Ср в равновесном растворе, мг/мл		*С* в равновесном растворе, мг/мл		Состав твердых фаз
эксперим.	расчет.	эксперим.	расчет.	
		$T = 400°C$		
Не обн.	–	0,44	0,49	$La_2O_3 \cdot 2\,SiO_2 + LaPO_4$
,,	–	1,00	1,05	$La_2O_3 \cdot 2\,SiO_2 + LaPO_4$
,,	–	1,64	1,67	$La_2O_3 \cdot 2\,SiO_2 + LaPO_4$
,,	–	2,38	2,40	$La_2O_3 \cdot 2\,SiO_2 + LaPO_4$
1,25	1,28	2,34	2,31	$LaPO_4$
		$T = 500°C$		
Не обн.	–	1,05	1,05	$La_2O_3 \cdot 2\,SiO_2 + LaPO_4$
,,	–	2,37	2,40	$La_2O_3 \cdot 2\,SiO_2 + LaPO_4$
1,22	1,28	2,34	2,31	$LaPO_4$

соотношения:

$$f_{ex} + f_{in} = k + 2;$$

$$f_{ex} \geqslant \phi;$$

$$f_{in} \leqslant k + 2 - \phi.$$

В зонах с различным числом твердых фаз (если раствор считать внешней средой системы) изменяется роль отдельных экстенсивных и интенсивных параметров.

В трехфазной зоне инертны все компоненты, их массы являются экстенсивными параметрами, а интенсивные – связаны с внешними условиями:

$$f_{ex} \geqslant 3\,(m_L,\ m_S,\ m_P);$$

$$f_{in} \leqslant 3 + 2 - 3 = 2\,(T,\ \mu_{H_2O}).$$

В двухфазной зоне кремнезем из инертного компонента становится подвижным и фазовые равновесия определяются его концентрацией, т.е. химическим потенциалом:

$$f_{ex} \geqslant 2\,(m_L,\ m_P);$$

$$f_{in} \leqslant 3 + 2 - 2 = 3\,(T,\ \mu_{H_2O},\ \mu_S).$$

Наконец, в мономинеральном поле, где устойчив только монацит, раствор характеризуется переменной концентрацией как SiO_2, так и P_2O_5, т.е. фосфор становится подвижным, инертным остается только лантан:

$$f_{ex} \geqslant 1\,(m_L);$$

$$f_{in} \leqslant 3 + 2 - 1 - 4\,(T,\ \mu_{H_2O},\ \mu_S,\ \mu_P).$$

Изоконцентраты, построенные на диаграммах по экспериментальным данным, характеризуют содержание SiO_2 и P_2O_5 в растворах, равновесных с твердыми фазами. Очевидно, что при тех особенностях системы, которые связаны с нерастворимым поведением лантана, положение изоконцентрат при определенном значении κ_H, как и фазовых границ, одинаково для всех температур. Единственное различие изотермических диаграмм заключается в положении границы избыточного SiO_2 – на рис. 6 она показана только для 500°С и отражает растворимость SiO_2 в фосфорнокислых растворах различной концентрации при этой температуре. Уменьшение растворимости с повышением концентрации P_2O_5 приводит к тому, что изоконцентраты SiO_2 проходят под углом к границе насыщения растворов кремнекислотой.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В процессе изучения редкоземельных боратных, силикатных, боросиликатных и фосфатных систем в гидротермальных условиях были синтезированы все фазы, устойчивые в системах при температурах 300–700°С и P_{H_2O} до 1 кбар, среди них аналоги природных минералов бритолита $7\ La_2O_3 \cdot 9\ SiO_2$, стилуэллита $Ln_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot B_2O_3$ и монацита $LnPO_4$. Одновременно были синтезированы морфотропные ряды этих соединений с индивидуальными редкими землями.

Редкоземельные системы со слабыми кислотными анионами (с некоторыми оговорками к ним может быть причислен и P_2O_5, образующий при высоких температурах нейтральные комплексы) характеризуются нерастворимым поведением лантаноидов. Прямым следствием этого является то, что между компонентами протекают двоякого рода реакции: с одной стороны, обратимые моновариантные, например силикат–боросиликат, с другой – необратимые, ведущие к полному связыванию анионной части системы в твердой фазе при избытке лантаноидов. Это приводит к изменению числа фаз при различном соотношении компонентов. Фазовые отношения в таких системах целе-

сообразно изображать на концентрационных диаграммах типа состав системы–состав твердых фаз, построенных для различного относительного содержания H_2O.

Характер фазовых соотношений в боросиликатной системе с 5,7 *M* раствором NaCl при отношении объема раствора к массе окислов, равном 10,0–12,8, не меняется по сравнению с чисто водной системой.

Существенным отличием фосфатно-силикатной системы от боросиликатной является то, что все реакции в системе необратимы, причем в противостоянии SiO_2 и P_2O_5 исключительно конкурентоспособным является фосфат-ион, образующий с лантаном монацит при любых соотношениях La и P в системе: или с полным осаждением фосфора при избытке лантана против стехиометрии монацита, или с полным связыванием лантана в монаците при его недостатке независимо от присутствия SiO_2 в системе.

Образование в системах рассматриваемого типа силикатов и фосфатов в результате необратимых реакций указывает на устойчивость этих соединений в природных условиях, так как реакции их разложения чрезвычайно энергоемки.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Бондарь И.А., Виноградова Н.В., Демьянец Л.Н.* и др. Соединения редкоземельных элементов. Силикаты, германаты, фосфаты, арсенаты, ванадаты // Химия редких элементов. М.: Наука, 1983. С. 284–294.
2. *Вернадский В.И.* О задачах синтеза в области алюмосиликатов. Избр. соч. М.: Изд-во АН СССР, 1959. Т. 4. С. 254–262.
3. *Жариков В.А., Федькин В.В.* Исследования в области физико-химической петрологии и минералогии (обзор работ Института экспериментальной минералогии АН СССР за 1976–1980 гг.)// Очерки физико-химической петрологии. М.: Наука, 1982. Вып. 10. С. 5–35.
4. *Когарко Л.Н., Асавин А.М., Барсуков В.Л.* и др. Геохимическая модель фракционирования редких земель в щелочно-базальтовых сериях островов Южной Атлантики// Геохимия, 1984. № 5. С. 639–652.
5. *Некрасов И.Я.* Новые данные о минерале из группы монацита–чералита–хуттонита// Докл. АН СССР, 1972. **204**, № 4. С. 941–943.
6. *Некрасова Р.А.* Экспериментальное изучение системы $La_2O_3–SiO_2–B_2O_3–H_2O$ при 700° С и 1000 атм//Очерки физико-химической петрологии. М.: Наука, 1978. Вып. 7. С. 124–141.
7. *Некрасова Р.А.* Метод расчета растворимости в гидротермальных системах с одним нерастворимым компонентом// Методы экспериментальных исследований гидротермальных равновесий. Новосибирск: Наука, 1979. С. 117–123.
8. *Некрасова Р.А., Каширцева Г.А.* Влияние относительного количества H_2O на фазовые равновесия в системе $La_2O_3–SiO_2–B_2O_3–H_2O$ // Очерки физико-химической петрологии. М.: Наука, 1975. Вып. 5. С. 212–220.
9. *Некрасова Р.А., Некрасов И.Я.* Фазовые соотношения в системе $La_2O_3–SiO_2–B_2O_3–H_2O$ при 500° С и 1000 атм// Фазовые равновесия и процессы минералообразования. М.: Наука, 1973. С. 103–118.
10. *Некрасова Р.А., Некрасов И.Я.* Новые данные о минералах группы бритолита // Геохимия. Минералогия: Докл. сов. геологов на XXVI съезде МГК. М.: Наука, 1980. С. 170–176.
11. *Некрасова Р.А., Некрасов И.Я.* Куларит – аутигенная разновидность монацита// Докл. АН СССР. 1983. 268, № 3. С. 688–693.
12. *Некрасова Р.А., Новиков М.П.* Кинетика образования фосфата лантана в гидротермальных условиях// Очерки физико-химической петрологии. М.: Наука, 1984. Вып. 11. С. 134–156.
13. *Некрасова Р.А., Новиков М.П., Романенко И.М.* Морфотропная серия синтетических аналогов монацита. 1. Синтез и некоторые физические свойства// Минерал. журн. 1985. № 6. С. 33–46.
14. *Некрасова Р.А., Новиков М.П., Руденко В.М.* и др. Морфотропная серия синтетических аналогов монацита. 2. Рентгенографическое исследование// Минерал. журн. 1986. № 6, с. 39–46.
15. *Петушкова С.М., Тананаев И.В.* О фосфатах гадолиния// Журн. неорган. химии. 1963. 8. С. 1064–1069.
16. *Сергеева Н.М., Кузьменков М.И.* Исследование системы $La_2O_3–H_3PO_4–H_2O$// Журн. неорган. химии. 1983. 28, вып. 8. С. 2157–2158.
17. *Таусон Л.В., Захаров М.Н., Зубков В.С.* Геохимия редкоземельных элементов в породах юрской латитовой серии Восточного и Центрального Забайкалья// Геохимия редкоземельных элементов в эндогенных процессах. Новосибирск: Наука, 1982. С. 50–66.
18. *Apted M.Q., Boettcher A.L.* Partiotining of rare earth elements between garnet and andesite melt: an autoradiographic study of *P–T–X* effects // Geochim. et cosmochim. acta. 1981. 45, N 6. P. 827–834.

19. *Barsdell M., Smith I.E.M., Spörli K.B.* The origin of reversed geochemical zoning in the northern New Hebrides volcanic art // Contribs. Mineral. and Petrol. 1982. **81**, N 2. P. 148–155.
20. *Bissert G., von, Liebau F.* Die Kristallstruktur von monoklinen Siliziumphosphat SiP_2O_7 III: eine Phase mit SiO_6 –Öktaedern // Acta crystallogr. B. 1970. **26**, pt. 3. P. 233–240.
21. *Bowie S., Horne J.* Cheralite, a new mineral of the monazite group // Miner. Mag. 1953. **30**, N 221. P. 93–99.
22. *Fournier R.O., Rosenbauer R.J., Bischoff J.L.* The solubility of quartz in aqueous sodium chloride solution at 350°C and to 500 bars // Geochim. et cosmochim. acta. 1982. **46**, N 10. P. 1975–1978.
23. *Harrison W.J.* Partitioning of REE between minerals and coexisting meltsduring partial melting of garnet lerzolite // Amer. Miner. 1981. **66**, N 3/4. P. 242–259.
24. *Horn W.F., Hummel F.A.* Progress report on the system BPO_4 –SiO_2 // Trans. and J. Brit. Ceram. Soc. 1979. **78**, N 4. P. 77–80.
25. *Kucha H.* Continuity in the monazite-huttouite series // Miner. Mag. 1980. **43**, N 332. P. 1031–1034.
26. *Levin E.M., Roth R.S., Martin I.B.* Polymorphism of ABO_3 type rare-earth borates // Amer. Miner. 1961. **46**, N 9/10. P. 1030–1055.
27. *Liebau F., Bissert G., Köppon N.* Synthese und kristallographische Eigenschaften einiger Phasen im System SiO_2 –P_2O_5 // Ztschr. anorg. und allg. Chem. 1968. **359**, H. 3/4. P. 113–224.
28. *Medenbach O., El-Goresy A.* Chemical variation in hydrated zircons // Породообразующие минералы. Матер. XI съезда ММА. 1978. М.: Наука, 1981. С. 299–305.
29. *Mooney R.C.L.* X-ray diffraction study of cerous phosphate and related crystals. I: Hexagonal modification // Acta crystallogr. 1950. **3**. P. 337–340.
30. *Mysen B.* Rare earth partitioning between ($H_2O + CO_2$) vapor and upper mantle minerals: Experimental data bearing on the conditions of formation of alkali basalt and kimberlite // Neues Jb. Mineral. Abh. 1983. **146**, N 1. P. 41–65.
31. *Neuman H., Bergstöls., Nilssen B.* Stillwellite in the Langesundfiord nepheline syenite pegmatite dikes // Norsk. geol. tidsskr. 1966. **3**. S. 532–540.
32. *Pin Ch., Dupuy C., Peterlongo J.-M.* Rèpartition des terres rares dans les roches volcaniques basiques dèvono-dinantiènnes du Nord-Est du Massif Central // Bull. Soc. geol. France. 1982. **24**, N 4. P. 669–676.
33. *Rosenblum S., Mosier E.L.* Mineralogy and occurence of europium-rich dark monazite // Geol. Surv. Prof. Pap. 1983. N 1181. P. 67–71.
34. *Subbarao K.V., Reddy V.V., Reddy G.R., Hekiman R.* Rare earth geochemistry of basalts from the "FAMOUS" area Mid-Atlantic Rift Valley: A preliminary study // J. Geol. Soc. India. 1979. **20**, N 11. P. 565–569.
35. *Zeck H.P., Morthorst J.R.* Continental tholeites in the Ti–Zr–V discrimination diagram // Neues Jb. Mineral. Monatsh. 1982. N 5. P. 193–200.

УДК 550.89; 550.843; 550.41; 549–1.07

В.И. Сорокин, Т.П. Дадзе, Е.Г. Осадчий

ГЕОХИМИЯ СУРЬМЯНО-МЫШЬЯКОВО-РТУТНОЙ ГИДРОТЕРМАЛЬНОЙ МИНЕРАЛИЗАЦИИ

Гидротермальные сульфидные месторождения цветных и редких металлов, несмотря на большое разнообразие типов рудных формаций, обычно характеризуются устойчивыми, широко распространенными общностями (ассоциациями) элементов и их соединений независимо от возраста, геологического положения и генезиса. Некоторые геохимические ассоциации целиком образуют самостоятельные рудные формации, например медно-никелевые, медно-молибденовые, свинцово-цинковые. Другие, наряду с собственными рудными формациями, входят в состав "чужих" формаций, образуясь на определенных стадиях их формирования. Одной из наиболее распространенных и характерных в этом отношении геохимических ассоциаций является сурьмяно-мышьяково-ртутная. Геохимическое ее поведение отличается рядом отчетливых особенностей, в том числе тем, что она присутствует в рудных формациях различных генетических типов. Наиболее примечательные и распространенные месторождения сурьмяно-мышьяково-ртутной ассоциации – телетермальные месторождения. Они характеризуются отсутствием очевидной связи с магматизмом, типично гидротермальным происхождени-

ем и низкими температурами формирования, как правило, не выше 200–250°С. Данный класс или генетический тип руд [31] образует монометальные месторождения или месторождения двух металлов, например сурьмы и ртути, с мышьяком или без него. Минеральный состав их руд достаточно прост: киноварь (метациннабарит) HgS, антимонит Sb_2S_3, сульфиды мышьяка – реальгар AsS и аурипигмент As_2S_3. Собственно магматогенные гидротермальные полиметаллические месторождения с сурьмяно-мышьяково-ртутной ассоциацией характеризуются другим набором минералов: арсенопирит, ртутьсодержащие блеклые руды и станнины, ливингстонит $HgSb_4S_8$, галхаит $HgAsS_2$, акташит $Cu_6Hg_3(As, Sb)_4S_{12}$. Близки к телетермальному и гидротермальному классам месторождений близповерхностные вулканогенные месторождения алунит-опалитового, полиаргиллитового и травертинового типов [31].

Киноварь-антимонитовая ассоциация с мышьяком или без него довольно обычна в самых разных комплексных месторождениях руд цветных и редких металлов и представляет самые поздние рудные стадии, завершая рудный гидротермальный процесс.

Экспериментальному исследованию гидротермальных систем, включающих ртуть и сурьму, посвящены работы [16, 19, 32, 41]. Тем не менее неясностей остается много. Как правило, за рамками исследований остается, на наш взгляд, самое главное – анализ причин общности поведения элементов, а это особенно интересно, поскольку рассматриваемая ассоциация включает весьма контрастные по химическим свойствам элементы, являющиеся представителями различных групп периодической системы элементов (второй и пятой), но тем не менее ведущих себя симбатно в гидротермальном процессе. Устойчивость отмечаемой геохимической общности предполагает существование такого же постоянного набора факторов, действующих в гидротермальном процессе, некоторого "геотехнологического" процесса, приводящего к конвергентному поведению столь непохожих на первый взгляд элементов. Этот процесс неодноактен и состоит из нескольких этапов, включающих мобилизацию, транспорт и отложение рудного вещества. Проблема совместного транспорта (на которой мы в основном остановимся) рудных элементов носит общий характер.

Выбор сурьмяно-ртутной формации с точки зрения проблемы происхождения гидротермальных месторождений определяется двумя факторами: 1) ограниченными транспортными возможностями низкотемпературного гидротермального флюида, а следовательно, и остротой проблемы переноса; 2) относительно хорошей изученностью соответствующих гидротермальных систем и широкой возможностью достаточно корректных (из-за небольшого температурного интервала) теоретических термодинамических построений и экстраполяций.

В физико-химическом смысле исследование проблемы формирования сурьмяно-ртутно-(мышьякового) оруденения сводится к изучению фазовых взаимоотношений в системе Hg–Sb–(As) –S–водный раствор и ее отдельных частей

ФАЗОВАЯ *P–T* ДИАГРАММА СУЛЬФИДА РТУТИ[1]

Сульфид ртути – основной источник промышленной добычи ртути, и значение закономерностей его фазовых превращений необходимо для анализа физико-химических условий формирования ртутных месторождений.

Сульфид ртути HgS известен в двух широко распространенных модификациях: тригональной – низкотемпературная киноварь α-HgS и кубической – высокотемпературный метациннабарит β-HgS. Кроме того, имеются сведения о еще одной модификации – моносульфиде ртути, кристаллизующейся в гексагональной сингонии [13, 20, 47], названной гиперциннабаритом γ-HgS [47]. По последним данным [47], при низких давлениях (1 атм или давлении паров сульфида) стехиометрический моносульфид ртути испытывает α-β-превращение при 345±2°С, β-γ-превращение при 481±3°С. Отмечает-

[1] Исследования проводились совместно с С.С. Бокшей [24], которому принадлежит методическое и аппаратурное обеспечение работ. Рентгенометрические определения выполнены Т.В. Ушаковской.

Таблица 1

Параметры элементарной ячейки α-HgS

Параметры	Исходный HgS	HgS после эксперимента	$Hg_{1,00}S$ [47]
a, Å	4,1464±0,0004	4,1460±0,0004	4,1479±0,0007
c, Å	9,4944±0,0015	9,4959±0,0015	9,4960±0,0015

ся существование нестехиометрического состава HgS и образование твердого раствора вычитания с максимумом дефицита ртути в области перехода метациннабарит–гиперциннабарит (46,5 ат.% Hg), что снижает температуру α-β-превращения до 315±3°С и β-γ-превращения до 470±3°С. Кроме того, на температуру этих переходов сильно влияет наличие изоморфных примесей. Так, сотые доли процента железа снижают температуру α-β-превращения до 305°С [38], присутствие цинка (от десятых долей до 13 мол.%) – до 200°С при 100 МПа [27], а кадмия (0,9 мол. %) – до ~70°С [12]. Это обстоятельство предъявляет достаточно жесткие требования к чистоте материала.

Для исследований использовали природную киноварь (месторождения Северное). Спектральным анализом чистого материала обнаружены лишь незначительные следы ($< 1 \cdot 10^{-3}$ вес.%) меди, магния, железа и кальция, общее содержание которых было < 0,01 вес.%. Состав сульфида в процессе эксперимента не меняется, что доказывается постоянством параметров его элементарной ячейки (табл. 1). Параметры рассчитаны по программе [33] на основании измерений угловых положений 10 рефлексов: 110, 111, 104, 201, 113, 105, 106, 204, 211, 212.

Фазовые превращения в образце HgS изучали методом дифференциально-термического анализа (ДТА). Масса измеряемого образца составляла 20–25 г. Образец помещали в контейнер из кварцевого стекла. Средой, передающей давление, служил аргон. Нагрев образца осуществлялся платиновой печью сопротивления со скоростью 1–2 град/с. Температуру измеряли ТПП-термопарой с точностью ±2°С. Контейнер с образцом и эталонное вещество (Al_2O_3) размещали в печи таким образом, чтобы спаи дифференциальной термопары находились в одинаковых температурных условиях. Давление измеряли манганиновым термометром сопротивления с точностью ±5 МПа. В процессе подъема и снижения температуры одновременно вели непрерывную регистрацию температуры образца, разности температур образца и эталона и величины давления в реакторе. Непрерывная регистрация давления позволяла фиксировать параллельно с сигналом ДТА объемный эффект превращения, который достаточно отчетливо наблюдался для перехода кристалл–жидкость. Измерения проводили в диапазоне давлений 400–2100 МПа и температуры 300–1000°С.

Линейная аппроксимация полученных данных методом наименьших квадратов дает величины dT/dP для α-β-превращения 0,343±0,015 град/МПа, для линии β-HgS-жидкость 0,303 град/МПа, а для превращения α-HgS–жидкость 0,0577 град/МПа. Тройная точка α-HgS–β-HgS–жидкость, по данным измерений, имеет положение: 866±15°С и 1520± ±50 МПа. Эффект, наблюдавшийся в работе [29] при давлениях выше 500 МПа в диапазоне 520–550°С, нами не отмечался. Не обнаружены также никакие другие эффекты, которые могли бы отвечать переходу метациннабарит–гиперциннабарит [47], хотя исследованный нами диапазон (> 400 МПа) может оказаться недостаточным для уверенного утверждения об его отсутствии. Возможное положение этого превращения, рассчитанное по уравнению Клаузиуса–Клапейрона, из данных [25, 36, 44, 47] показано на рис. 1 пунктиром.

Для энтальпии превращения киноварь–метациннабарит приводятся весьма различные величины – от 0,48 [44] до 4,3 ккал/моль [28], поэтому было интересно оценить ее по нашим данным. К сожалению, полные данные по сжимаемости и термическому расширению α- и β-фаз отсутствуют. Известные аналогичные величины для других сульфидных фаз, испытывающих полиморфные превращения, показывают, что вклад этих

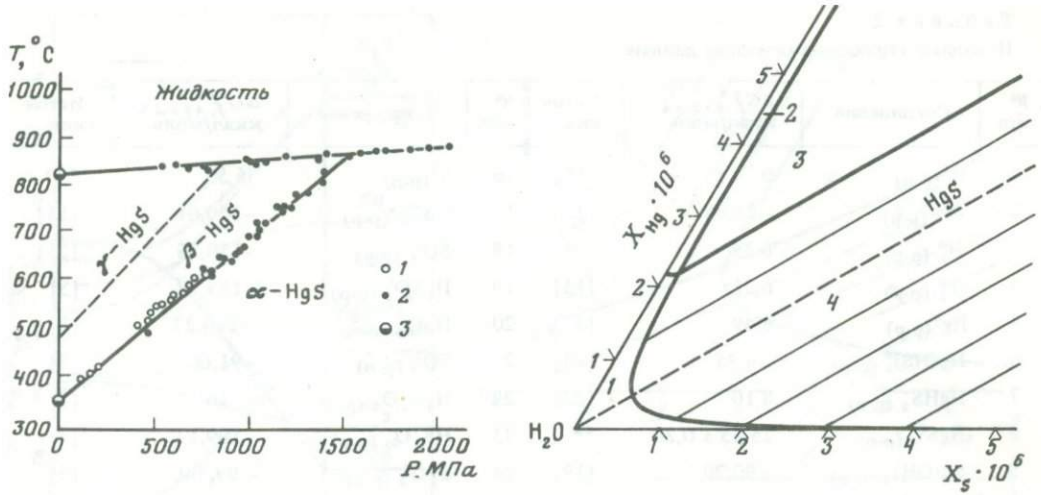


Рис. 1. Фазовая $P-T$ диаграмма HgS

1 – температура α-β-превращения в циклах нагрева по данным [29]; *2* – наши данные; *3* – температуры плавления HgS и α-β-превращения при 0,1 МПа

Рис. 2. Изотерма растворимости части системы Hg–S–H_2O (200° С, 15, 54 бар), обогащенной серой

1 – ненасыщенный раствор; *2* – Hg (ж) + р-р; *3* – Hg (ж) + киноварь + р-р; *4* – киноварь + р-р; пунктирная линия – луч HgS–H_2O

эффектов в положение линии фазового перехода невелик и противоположен по знаку. Так, для перехода сфалерит–вюртцит (α-β-ZnS) вклад термического расширения в ΔV превращения в интервале 25–400°С составляет 1,2% [22]. Подобный порядок этой величины для α-β-перехода HgS лежит в пределах нашей экспериментальной ошибки определений dT/dP, и без большой погрешности данные по объемному эффекту превращения при стандартных условиях (ΔV_{298} = 1,754 см^3/моль [25]) могут быть применимы для температур, при которых происходит превращение. Величина ΔH перехода, рассчитанная по уравнению Клаузиуса–Клапейрона с учетом двойной ошибки этого допущения, составляет 765±100 кал/моль и лежит между значениями, полученными калориметрически [6] (–950 кал/моль), методом ДТА [44] (–480 кал/моль) и по данным растворимости [31] (–485±87 кал/моль).

Анализ температурных и барических условий формирования месторождений ртути свидетельствует о том, что метациннабарит обычно образуется в природе в условиях, отличных от области стабильности чистого сульфида ртути.

ФАЗОВАЯ ДИАГРАММА РАСТВОРИМОСТИ СИСТЕМЫ Hg–Sb–S–H_2O ПРИ 200° С[1]

Важность диаграммы растворимости для парагенетического анализа сульфидных ассоциаций и гидротермального сульфидного рудообразования очевидна [2, 46]. Однако построения, выполненные в указанных работах, имеют общий топологический характер и не содержат количественной информации. Фазовая же диаграмма растворимости Hg–Sb–S–H_2O ранее в литературе не обсуждалась. Между тем без полного описания фазовых соотношений в модельных гидротермальных системах, без предварительного теоретического расчета таких диаграмм трудно интерпретировать некоторые природные и экспериментальные факты. Так, в данной системе экспериментально установлено явление сильной зависимости растворимости киновари от присутствия в системе антимонита [1, 16, 41], причем в разных по составу водных растворах. Эти эксперименталь-

[1] Этот раздел работы выполнен совместно с В.А. Покровским [18].

Таблица 2

Исходные термодинамические данные

№ п/п	Соединение	$\Delta G^{\circ *}_{f,473,15}$ ккал/моль	Источник	№ п/п	Соединение	$\Delta G^{\circ *}_{f,473,15}$ ккал/моль	Источник
1	$H^+_{(p\text{-}p)}$	0	[15]	16	$S^{2-}_{(p\text{-}p)}$	36,53	***
2	$OH^-_{(p\text{-}p)}$	−25,58	[15]	17	$HSO^-_{4\ (p\text{-}p)}$	−160,01	[15]
3	$H^0_{2\ (p\text{-}p)}$	6,39	[15]	18	$SO^{2-}_{4\ (p\text{-}p)}$	−150,25	[15]
4	$O^0_{2\ (p\text{-}p)}$	6,21	[15]	19	$H_2SO^\circ_{3\ (p\text{-}p)}$	−119,72	[3]
5	$Hg^0_{(p\text{-}p)}$	8,49	[32]	20	$HSO^-_{3\ (p\text{-}p)}$	−110,37	[3]
6	$Hg(HS)^0_{2\ (p\text{-}p)}$	−6,25	[18]	21	$SO^{2-}_{3\ (p\text{-}p)}$	−91,06	[3]
7	$HgHS^-_{2\ (p\text{-}p)}$	8,10	[23]	22	$H_2S_2O^\circ_{3\ (p\text{-}p)}$	−116,53	[3]
8	$HgS^{2-}_{2\ (p\text{-}p)}$	25,65 ± 0,20	**	23	$HS_2O^-_{3\ (p\text{-}p)}$	−109,17	[3]
9	$Sb(OH)^+_{2\ (p\text{-}p)}$	−90,70	[19]	24	$S_2O^{2-}_{3\ (p\text{-}p)}$	−99,00	[3]
10	$Sb(OH)^0_{3\ (p\text{-}p)}$	−139,80	[19]	25	$H_2O_{(ж)}$	−50,198	[15]
11	$Sb(OH)^-_{4\ (p\text{-}p)}$	−168,60	[19]	26	$Hg_{(ж)}$	0	[32]
12	$HSb_2S^-_{4\ (p\text{-}p)}$	−26,30 ± 0,20	**	27	$S_{(ж)}$	0	[32]
13	$Sb_2S^{2-}_{4\ (p\text{-}p)}$	−4,10 ± 0,30	**	28	$Sb_{(тв)}$	0	[15]
14	$H_2S^\circ_{(p\text{-}p)}$	−6,13	[15]	29	$\alpha\text{-}HgS_{тв}$	−9,39	[3]
15	$HS^-_{(p\text{-}p)}$	9,04	[15]	30	$Sb_2S_{3\ (тв)}$	−36,66	[15]

* Отнесено к давлению насыщенного пара воды

** Получено в настоящей работе.

*** Вычислено с использованием данных [15, 39].

ные данные не получили объяснения, но могут быть обсуждены в результате математического моделирования фазовых соотношений в данной системе при $T = 200^\circ$ С. Изотерма 200° С выбрана как наиболее реальная для природных объектов.

Пространство составов обсуждаемой системы представляет собой тетраэдр, одну из вершин которого занимает вода, а три другие – Hg, Sb и S. Этим компонентам соответствуют три фазы, стабильные в рассматриваемых условиях, причем элементарные сера и ртуть имеют жидкое агрегатное состояние и только одна фаза – водный раствор – имеет переменный состав. Изучалась закрытая конденсированная система, где не происходит выделение компонентов в газовую фазу, а концентрация их в водном растворе задается только растворимостью соединений, термодинамически устойчивых в данных условиях. Перечень стабильных фаз, установленный предварительными расчетами, вместе со списком водно-растворимых соединений представлен в табл. 2. Там же приводятся используемые в данной работе свободные энергии образования веществ с указанием соответствующих литературных ссылок. Существует некоторая неопределенность, связанная с ливингстонитом $HgSb_4S_8$ – фазой, видимо, стабильной в рассматриваемых условиях. Термодинамические свойства этого минерала точно не установлены, что заставило нас исключить его из рассмотрения. При обсуждении фазовых диаграмм мы рассмотрим возможные следствия такого допущения.

Значения $\Delta G^0_{f,473,15}$ комплексов HgS^{2-}_2, $HSb_2S^-_4$, $Sb_2S^{2-}_4$ получены нами путем обработки экспериментальных данных [37, 41] по растворимости киновари и антимонита в растворах Na_2S. Принимая вслед за [39] $pK^0_{2,H_2S,473,15} = 12{,}7$, мы рассчитали свободную энергию образования иона S^{2-} (см. табл. 2). Коэффициенты активности ионов оценивались по уравнению Дебая–Хюккеля в форме второго приближения. Параметр $\mathring{a}$ принимали равным 4,5 и 7,5 для одно- и двухзаряженных ионов соответственно. Расчеты на ЭВМ выполнены по программе "Гиббс" [35] в НИВЦ МГУ.

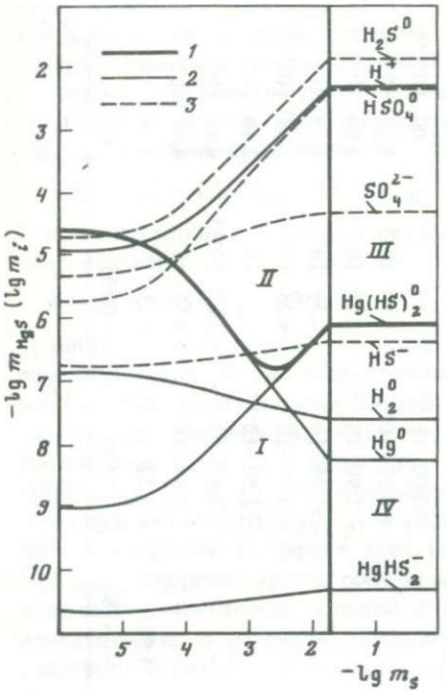


Рис. 3. Изотерма растворимости части системы Hg–S–H_2O (200°C, 15, 54 бар), обогащенной серой

I – ненасыщенный раствор; *II* – киноварь + р-р; *III* – киноварь + $S_{(ж)}$ + р-р; *IV* – $S_{(ж)}$ + р-р; *1* – фазовые границы; *2* – моляльности водных частиц ртути в насыщенных растворах; *3* – моляльности частиц серы в растворе

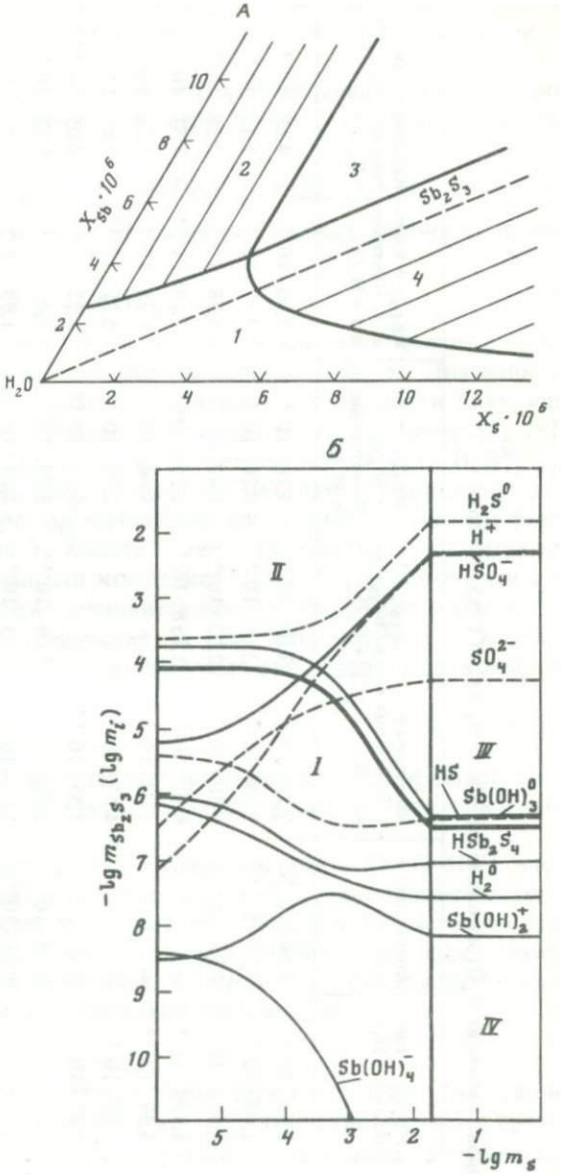


Рис. 4. Изотерма растворимости системы Sb–S–H_2O (200°C, 15, 54 бар)

А – часть системы обогащенная Sb: *1* – ненасыщенный р-р; *2* – $Sb_{(тв)}$ + р-р; *3* – $Sb_{(тв)}$ + антимонит + р-р; *4* – антимонит + + р-р; пунктирная линия – луч Sb_2S_3–H_2O; *Б* – часть системы, обогащенная S: *I* – ненасыщенный р-р; *II* – антимонит + р-р; *III* – антимонит + $S_{(ж)}$ + р-р; *IV* – $S_{(ж)}$ + + р-р; *1–3* – то же, что и на рис. 3

Полное представление о фазовых соотношениях в системе Hg–Sb–S–H_2O можно поучить, исследовав краевые ее части Hg–S–H_2O, Sb–S–H_2O и Hg–Sb–H_2O, а также поверхность насыщения системы в целом.

На рис. 2 представлен фрагмент изотермы растворимости Hg–S–H_2O, характеризующий равновесные отношения между $Hg_{(ж)}$, киноварью и раствором. Видно, что увеличение мольной доли серы практически не влияет на растворимость жидкой ртути, которая сохраняется постоянной вплоть до эвтоники $Hg_{(ж)}$ + HgS + раствор. Дальнейшее увеличение количества серы в системе приводит к понижению концетрации ртути в растворе за счет резкого падения растворимости киновари, которое оказывается столь значительным, что поле ненасыщенного раствора трудно показать в масштабе данной диаграммы. Однако равновесия в части системы, обогащенной серой, можно наглядно отобразить на графиках с логарифмическими координатами. На рис. 3 показана

Таблица 3

Состав равновесных растворов (в моль/кг H_2O) в системе Hg–Sb–S–H_2O (200°C; 15, 54 бар)

Соединение	Киноварь + + H_2O	$Hg_{(ж)}$ + киноварь + H_2O	Антимонит + + H_2O	Киноварь + + антимонит + + H_2O	$Hg_{(ж)}$ + + $Sb_{(тв)}$ + + H_2O	$Hg_{(ж)}$ + + $Sb_{(тв)}$ + + антимонит + + H_2O	$Hg_{(ж)}$ + киноварь + антимонит + H_2O	Киноварь + антимонит + $S_{(ж)}$ + + H_2O
H^+	$1{,}15 \cdot 10^{-5}$	$3{,}96 \cdot 10^{-6}$	$5{,}84 \cdot 10^{-6}$	$7{,}31 \cdot 10^{-6}$	$2{,}09 \cdot 10^{-6}$	$5{,}14 \cdot 10^{-6}$	$5{,}60 \cdot 10^{-6}$	$4{,}67 \cdot 10^{-3}$
OH^-	$3{,}75 \cdot 10^{-7}$	$1{,}08 \cdot 10^{-6}$	$7{,}35 \cdot 10^{-7}$	$5{,}89 \cdot 10^{-7}$	$2{,}04 \cdot 10^{-6}$	$8{,}36 \cdot 10^{-7}$	$7{,}67 \cdot 10^{-7}$	$1{,}15 \cdot 10^{-9}$
H_2^0	$1{,}35 \cdot 10^{-7}$	$2{,}463 \cdot 10^{-7}$	$7{,}96 \cdot 10^{-7}$	$4{,}40 \cdot 10^{-7}$	$2{,}02 \cdot 10^{-4}$	$1{,}42 \cdot 10^{-4}$	$8{,}58 \cdot 10^{-6}$	$2{,}29 \cdot 10^{-8}$
Hg^0	$2{,}41 \cdot 10^{-5}$	$1{,}198 \cdot 10^{-4}$	–	$6{,}01 \cdot 10^{-6}$	$1{,}198 \cdot 10^{-4}$	$1{,}198 \cdot 10^{-4}$	$1{,}198 \cdot 10^{-4}$	$5{,}51 \cdot 10^{-9}$
$Hg(HS)_2^0$	$9{,}75 \cdot 10^{-10}$	$3{,}59 \cdot 10^{-10}$	–	$1{,}28 \cdot 10^{-8}$	–	$5{,}04 \cdot 10^{-10}$	$1{,}25 \cdot 10^{-8}$	$7{,}26 \cdot 10^{-7}$
$HgHS_2^-$	$2{,}03 \cdot 10^{-11}$	$2{,}15 \cdot 10^{-11}$	–	$4{,}17 \cdot 10^{-10}$	–	$2{,}33 \cdot 10^{-11}$	$5{,}31 \cdot 10^{-10}$	$7{,}61 \cdot 10^{-11}$
HgS_2^{2-}	$2{,}83 \cdot 10^{-14}$	$7{,}45 \cdot 10^{-14}$	–	$7{,}85 \cdot 10^{-13}$	–	$6{,}22 \cdot 10^{-14}$	$1{,}23 \cdot 10^{-12}$	$2{,}05 \cdot 10^{-16}$
$Sb(OH)_2^+$	–	–	$3{,}10 \cdot 10^{-9}$	$3{,}82 \cdot 10^{-9}$	$9{,}09 \cdot 10^{-10}$	$3{,}77 \cdot 10^{-9}$	$3{,}03 \cdot 10^{-9}$	$5{,}72 \cdot 10^{-9}$
$Sb(OH)_3^0$	–	–	$1{,}65 \cdot 10^{-4}$	$1{,}63 \cdot 10^{-4}$	$1{,}35 \cdot 10^{-4}$	$2{,}28 \cdot 10^{-4}$	$1{,}69 \cdot 10^{-4}$	$3{,}81 \cdot 10^{-7}$
$Sb(OH)_4^-$	–	–	$3{,}73 \cdot 10^{-9}$	$2{,}95 \cdot 10^{-9}$	$8{,}47 \cdot 10^{-9}$	$5{,}85 \cdot 10^{-9}$	$3{,}97 \cdot 10^{-9}$	$1{,}35 \cdot 10^{-14}$
$H_2Sb_2S_4^0$	–	–	$3{,}50 \cdot 10^{-12}$	$3{,}40 \cdot 10^{-12}$	–	$3{,}00 \cdot 10^{-12}$	$3{,}50 \cdot 10^{-12}$	$2{,}00 \cdot 10^{-10}$
$HSb_2S_4^-$	–	–	$5{,}70 \cdot 10^{-7}$	$4{,}70 \cdot 10^{-7}$	–	$5{,}20 \cdot 10^{-7}$	$5{,}90 \cdot 10^{-7}$	$5{,}20 \cdot 10^{-8}$
$Sb_2S_4^{2-}$	–	–	$1{,}87 \cdot 10^{-11}$	$1{,}10 \cdot 10^{-11}$	–	$1{,}90 \cdot 10^{-11}$	$2{,}00 \cdot 10^{-11}$	$3{,}00 \cdot 10^{15}$
H_2S^0	$1{,}87 \cdot 10^{-5}$	$6{,}87 \cdot 10^{-6}$	$2{,}43 \cdot 10^{-4}$	$2{,}45 \cdot 10^{-4}$	–	$1{,}96 \cdot 10^{-4}$	$2{,}39 \cdot 10^{-4}$	$1{,}39 \cdot 10^{-2}$
HS^-	$1{,}62 \cdot 10^{-7}$	$1{,}72 \cdot 10^{-75}$	$4{,}13 \cdot 10^{-6}$	$3{,}34 \cdot 10^{-6}$	–	$3{,}78 \cdot 10^{-6}$	$4{,}25 \cdot 10^{-6}$	$3{,}69 \cdot 10^{-7}$
S^{2-}	$2{,}91 \cdot 10^{-15}$	$8{,}88 \cdot 10^{-15}$	$1{,}44 \cdot 10^{-13}$	$9{,}36 \cdot 10^{-14}$	–	$1{,}50 \cdot 10^{-13}$	$1{,}55 \cdot 10^{-13}$	$2{,}40 \cdot 10^{-7}$
HSO_4^-	$1{,}67 \cdot 10^{-6}$	$1{,}59 \cdot 10^{-7}$	$3{,}50 \cdot 10^{-8}$	$3{,}02 \cdot 10^{-7}$	–	$3{,}16 \cdot 10^{-17}$	$2{,}67 \cdot 10^{-12}$	$4{,}57 \cdot 10^{-3}$
SO_4^{2-}	$4{,}65 \cdot 10^{-6}$	$1{,}27 \cdot 10^{-6}$	$1{,}89 \cdot 10^{-7}$	$1{,}31 \cdot 10^{-6}$	–	$1{,}94 \cdot 10^{-16}$	$1{,}51 \cdot 10^{-11}$	$4{,}69 \cdot 10^{-5}$
pH	4,95	5,40	5,23	5,14	5,68	5,29	5,25	2,38
Eh, В	–0,281	–0,335	–0,343	–0,323	–0,498	–0,455	–0,394	–0,003

ветвь кристаллизации киновари вплоть до эвтоники $S_{(ж)}$ + киноварь+раствор. Горизонтальной координатой диаграмм служит логарифм массы серы, а вертикальной – логарифм массы киновари в системе.

Анализ диаграмм на рис. 2, 3 показывает, что в некотором интервале концентраций серы в растворе (до 10^{-3} моль) растворение киновари происходит с образованием $Hg^0_{(р\text{-}р)}$ согласно уравнению

$$4HgS_{(тв)} + 4H_2O_{(ж)} = 4Hg^0_{(р\text{-}р)} + 3H_2S^0_{(р\text{-}р)} + HSO_4^-{}_{(р\text{-}р)} + H^+_{(р\text{-}р)} \quad (1)$$

С другой стороны, гидролиз серы в высокотемпературных водных растворах протекает, как известно [39], по схеме

$$4S_{(ж)} + 4H_2O_{(ж)} = 3H_2S^0_{(р\text{-}р)} + HSO_4^-{}_{(р\text{-}р)} + H^+_{(р\text{-}р)}. \quad (2)$$

Сравнивая уравнения (1) и (2), можно объяснить причину сильного понижения растворимости киновари при возрастании общего количества серы в растворе. Для многих водно-минеральных систем характерно взаимное снижение растворимости двух или нескольких соединения, обусловленное проявлением эффекта общего иона [5, 18]. Растворение серы, как видно из (2), приводит к увеличению активности $H_2S^0_{(р\text{-}р)}$, $HSO_4^-{}_{(р\text{-}р)}$ и $H^+_{(р\text{-}р)}$, что, согласно константе равновесия реакции (1), понижает равновесную активность $Hg^0_{(р\text{-}р)}$ в растворе над киноварью, как это наблюдается на фазовых диаграммах ("эффект трех ионов"). Вместе с тем увеличение концентрации $H_2S^0_{(р\text{-}р)}$ сопровождается ростом активности комплекса $Hg(HS)^0_{2\,(р\text{-}р)}$, который при достижении некоторой мольной доли серы становится преобладающим водным соединением ртути в растворе. Дальнейшее увеличение X_S (до эвтоники $S_{(ж)}$+киноварь +раствор) вызывает повышение растворимости киновари за счет образования комплекса

$$HgS_{(тв)} + H_2S^0_{(р\text{-}р)} \rightleftarrows Hg(HS)^0_{2\,(р\text{-}р)}. \quad (3)$$

Таким образом, система $Hg–S–H_2O$ представляет интересный случай фазовой диаграммы растворимости с наличием экстремума на ветви кристаллизации одного из минералов.

Несколько иными свойствами обладает другая краевая система – $Sb–S–H_2O$, в которой устойчивы ассоциации $Sb_{(тв)}$+антимонит+раствор и $S_{(ж)}$+антимонит+раствор. На рис. 4, *А* видно, что в системе имеет место заметное возрастение растворимости $Sb_{(тв)}$ вплоть до эвтоники $Sb_{(тв)}$ +антимонит+раствор. Установленный эффект высаливания необходимо интерпретировать, учитывая особенности редокс-взаимодействия в системе. Реакция растворения сурьмы может быть записана так:

$$Sb_{(тв)} + 3H_2O_{(ж)} = Sb(OH)^0_{3\,(р\text{-}р)} + 1{,}5H^0_{2\,(р\text{-}р)}. \quad (4)$$

Увеличение мольной доли серы вызывает заметное увеличение Eh раствора (по сравнению с краевой частью системы $Sb–H_2O$), понижая $a_{H^0_{2\,(р\text{-}р)}}$, что, в свою очередь, приводит к возрастанию растворимости $Sb_{(тв)}$. Растворимость антимонита определяется уравнением

$$Sb_2S_{3\,(тв)} + 6H_2O_{(ж)} = 2Sb(OH)^0_{3\,(р\text{-}р)} + 3H_2S^0_{(р\text{-}р)}. \quad (5)$$

Она уменьшается с ростом концентрации серы вплоть до эвтоники $S_{(ж)}$ +антимонит+ +раствор (см. рис. 4, *Б*). Сульфидные комплексы сурьмы в рассматриваемых условиях, вероятно, не играют существенной роли, что объясняет отсутствие на линии Sb_2S_3+ +раствор экстремума, который наблюдается в системе $Hg–S–H_2O$. Сравнивая рис. 3 и 4, можно также заметить, что антимонит является более растворимой фазой, чем киноварь. Величина растворимости каждого минерала определяет его буферное действие на параметры сосуществующего раствора, что хорошо иллюстрируется влиянием S на растворимость HgS и Sb_2S_3. С другой стороны, киноварь и антимонит практически не влияют на растворимость серы.

Диаграмма растворимости краевой системы $Hg–Sb–H_2O$ не представляет особого

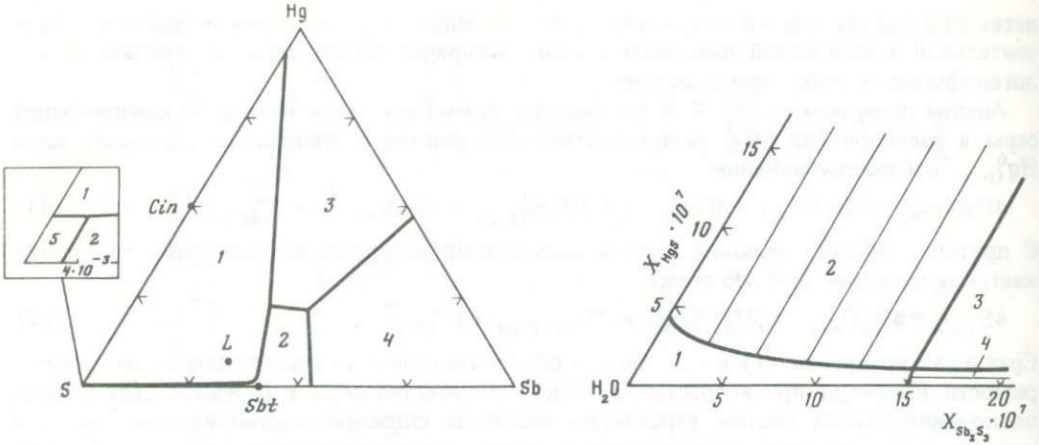


Рис. 5. Проекция поверхности насыщения системы Hg–Sb–S–H_2O на безводное основание тетраэдра составов (200° С, 15, 54 бар)

1 – киноварь + р-р; *2* – антимонит + р-р; *3* – Hg $_{(ж)}$ + р-р; *4* – Sb $_{(тв)}$ + р-р; *5* – S $_{(ж)}$ + р-р; точками обозначены составы минералов: *Cin* – киновари, *Sbt* – антимонита, *L* – ливингстонита

Рис. 6. Изотерма растворимости системы HgS–Sb_2S_3–H_2O (200° С, 15, 54 бар)

1 – ненасыщенный р-р; *2* – киноварь + р-р; *3* – киноварь + антимонит + р-р; *4* – антимонит + р-р

интереса. Компоненты ее не испытывают взаимного влияния; растворимость Hg $_{(ж)}$ не зависит от мольной доли Sb в растворе, аналогично на растворимость Sb $_{(тв)}$ не влияет присутствие жидкой ртути.

Приведенный выше анализ относится к сравнительно невысоким концентрациям серы в системе ($< 10^{-2}$ *m*), которые характеры для киноварь-антимонитовой ассоциации и содержащих ее рудных формаций.

Рассмотрим особенности фазовых равновесий в части системы с избытком серы. На рис. 5 показана эвтоника S $_{(ж)}$ +киноварь+антимонит+раствор. Однако если в системе устойчив ливингстонит, данная точка является метастабильной. Поскольку ливингстонит обогащен серой по отношению к плоскости HgS–Sb_2S_3–H_2O, то возможны следующие нонвариантные ассоциации с участием этого минерала [34]: ливингстонит+ +S $_{(ж)}$ +киноварь+раствор, ливингстонит+S $_{(ж)}$ +антимонит+раствор и ливингстонит+ +антимонит+киноварь+раствор. Можно ожидать, что содержание ртути в растворе над ассоциацией ливингстонит+S $_{(ж)}$ +киноварь будет задаваться растворимостью киновари, которая в присутствии S $_{(ж)}$ крайне мала (табл. 3). Аналогично для ассоциации ливингстоинт+S $_{(ж)}$ +антимонит суммарная концентрация сурьмы в растворе определяется растворимостью антимонита, которая также незначительна. Имея в виду это обстоятельство, а также учитывая положение точки ливингстонита на диаграмме (см. рис. 5), можно предположить, что в рассматриваемых условиях этот минерал будет растворяться инконгруэнтно с образованием киновари или даже киновари и антимонита. Задавая разные величины $\Delta G^0_{f,473,15}$ ливингстонита, мы нашли, что он устойчив и будет растворяться инконгруэнтно с выделением киновари и антимонита, если $\Delta G^0_{f,473,15}$ лежит в пределах $(-88{,}0\pm1{,}0)-(-82{,}0\pm1{,}0)$ ккал/моль (в последнем случае ливингстонит неустойчив и разлагается на киноварь, антимонит и жидкую серу). Основываясь на ряде свойств изученной системы, можно также предположить, что растворимость ливингстонита, вероятно, будет близка к конгруэнтной в щелочных растворах (при условии избытка серы). Как известно, синтез ливингстонита гидротермальным путем был осуществлен именно в таких условиях [49].

Наряду с рассматриваемыми выше диаграммами представлет интерес анализ некоторых частных сечений изучаемого пространства составов. На рис. 6 представлена изотер-

Таблица 4

Совместная растворимость киновари и антимонита в растворах Na_2S (200°C) в моль/кг H_2O

Растворяемые компоненты	Концентрация Na_2S, моль/кг H_2O		
	0,0492	0,110	0,227
Эксперимент			
$m_{HgS\,(p\text{-}p)}$	$0{,}39 \cdot 10^{-3}$	$1{,}20 \cdot 10^{-3}$	$3{,}60 \cdot 10^{-3}$
$m_{Sb_2S_3\,(p\text{-}p)}$	$18{,}73 \cdot 10^{-3}$	$49{,}70 \cdot 10^{-3}$	$120{,}20 \cdot 10^{-3}$
Расчет			
$m_{HgS\,(p\text{-}p)}$	$0{,}68 \cdot 10^{-3}$	$3{,}04 \cdot 10^{-3}$	$10{,}27 \cdot 10^{-3}$
$m_{Sb_2S_3\,(p\text{-}p)}$	$18{,}61 \cdot 10^{-3}$	$49{,}64 \cdot 10^{-3}$	$121{,}16 \cdot 10^{-3}$
pH	9,72	9,95	10,12

ма растворимости системы $HgS–Sb_2S_3–H_2O$ (система с простой эвтоникой). Можно отметить значительное уменьшение растворимости киновари в случае нахождения ее в ассоциации с антимонитом (в 4 раза) по сравнению с краевой системой $HgS–H_2O$, как и в [16]. Как следует из табл. 3, преобладающий водной формой ртути в этих условиях является $Hg^0_{(p\text{-}p)}$. Эффект понижения растворимости, наблюдаемый на диаграмме, обусловлен ростом концентрации $H_2S^0_{(p\text{-}p)}$ в растворе по мере насыщения его сульфидом сурьмы. Влияние на растворимость антимонита весьма незначительно.

Р. Лернед с соавторами [41] экспериментально определили совместную растворимость киновари и антимонита в растворах с различным содержанием Na_2S при температурах 150–250°C и давлении 100 бар. В результате этого исследования был установлен факт резкого понижения концентрации ртути в растворах, насыщенных сульфидом сурьмы, по сравнению с растворимостью в системе $HgS–Na_2S–H_2O$. Влияние киновари на растворимость антимонита также имело место, но гораздо в меньшей степени. Учитывая особенности фазовых соотношений в системе $Hg–Sb–S–H_2O$, можно предположить, что отмеченные явления были обусловлены эффектом общего иона или изменением кислотности раствора в результате растворения минералов.

Предварительное изучение закрытой системы $HgS–Na_2S–H_2O$ показало, что при концентрации Na_2S, использованной в [41], киноварь растворяется инконгруэнтно с образованием жидкой ртути. Факт разложения киновари в высокотемпературных щелочных растворах неоднократно обсуждался в литературе [1, 11, 17, 31]. Однако в экспериментах [37] появление элементарной ртути отмечалось лишь в некоторых случаях. Данное обстоятельство позволяет думать, что экспериментальные условия, в которых определялась растворимость, могли отличаться от условий, задаваемых свойствами рассматриваемой закрытой системы. Анализ таких равновесий был выполнен нами в предположении, что растворение киновари происходит с образованием только сульфидного и гидросульфидного комплексов Hg(II) и что в растворе присутствует лишь сульфидная сера. Возможное присутствие ассоциатов типа $Na(OH)^0_{(p\text{-}p)}$, $NaHS^0_{(p\text{-}p)}$ не учитывалось. Все расчеты проводились с использованием ΔG^0_f веществ, отнесенных к давлению насыщенного пара. В ходе расчетов было установлено, что экспериментальную кривую растворимости киновари в растворах Na_2S можно хорошо описать, приняв значение $\Delta G^0_{f,473,15}$ комплекса $HgS^{2-}_{2\,(p\text{-}p)}$ равным 25,6 ± 0,2 ккал/моль. Было также установлено, что экспериментальная кривая растворимости антимонита в растворах с концентрацией Na_2S 0,0492–0,227 моль/1000 г удовлетворительно воспроизводится, если принять значения $\Delta G^0_{f,473,15}$ комплексов $HSb_2S^-_{4\,(p\text{-}p)}$ и $Sb_2S^{2-}_{4\,(p\text{-}p)}$ равными –26,30±0,20 и –4,10±0,30 ккал/моль (при вычислении $Sb_2S^{2-}_{4\,(p\text{-}p)}$ параметр $\overset{0}{a}$ в уравнении Дебая–Хюккеля принимали равным 6,0) соответственно. Сво-

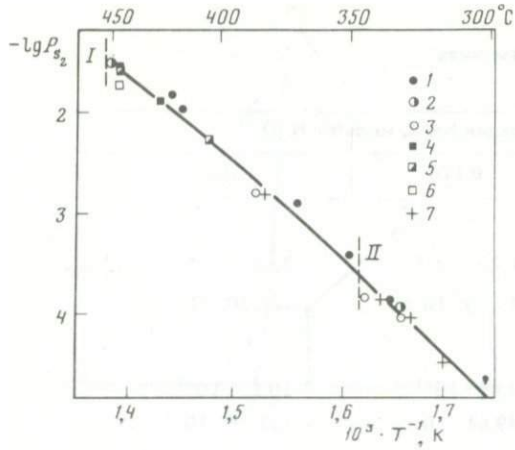


Рис. 7. Температурная зависимость $\lg P_{S_2}$ реакции $HgS + 2Sb_2S_3 + 1/2S_2 = HgSb_4S_8$

1–6 – результаты, определенные методом "точки росы": *1–3* – исходный материал – ливингстонит, продукты опыта: *1* – ливингстонит, *2* – ливингстонит + HgS + Sb_2S_3, *3* – $HgS + Sb_2S_3$ или Sb_2S_3; *4–6* – исходный материал – смесь $HgS + Sb_2S_3$, продукты опыта: *4* – ливингстонит или ливингстонит + Sb_2S_3, *5* – ливингстонит – $HgS + Sb_2S_3$, *6* – HgS + Sb_2S_3; *7* – результаты измерений, полученные с помощью электрохимической ячейки $Ag \mid AgI \mid Ag_{2+x}S, f_{S_2}$; *I* – температура плавления $HgSb_4S_8$; *II* – температура перехода α-β–HgS

бодную энергию образования комплекса $H_2Sb_2S_4^0{}_{(p\text{-}p)}$ мы рассчитали с использованием величины $\Delta G^0_{f,473,15}$ комплекса $HSb_2S_4^{2-}{}_{(p\text{-}p)}$, полученной в данном исследовании, и константы равновесия реакции $H_2Sb_2S_4^0{}_{(p\text{-}p)} = HSb_2S_4^-{}_{(p\text{-}p)} + H^+_{(p\text{-}p)}$, предложенной в [10]. С помощью этой величины ΔG^0_f был оценен порядок концентрации формы $H_2Sb_2S_4^0{}_{(p\text{-}p)}$ в кислых растворах, содержащих серу (см. табл. 3).

В табл. 4 приводится сравнение экспериментальных данных по совместной растворимости киновари и антимонита [41] с результатами изучения аналогичных равновесий на ЭВМ. Можно видеть, что модель качественно воспроизводит результаты эксперимента. Рассчитанная растворимость киновари в растворах, насыщенных антимонитом, примерно в 3 раза ниже, чем в системе $HgS–Na_2S–H_2O$. Анализ рузельтатов, представленных в табл. 4 и на рис. 7, позволяет также объяснить возможную природу обсуждаемого эффекта. Значения pH водных растворов, насыщенных одновременно киноварью и антимонитом, контролируются антимонитом как более растворимой фазой, причем эти величины заметно ниже, чем pH растворов, насыщенных киноварью (при одинаковой исходной концентрации Na_2S). Понижение pH растворов в результате насыщения их сульфидом сурьмы в четвертой системе $HgS–Sb_2S_3–Na_2S–H_2O$ является, вероятно, главной причиной понижения растворимости киновари в опытах.

В работе В.С. Балицкого и др. [1] выполнено изучение переноса HgS и Sb_2S_3 методом температурного перепада в водных растворах электролитов в широком диапазоне кислотности [pH = (–1) – (+15)]. Были устновлены интенсивное образование и транспорт элементарной ртути вместе с антимонитом и почти полная нетранспортабельность киновари. Результаты расчетов позволяют объяснить указанные эффекты, во-первых, преобладанием в растворах элементарной формы ртути $Hg^0_{(p\text{-}p)}$, которая конденсируется в верхней холодной зоне реактора, и, во-вторых, сильным уменьшением растворимости и как следствие незначительностью переноса киновари в присутствии антимонита.

Принципиальную интерпретацию экспериментов Л.Н. Овчинникова с сотрудниками [16] по совместной растворимости киновари и антимонита в воде в широком интервале температур можно легко выполнить с помощью фазовой диаграммы растворимости системы $HgS–Sb_2S_3–H_2O$ (см. рис. 6), а также результатов расчетов, представленных в табл. 3.

В заключение подчеркнем одно обстоятельство. Для месторождений сурьмяно-ртутной формации характерны определенные отношения между основными рудными минералами – киноварью и антимонитом: киноварь почти всегда образуется позже антимонита. Не обсуждая возможные причины временной разобщенности сульфидов ртути и сурьмы в пределах месторождений, заметим, что в тех случаях, когда эти минералы встречаются совместно, антимонит, являясь более ранним минералом, должен играть роль естественного осадителя киновари из гидротермальных растворов в широком диапазоне термодинамических условий.

ДАЛЕНИЕ ПАРА СЕРЫ РЕАКЦИИ $HgS + 2Sb_2S_3 + S = HgSb_4S_8$

В предыдущем разделе анализ фазовых взаимоотношений ливингстонита не был осуществлен из-за отсутствия термодинамических данных. Поэтому была предпринята попытка их получения.

Ливингстонит $HgSb_4S_8$ – мало распространенный сульфид сурьмы и ртути, в отдельных случаях, однако, он является основным минералом промышленных сурьмяно-ртутных месторождений. Его относительная редкость при широком распространении ассоциации киноварь (HgS)–антимонит (Sb_2S_3) долго не находила объяснения [42], пока не был точно установлен состав, для которого оказалось характерно более высокое содержание серы, чем для ассоциации киноварь–антимонит [45]. Необходимый повышенный потенциал серы для формирования ливингстонита подтверждается как полевыми наблюдениями (его тесной ассоциацией с самородной серой [49]), так и экспериментальными данными [17, 35, 40]. Эти особенности ливингстонитовой минерализации определяют ключевой характер ее положения в ряду месторождений сурьмяно-ртутной формации, и изучение условий образования ливингстонитовых руд имеет общий интерес для теории гидротермального рудогенеза.

Между тем надежные количественные данные по термодинамическим свойствам ливингстонита отсутствуют. Исключение составляет работа Дж. Крейга [35]. На основании положения реакции

$$HgS + 2Sb_2S_3 + 1/2S_2 = HgSb_4S_8 \qquad (6)$$

он определил интервал P_{S_2}, в котором при 300 и 400°С происходит реакция сульфидизации ассоциации киноварь–антимонит, и для этих условий рассчитал свободные энергии образования ливингстонита. Неопределенность при установлении этой величины достигает 7 ккал/моль, что, конечно, очень много для использования этих данных в корректных расчетах.

В данной работе давление пара серы реакции (6) определялось методом "точки росы" [7] и методом электрохимической ячейки $Ag \mid AgI \mid Ag_{2+x}S, f_{S_2}$ [48], которые дали в диапазоне 300–450°С близкие результаты.

В качестве исходных материалов применяли HgS и Sb_2S_3, полученные синтезом из чистых элементов квалификации 99,99 в вакуумировании кварцевых ампулах. Ртуть и серу предварительно очищали перегонкой в вакууме. Ливингстонит получали тем же способом из HgS, Sb_2S_3 и S. Во всех случаях в исходных смесях имелся небольшой избыток серы, который после синтеза удалялся отгонкой в вакууме и последующей отмывкой конечного продукта в ортоксилоле. В структурном отношении полученные сульфидные фазы соответствуют киновари, антимониту и ливингстониту. Кроме того, было проведено изучение состава ливингстонита в отношении возможных его отклонений от стехиометрии в системе Hg–Sb–S при 400°С. Установлено, что во всех фазовых полях в ассоциациях $Sb_2S_3 + HgSb_4S_8$, $HgS + HgSb_4S_8$ и $HgSb_4S_8 \pm S$ состав ливингстонита в пределах ошибок остается постоянным (табл. 5), близким к $HgSb_4S_8$ ($HgSb_{4,097}S_{7,905}$).

Исследование системы оказалось весьма сложным в методическом отношении из-за высокого давления пара сульфида ртути и как следствие его высокой подвижности в опытах с градиентом температуры (метод "точки росы"). Поскольку параллельно с синтезом ливингстонита или его разложением шел процесс транспорта HgS в холодную зону реактора, во многих случаях было сложно определить направление реакции. Только применение подхода к равновесию с двух сторон, а также тщательное исследование кинетики равновесия позволило объективно установить давление пара серы для реакции (6). При T ниже 300°С результаты эксперимента становятся неопределенными из-за того, что скорость переноса HgS оказывается выше скорости синтеза ливингстонита.

Возникли трудности и при применении электрохимической ячейки из-за реакции материала ячейки с образцом (киноварью). Методические сложности заставили применить несколько методик параллельно. Результаты опытов приведены в табл. 6 для диапазона

Таблица 5

Химический состав (в вес.%) ливингстонита

№ обр.	Hg	S	Sb	Сумма	Примечание
6	21,651	26.829	52,256	100,736	Микрозондовый анализ, "Camebax", 20 кВ
7	21,283	26,654	52,308	100,245	
8	21,112	26,556	52,582	100,250	
14	21,26	27,10	51,59	99,95	Расчет состава фазы из навесок HgS, Sb_2S_3, S за вычетом непрореагировавшей серы
15	21,24	27,17	51,58	99,99	
16	21,24	27,17	51,58	99,99	

Таблица 6

Результаты опытов по определению давления пара серы реакции $HgS + 2Sb_2S_3 + S = HgSb_4S_8$

№ п/п	№ оп.	Исходный материал	t, °C	Продолжительность опыта, ч	$-\lg f_{S_2}$	Продукты опытов
1	42	L*	418	22	1,94	$L + (Sb_2S_3)$
2	77	L	334	24	3,84	$L + (Sb_2S_3)$
3	78	L	349	17	3,40	L
4	81	L	385	17	2,80	$Sb_2S_3 + (HgS)$
5	82	L	368	24	2,89	$L + (Sb_2S_3)$
6	91	L	420	20	1,82	L
7	101	L	451	5	1,52	$L + Sb_2S_3 + HgS$
8	107	L	342	288	3,82	$Sb_2S_3 + (HgS)$
9	109	L	329	120	3,94	$L + Sb_2S_3 + HgS$
10	112	L	329	432	4,02	$Sb_2S_3 + (HgS)$
11	86	$Sb_2S_3 + HgS$	404	17	2,24	$L + Sb_2S_3 + HgS$
12	89	$Sb_2S_3 + HgS$	425	21	1,87	$L + (Sb_2S_3)$
13	92	$Sb_2S_3 + HgS$	444	96	1,72	$Sb_2S_3 + HgS$
14	99	$Sb_2S_3 + HgS$	444	5	1,54	$L + Sb_2S_3$
15	100	$Sb_2S_3 + HgS$	446	16	1,60	$L + Sb_2S_3 + HgS$
16	1	$L + Sb_2S_3 + HgS$	336	24	3,84	$L + Sb_2S_3 + HgS$
17	2	$L + Sb_2S_3 + HgS$	379	28	2,81	$L + Sb_2S_3 + HgS$
18	6	$L + Sb_2S_3 + HgS$	327	26	4,03	$L + Sb_2S_3 + HgS$
19	7	$L + Sb_2S_3 + HgS$	315	28	4,46	$L + Sb_2S_3 + HgS$

*L – ливингстонит ($HgSb_4S_8$).

температур, где они удовлетворительно согласуются. Кроме того, аналогично [35] мы провели четыре изотермических (при 400° С) опыта, в которых равновесие (6) сравнивалось с равновесием $Cu_9S_5 \rightarrow CuS$. В объеме вакуумированной кварцевой ампулы помещали разделенные кварцевой ватой Cu_2S и смесь $HgSb_4S_8 + HgS + Sb_2S_3$. Результатом всех этих экспериментов было образование ковеллина (CuS) и фазы состава $Cu_3HgSb_{1,4}S_7$, количество которой росло с увеличением времени эксперимента.

Зависимость $\lg P_{S_2}$ от температуры для реакции (6) в изученном диапазоне температур (см. рис. 7) отвечает следующим уравнениям.

Для области метациннабарита, от температуры плавления ливингстонита 452°С [35] до точки перехода киноварь–метациннабарит 344°С:

$$\lg P_{S_2} = 1{,}1104 + 3852 \cdot T^{-1} - 4{,}175 \cdot 10^6 T^{-2} \pm 0{,}036.$$

Для области киновари, ниже 344 до 250°С:

$$\lg P_{S_2} = 12{,}358 - 9865 \cdot T^{-1} \pm 0{,}053.$$

Расчет величин P_{S_2} из экспериментальных величин $P_{общ}$ проводили с использованием данных [43]. Для расчета свободной энергии образования ливингстонита по реакции (6) были использованы следующие термодинамические данные: для метациннабарита и киновари – [31], а также экстраполяция с использованием данных [43]; для антимонита – [43, 26]; для S_2 – [43]. Рассчитанные значения для 300, 350, 400, 440°С составляют соответственно −84,3; −82,4; −79,8; −77,6 ± 1,5 ккал/моль. Они далеко выходят за диапазон величин, предполагавшийся в [35]. К сожалению, нам не удалось провести измерения при температуре ниже 300°С. Экстраполяция полученных данных на 200°С дает для $HgSb_4S_8$ величину свободной энергии образования −91,9 ккал/моль, близкую к предполагаемому диапазону [(−88)−(−82) ккал/моль] при этих условиях.

Кроме того, полученный нами синтетический ливингстонит был изучен Т.А. Столяровой калориметрически. Определена энтальпия реакции $HgSb_4S_8 + 12Zn = 8ZnS + 4SbZn + Hg$ и рассчитана стандартная энтальпия образования $HgSb_4S_8$: $\Delta H^0_{f,298,15} = -96{,}54 \pm 2$ ккал/моль (см. статью А.А. Маракушева и др. в настоящем сборнике).

Полученные величины позволяют выполнить более точный термодинамический анализ системы Hg–Sb–S – раствор. Проведенные исследования однозначно показывают высокую активность серы, необходимую для формирования ливингстонитовых руд, почти на порядок (по величине P_{S_2}) большую, чем предполагалось в [35]. Подобные условия могут создаваться при взаимодействии ртутных и сурьмяных растворов с элементарной серой.

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЦИНКА И РТУТИ МЕЖДУ ВЕЛИКИТОМ $Cu_2(Hg, Zn)SnS_4$ И СФАЛЕРИТОМ (Zn, Hg)S

Антимонит-киноварная ассоциация нередко совмещается с оруденением, представленным ртутьсодержащими сульфосолями и сульфидами. Это сочетание можно рассматривать как границу, на которой исчерпываются транспортные возможности многих металлов (меди, висмута и др.).

Такое многометальное оруденение обычно для гидротермальных и вулканогенных месторождений с сурьмой и ртутью, однако иногда встречается и в рудных полях телетермальных месторождений. Физико-химическая характеристика указанной смены рудных фаций, очевидно, будет являться граничной для сурьмяно-ртутной формации со стороны высоких температур. С этой точки зрения интересны находки ртутного станнина – великита $Cu_2(Hg, Zn)SnS_4$ в рудном поле месторождения Хайдаркан в указанной выше многометальной ассоциации. Распределение цинка и ртути между сосуществующими твердыми растворами великита и станнина, экспериментально определенное нами, позволяет оценить температурные условия их формирования. На рис. 8 показаны экспериментальные кривые и нанесен состав природной ассоциации великит+сфалерит, образец которой был любезно предоставлен нам В.И. Степановым. Температура его образования оценивается примерно в 250–300°С.

ИССЛЕДОВАНИЕ СОВРЕМЕННОЙ СУРЬМЯНО-МЫШЬЯКОВОЙ МИНЕРАЛИЗАЦИИ КАЛЬДЕРЫ УЗОН

Современное ртутно-сурьмяно-мышьяковое рудообразование может охарактеризовать с физико-химической стороны еще один краевой тип рассматриваемой нами формации – травертиновый тип вулканогенных месторождений, наиболее поверхностных и, видимо, самых низкотемпературных образований.

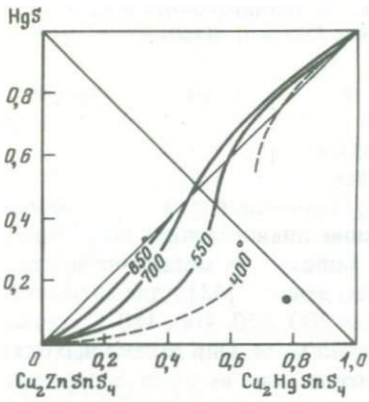


Рис. 8

Рис. 8. Распределение Zn и Hg между сосуществующими твердыми растворами (Zn, Hg)S и Cu_2(Zn, Hg) SnS_4 (точкой обозначен образец из Хайдаркана)

Рис. 9. Изменение потенциометрических параметров растворов в зоне формирования мышьякового оруденения (глубина 0,45 м) во времени на Центральном участке Восточного термального поля кальдеры Узон

E_S – потенциал сульфидного электрода; E_{Pt} – потенциал платинового электрода

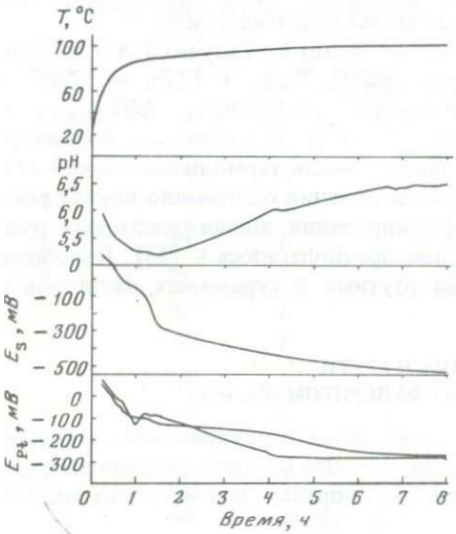


Рис. 9

Рис. 10. Изменение характеристик вод оз. Хлоридное кальдеры Узон с глубиной

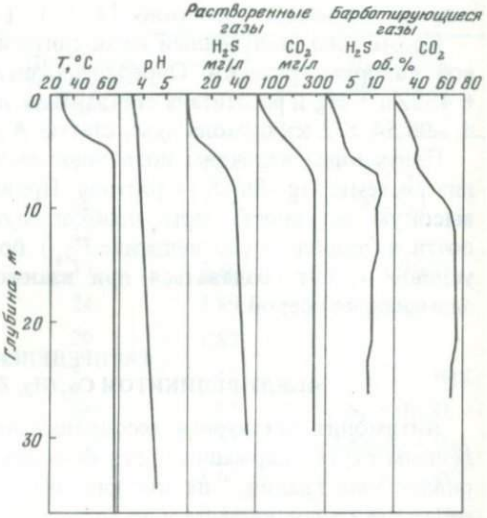


Рис. 10

Изучение этих объектов – единственная возможность получить прямую информацию о реальных процессах и механизме рудообразования, о концентрации металлов, формах их транспорта, факторах отложения и др. Несмотря на кажущуюся простоту изучения действующих природных процессов, получить ответ на множество вопросов оказывается трудно. Прежде всего это связано с тем, что, исследуя процесс, приходится в него вмешиваться. Кроме того, имеются значительные технические трудности, усложняющиеся высокими температурами, нестационарностью ряда процессов. Для изучения таких объектов был создан комплекс аппаратуры для полевых потенциометрических и химико-аналитических исследований. Основу его составляет погружной потенциометрический зонд для дистационных электрохимических измерений в водах и грунтах на глубине до температур 150–180°С. Он укомплектован высокотемпературными электродами для измерений pH, pNA, pCl, Eh, pS^{2-} и др. общим количеством 8–14 в зависимости от модификации. На рис. 9,10 показаны результаты некоторых измерений в пределах зоны рудообразования Центрального участка Восточного термального поля кальдеры Узон.

Формирование зональной антимонит-реальгар-аурипигментовой минерализации происходит недалеко от поверхности (1,5–0,1 м) на площади разгрузки термальных вод и паро-газовых эманаций. Осаждение рудных минералов происходит в области гетеро-

генного состояния флюида с характерным быстрым стационарным увеличением к поверхности содержания растворенных CO_2 и H_2S, видимо, в результате опережающего подъема газов вблизи поверхности.

Условия формирования сульфидов сурьмы и мышьяка следующие:

	T, °C	pH	Eh, мВ	C_{H_2S}, мг/л
Sb_2S_3	95–102	6,0–7,1	(–80) – (–150)	$1{,}7 \cdot 10^{-5} - 6{,}0 \cdot 10^{-4}$
As_4S_4	75–100	5,3–6,2	(–50) – (–100)	$3{,}0 \cdot 10^{-4} - 1{,}0 \cdot 10^{-3}$
As_2S_3	40–75	3,5–5,3	(–50) – (+150)	$3{,}0 \cdot 10^{-4} - 1{,}0 \cdot 10^{-3}$

Транспорт сурьмы определяется реакцией конкурирующего комплексообразования: $2Sb(OH)_3^0 + H_2S = HSb_2S_4^- + H^+ + 6H_2O$. При параметрах образования антимонитового оруденения доминирующей формой в растворе является гидросульфидный комплекс, который при более высоких температурах и pH на глубине должен сменяться гидроксокомплексом. В силу меньшего сродства к сере для мышьяка в широком интервале параметров характерны кислородосодержащие формы переноса ($H_3AsO_3^0$ и $H_2As_3S_3O^0$) [4]. Киноварь и метациннабарит известны в отдельных находках. Основной формой транспорта ртути во всех диапазонах условий в зоне разгрузки руды является $Hg^0_{(р\text{-}р)}$, и лишь в поверхностных условиях в отдельных случаях (при низкой концентрации сероводорода и высоком содержании хлор-иона) заметна роль хлоркомплексов.

Режим серы определяет основные моменты эволюции физико-химических характеристик рудообразования растворов, наблюдаемую вертикальную и латеральную зональность оруденения и распространения различных типов гидротерм.

НЕКОТОРЫЕ ПРОБЛЕМЫ ТРАНСПОРТА СУРЬМЫ, РТУТИ И МЫШЬЯКА В ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЯХ

Одной из характернейших геохимических особенностей ртути, мышьяка и сурьмы является высокая летучесть паров этих элементов и их соединений. На рис. 11 показаны температурные зависимости давления паров металлов и сульфидов – главных рудообразующих минералов рассматриваемых месторождений в сравнении с минералами месторождений полиметаллической группы. Максимальными давлениями паров обладают ртуть, мышьяк и сурьма и их сульфиды. Из рис. 11 следует, что при температурах выше 400°С формирование месторождений мышьяка, сурьмы и ртути практически невозможно из-за высокой подвижности паров их рудообразующих соединений (при содержании металлов в паре 10^{-6} моль/кг при P = 500 атм). Этого нельзя сказать о золоте и серебре, а также о свинце, меди и цинке. Таким образом, при температурах выше 300–400°С первые три элемента не нуждаются в каких-либо особых транспортных условиях и легко могут быть отогнаны в холодные зоны.

Относительная миграционная способность металлов в газовой форме хорошо видна на диаграмме сродства к кислороду и сере, рассчитанной для реакции $Me_{(г)} + 1/2\ O_{2\,(г)} = MeO_{(к)}$ для 227°С (рис. 12). По этому признаку вся группа интересующих нас металлов четко делится на две подгруппы: летучие–ртуть, мышьяк, сурьма и нелетучие – все остальные. Ряд их миграционной способности в газовой форме выглядит следующим образом: ртуть, мышьяк, сурьма, серебро, платина, медь. Следует отметить, что появление плотной водной фазы вплоть до жидкой хотя и уменьшает возможность переноса в газовой форме, но не исключает этот процесс [22].

Таким образом, если высокотемпературный (выше 300°С) транспорт ртути, мышьяка и сурьмы не вызывает сомнения, то для золота, серебра, меди, свинца, цинка и др. требуются дополнительные транспортные условия. При снижении температуры ниже 300°С, т.е. при приближении к температурам реального рудообразования для рассматриваемых месторождений, перенос в "газовой" форме реален только для ртути и, может быть, для мышьяка, но не для сурьмы и остальных элементов. Следует отметить,

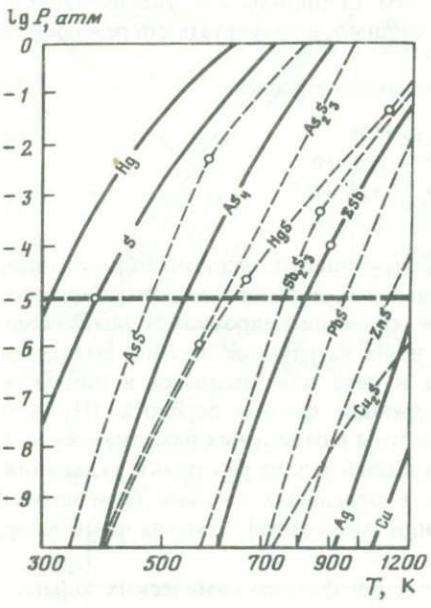


Рис. 11. Давление пара Ag, As, Cu, Hg, Pb, Sb, Zn, их сульфидов и серы

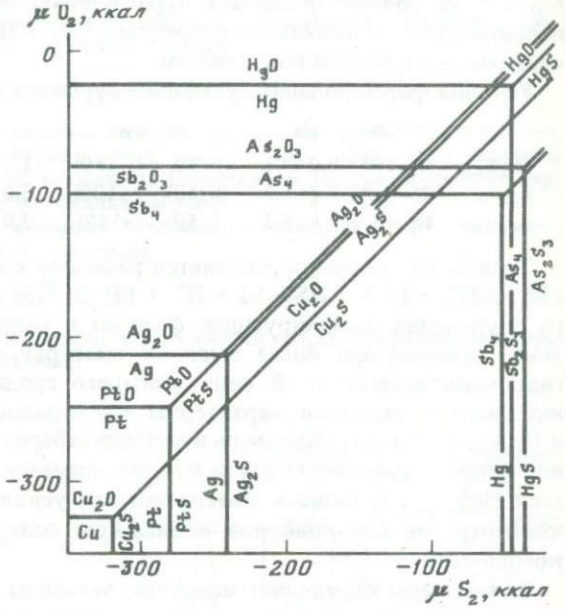


Рис. 12. Равновесия металлов в состоянии идеального газа с окислами и сульфидами при 500 K, $P = 1$ бар, $a_{Me} = 1$

что транспорт и формирование руд, где присутствуют все интересующие нас металлы, возможны лишь при постоянном присутствии серы в системе и некоторых дополнительных условиях, например при существовании жидкой водной фазы и соответствующих комплексных соединений в водном растворе. Данные, полученные на основе анализа парагенезисов гидротермально-измененных пород, состава газово-жидких включений и данных по современным термальным водам, свидетельствуют о том, что растворы имели слабокислый–нейтральный характер. Кислотность растворов в стадию рудоотложения, вероятно, меняется не сильно, так как сингенетично рудным минералам отлагаются серицит, каолинит, диккит. Цеолиты и полевые шпаты, как правило, отсутствуют. Высокое содержание CO_2 в газово-жидких включениях также свидетельствует о слабокислой реакции растворов. Значения pH термальных вод, ассоциирующих с современной ртутно-сурьмяно-мышьяковой минерализацией [20], лежат вблизи нейтральной точки. Следовательно, широко развитые ранее представления о существенно щелочном характере гидротерм данного типа не выглядят обоснованно.

Общая минерализация растворов колеблется от 3–5 г/кг H_2O в современных гидротермах до 15–40 мас.% в некоторых генерациях газово-жидких включений (хлоридных, натриево-кальциевых по составу). Окислительно-восстановительная обстановка меняется достаточно широко: от области стабильности самородной сурьмы до условий формирования алунита. Диапазон содержаний H_2S в газово-жидких включениях составляет в некоторых сурьмяных и золото-сурьмяных месторождениях 10^{-3}–10^{-1} моль/кг H_2O, в современных рудообразующих гидротермах – 10^{-5}–10^{-2} моль/кг H_2O.

Возвращаясь к поведению рассматриваемых элементов, можно отметить, что в плотных водных растворах они образуют две новые группы, различающиеся по устойчивости твердых элементарных фаз, что во многом предопределяет особенности их комплексообразования. С одной стороны – золото, серебро и ртуть, с другой – мышьяк и сурьма. Для первой группы на диаграммах Eh–pH характерно поле элементарного состояния, занимающее область как низких, так и высоких окислительных потенциалов с преобладанием сульфидной и сульфатной форм серы [8]. Для второй группы

поле элементарного состояния мало и расположено в области очень низких значений Eh в поле сульфидной серы. Область сульфатной серы представлена окисными соединениями мышьяка и сурьмы и соответствующими гидроксокомплексами в растворе, преобладающими над другими водными формами в широком диапазоне условий [19, 21]. Сульфидные комплексы сурьмы [9] и мышьяка [14] имеют второстепенное значение. Принадлежащая к первой группе ртуть благодаря высокому давлению паров при обширном поле элементарного состояния находится в растворе главным образом в форме Hg^0, обеспечивающей ей высокую миграционную способность. На второй план для нее отходят сульфидные, хлоридные и гидрокомплексы [23, 32]. Для разных элементов одной рудной формации тип преобладающих комплексов оказывается неодинаковым, с чем может быть связано многообразие ее проявлений и зональность.

Таким образом, для переноса ртути (в элементарной форме), мышьяка и сурьмы (в виде гидроксокомплексов) не требуется особых транспортных условий, кроме наличия воды, причем их высокая миграционная способность сохраняется до весьма низких температур. В отличие от них другие элементы могут мигрировать главным образом в виде сульфидных и хлоридных комплексов. Для их транспорта обязательно присутствие комплексообразующих лигандов (сульфидной серы, хлор-иона) и более высокие температуры.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Балицкий В.С., Озерова Н.А., Комова В.В.* О причинах пространственной и временной разобщенности сульфидов ртути и сурьмы в ртутно-сурьмяных провинциях// Сов. геология. 1978. № 11. С. 60.
2. *Годовиков А.А., Ильяшева Н.А., Федорова Ж.Н.* Некоторые аспекты гидротермального эксперимента с позиций диаграмм состояния// Геология руд. месторождений. 1967. 9, № 3. С. 3–15.
3. *Дьячкова И.Б., Ходаковский И.Л.* Термодинамические равновесия в системах $S-H_2O$, $Se-H_2O$, $Te-H_2O$ в интервале температур 25–300° С и их геохимические интерпретации// Геохимия, 1968. № 11. С. 1358–1375.
4. *Зотов А.В., Волченкова В.А., Котова З.Ю., Миронова Г.Д.* Физико-химические условия современного образования сульфидов мышьяка в кальдере Узон на Камчатке// Современные гидротермы и минералообразование. М.: Наука, 1977. С. 77–103.
5. *Иванов И.П., Покровский В.А., Борисов М.В.* Исследование фазовых диаграмм растворимости на ЭВМ// Докл. АН СССР. 1981. **256**, № 6, С. 1481–1483.
6. *Капустинский А.Ф., Ченцова Л.Г.* Теплота переходов в системах вюртцит–сфалерит и киноварь–метациннабарит// Докл. АН СССР. 1941. **30**, № 3. С. 489–490.
7. *Караханова М.И., Пашинкин А.С., Новоселова А.В.* Определение давления диссоциации твердых сульфидов олова// Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1967. **3**, № 11. С. 1979–1983.
8. *Колонин Г.Р., Птицын А.Б.* Термодинамический анализ условий гидротермального рудообразования. Новосибирск: Наука, 1974. 102 с.
9. *Колпакова Н.Н.* Экспериментальные и полевые исследования ионных равновесий в системе $Sb_2S_3-H_2O-H_2S$ // Геохимия, 1982. № 1. С. 47–55.
10. *Конюшок А.А., Некрасов И.Я., Сорокин В.И.* Фазовые соотношения в системе $Au-Sb-S-Cl-H_2O$ при 298–473° К// Минерал. журн. 1980. **2**, № 4. С. 12.
11. *Кузнецов В.А., Ефимова Е.П., Колонин Г.Р.* Об устойчивости киновари в высокотемпературных растворах// Геохимия. 1973. № 5. С. 653–663.
12. *Кулаков М.П.* Исследование взаимной растворимости в системе HgS–CdS //Журн. неорган. химии. 1976. **21**, № 2. С. 513–517.
13. *Миколайчук А.Г., Дутчак Я.И.* Новая модификация сульфида ртути // Минерал. сб. Львов. ун-та. 1965. № 19, вып. 4. С. 368–372.
14. *Миронова Г.Д., Зотов А.В.* Экспериментальные исследования устойчивости сульфидных комплексов мышьяка (III) при 90° С методом растворимости// Геохимия. 1980. № 3. С. 397–407.
15. *Наумов Г.Б., Рыженко Б.Н., Ходаковский И.Л.* Справочник термодинамических величин. М.: Атомиздат, 1971. 240 с.
16. *Овчинников Л.Н., Козлов Е.Д., Масалович А.М.* Растворимость антимонита и киновари в воде при температурах 140–500° С // Докл. АН СССР. 1980. **255**, № 1. С. 191–194.
17. *Озерова Н.А., Балицкий В.С., Комова В.В., Цепин А.И.* Гидротермальная кристаллизация и типоморфные особенности сульфидов ртути и сурьмы (по экспериментальным данным) // Неоднородность минералов и рост кристаллов. М.: Наука, 1980. С. 227–247.
18. *Покровский В.А., Сорокин В.И.* Фазовая диаграмма растворимости системы $Hg-Sb-S-H_2O$// Геохимия. 1983. № 6. С. 809–824.

19. *Попова М.Я., Ходаковский И.Л., Озерова Н.А.* Экспериментальное определение термодинамических свойств гидроксо- и гидроксофторидных комплексов сурьмы при температуре до 200° С// Геохимия. 1975. № 6. С. 835–843.
20. *Протодьяконова З.М., Тимофеева Т.С., Федорчук Ф.П.* О некоторых модификациях сульфида ртути в сурьмяно-ртутных месторождениях Средней Азии // Зап. Всесоюз. минерал. о-ва. 1971. Вып. 6, ч. 100. С. 731–738.
21. *Сергеева Э.Н., Наумова В.Б., Ходаковский И.Л.* Условия образования сульфидов мышьяка в гидротермальных месторождениях// Геохимия гидротермального рудообразования. М.: Наука, 1971. С. 210–222.
22. *Сорокин В.И., Груздев В.С.* Растворимость ртути в воде в интервале температур 300–500° С и давлений 500–1000 атм и проблема переноса некоторых металлов в гидротермальных условиях // Эксперимент в минералогии и петрографии. М.: Наука. 1975. С. 199–203.
23. *Сорокин В.И., Алехин Ю.В., Дадзе Т.П.* Растворимость ртути в системах $Hg–H_2O$, $Hg–S–(Cl)–H_2O$ и формы ее существования в сульфидообразующих термальных водах Камчатки и о-ва Кунашир// Очерки физико-химической петрологии. М.: Наука, 1978. Вып. 8. С. 133–149.
24. *Сорокин В.И., Бокша С.С., Ушаковская Т.В.* Фазовая *T–P* диаграмма HgS // Геохимия. 1984. № 1. С. 132–136.
25. Справочник физических констант горных пород. М.: Мир, 1969. 543 с.
26. *Столярова Т.А., Колпакова Н.Н.* Энтальпия образования антимонита Sb_2S_3 // Докл. АН СССР. 1978. **243**, № 6. С. 1550–1552.
27. *Таусон В.Л., Абрамович М.Г.* Исследование системы ZnS–HaS гидротермальным методом// Геохимия. 1980. № 6. С. 808–820.
28. Термические константы веществ: Справочник. М.: ВИНИТИ, 1972. Вып. 6, ч. 1. 369 с.
29. *Тонков Е.Ю., Сорокин В.И.* Переход киноварь–метациннабарит при высоких давлениях// Зап. Всесоюз. минерал. о-ва. 1975. Вып. 2, ч. 104. С. 236–237.
30. *Федорчук В.П.* Промышленные типы ртутных месторождений// Сов. геология. 1974. 8, с. 3–27.
31. *Ходаковский И.Л., Попова М.Я., Озерова Н.А.* О роли сульфидных комплексов в переносе ртути гидротермальными растворами// Геохимия. 1975. № 3. С. 360–370.
32. *Ходаковский И.Л., Попова М.Я., Озерова Н.А.* О формах переноса ртути в гидротермальных растворах// Геохимия процессов миграции рудных элементов. М.: Наука, 1977. С. 86–118.
33. *Чичагов А.В., Суриков В.В., Иванова Л.И.* Уточнение элементарной ячейки и индексов дифракционных рефлексов минералов на основе рентгенометрических данных о поликристалличности// Геохимия. 1979. № 8. С. 1150–1158.
34. *Шваров Ю.В.* Расчет равновесного состава в многокомпонентной гетерогенной системе // Докл. АН СССР. 1976. **229**, № 5. С. 1224–1226.
35. *Craig J.R.* Livingstonite, $HgSb_4S_8$: synthesis and stability // Amer. Miner. 1970. **55**. P. 919–924.
36. *Curtis J.L.* Effect of a phase transformation on the vapor phase growth of single crystal HgS // J. Appl. Phys. 1962. **33**, N 8. P. 2461–2463.
37. *Dickson F.W.* Solubility of cinnabar in Na_2S solutions at 50–250°C and 1–1800 bars with geologic applications // Econ. Geol. 1964. **59**. P. 625–635.
38. *Dickson F.W., Tunnel G.* The stability relations of cinnabar and metacinnabar // Amer. Miner. 1959. **44**, N 5/6. P. 471–487.
39. *Ellis A.D., Giggenbash W.* Hydrogen sulphide ionization and sulfur hydrolysis in high temperature solution // Geochim. et cosmochim. acta. 1971. **35**. P. 247–260.
40. *Learned R.E.* The solubility of quartz, quartz–cinnabar and cinnabar–stibnite in sodium sulfide solutions and their implications for ore genesis: Doct. Diss. Univ. Cal. Reverside, 1966. 161 p.
41. *Learned R.E., Tunnell G., Dickson F.W.* Equilibria of cinnabar, stibnite and saturated solutions in system $HgS–Sb_2S_3–Na_2S–H_2O$ from 150 to 250°C at 100 bars, with implications concerning ore genesis // J. Res. US. Geol. Surv. 1974. **2**. P. 457–466.
42. *MacAllister I.F., Ortis D.H.* Quicksilver-antimony deposits of Huitzuco, Guerrero, Mexico // U.S. Geol. Surv. Bull. 1945. N 946. P. 71–76.
43. *Mills K.C.* Thermodynamic data for inorganic sulphides, selenides and tellurides. Butterworths; L. 1974. 845 p.
44. *Munier Z.A., Kashkooli J.Y.* Studies on the sublimation of IIBVIB compounds. V: the relation thermal stability and heat of transformation of black mercury sulphide (metacinnabar) // High Temp. Sci. 1973. **5**, N 1. P. 85–97.
45. *Niizeki N., Buerger M.J.* The cristal structure of livingstonite $HgSb_4S_8$ // Ztschr. Kristallogr. 1957. **109**. S. 129–157.
46. *Petersen U.* Application of saturation (solubility) diagrams to problems in ore deposits // Econ. Geol. 1960. **60**. P. 953–993.
47. *Potter R.W., Barnes H.L.* Phase relations in the binary Hg–S // Amer. Miner. 1978. **63**. P. 1143–1152.
48. *Schnzeberg E.P.* Sulfur fugacity measurements with the electrochemical. cell $AgAgIAg_{2+x}S, f_{S_2}$ // Econ. Geol. 1973. **68**, N 4. P. 507–517.
49. *Tunell G., Learned R.E., Lawrence E.F.* On the origin of the Livingstonite deposits at Huitzuco, Guerrero, Mexico // Miner. deposita. 1976. **11**, N 1. P. 71–82.

УДК 539.266.532.74

Ю.Е. Горбатый

ГИДРОТЕРМАЛЬНЫЙ ФЛЮИД. ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ И ДАВЛЕНИЯ НА СТРУКТУРУ ВОДЫ

В связи с задачей изучения равновесных свойств и динамики гидротермального флюида, играющего важнейшую роль в геологических процессах, исследования свойств и структуры воды при высоких температурах и давлениях приобретают особое значение. В то же время эта проблема является одной из наиболее трудных, поскольку, несмотря на огромное количество экспериментальных и теоретических работ, до сих пор не достигнуто понимание структуры воды даже в ее обычном состоянии. В сущности, все, что мы действительно знаем о структуре воды, можно изложить в двух фразах.

1. Аномальные свойства и структура воды, резко отличающие ее от простых жидкостей, определяются тем фактом, что между молекулами воды существуют водородные связи.

2. Следствием этого является необычный характер ближнего упорядочения в жидкой воде, в котором существенную роль играют элементы тетраэдрической упаковки.

Причина сложившейся ситуации заключается в том, что по-прежнему ощущается недостаток точных экспериментальных данных, полученных при высоких температурах и давлениях. Сейчас ясно, что в том ограниченном интервале температур, в котором можно осуществить эксперимент при атмосферном давлении, структурные изменения в жидкой воде недостаточно выразительны для того, чтобы их можно было бы уверенно интерпретировать. При высоких же давлениях жидкое состояние воды можно сохранить вплоть до критической температуры $T_{кр}$, а выше $T_{кр}$ при давлениях, значительно превышающих критическое, можно исследовать существенно жидкоподобную надкритическую фазу воды. Некоторые успехи в этом направлении были достигнуты в исследованиях воды методами колебательной спектроскопии [1, 3, 11]. Однако наиболее существенный вклад в решение проблемы должны внести дифракционные эксперименты, которые дают прямую информацию о взаимной корреляции молекул в жидкости. К сожалению, можно назвать немного работ, имеющих непосредственное отношение к такого рода экспериментам. Прежде всего это ставшая классической работа А.Х. Нартена, М.Д. Денфорда и Х.А. Леви [15] по рассеянию рентгеновских лучей в жидкой воде вплоть до температуры 200°С при максимальном давлении 16 бар. Более высокое давление (850 бар) при нормальной температуре было достигнуто в работе Г.В. Нилсона и др. [16], исследовавших структуру воды нейтронодифракционным методом. А.И. Ву и др. [19] расширили диапазон экспериментальных условий нейтронодифракционных экспериментов до 16 кбар при 85°С. Наконец, в 1983 г. была опубликована работа Г.А. Габалы и Г.В. Нилсона [12] с результатами рентгеноструктурных исследований легкой и тяжелой воды при комнатной температуре и давлениях до 6 кбар.

Однако перечисленные работы немного прибавили к пониманию строения воды. В отношении нейтронографических исследований это, скорее всего, связано с тем, что интерпретация данных нейтронной дифракции является сложной задачей. Парная корреляционная функция, полученная из этих данных, представляет собой сумму всех возможных межатомных корреляций, в которую наиболее важная О—О корреляционная функция входит с наименьшим весом, и чтобы получить точную О—О функцию, следует преодолеть весьма серьезные трудности. Поэтому нельзя считать достоверными, например, данные А.И. Ву и др. [19] о том, что локальная плотность, или, другими словами, расстояние между ближайшими молекулами, в жидкой воде изменяется очень слабо или вообще не изменяется вплоть до давлений 16 кбар. На самом деле, как будет показано дальше, расстояние между ближайшими молекулами является сильной функцией давления.

Рентгенодифракционные данные Г.А. Габалы и Г.В. Нилсона [12], выполненные с использованием традиционного метода угловой развертки дифракционной картины, сильно осложнены тем, что рассеяние от ячейки вносит слишком большой вклад в измеряемую функцию интенсивности рассеяния, и поэтому точность полученных ими структурных функций кажется недостаточной.

Экспериментальные данные А.Х. Нартена и др. [15], полученные при нагревании воды вдоль кривой равновесия жидкость–пар вплоть до температуры 200° С, до сих пор считались самыми точными. Однако даже такие относительно высокие параметры оказались недостаточными для того, чтобы обнаружить качественные изменения структуры жидкой воды, хотя при некоторых температурах должен стать заметным переход структуры воды к структуре простой жидкости. Понятно, что интервал температур, в котором можно было бы наблюдать такой переход, представляет наибольший интерес для понимания структурных особенностей жидкой воды. Пожалуй, именно это обстоятельство послужило побудительной причиной для постановки описываемых ниже экспериментов, хотя, конечно, исследования состояния воды при высоких температурах и давлениях, т.е. состояния, обычного для важнейших геологических процессов, имеют самостоятельное значение.

Далее будут рассмотрены структурные и парные корреляционные функции жидкой и надкритической воды, полученные при постоянном давлении 1 кбар в температурном интервале 25–500° С [4,6–8,13], и эти же функции при давлениях до 2 кбар при нормальной температуре [9,14]. Эти данные было бы очень трудно получить классическим методом рентгеноструктурного анализа, при котором дифракционная картина образуется в результате сканирования по углу дифракции. В этом случае требуется устройство окон с большой угловой аппертурой в ячейке высокого давления, что очень непросто осуществить, поскольку единственным доступным материалом для рентгеновских окон является бериллий, механические свойства которого при высоких температурах становятся неудовлетворительными. В этой работе (впервые в исследованиях жидкости при высоких давлениях) был применен метод энергодисперсионной дифрактометрии (ЭДД). Этот относительно новый метод[1] еще недостаточно хорошо известен, поэтому в дальнейшем изложении значительное внимание будет уделено методическим вопросам.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методика измерений

Примененный в этой работе энергодисперсионный метод рентгеноструктурного анализа отличается от классического тем, что вместо развертки дифракционной картины по углу рассеяния Θ с использованием монохроматического излучения применяется измерение спектрального состава рассеянного излучения в широком диапазоне энергий при постоянном угле рассеяния. Главным преимуществом метода применительно к исследованиям при высоких температурах и давлениях является возможность использовать в ячейке высокого давления узкие щели вместо окон с большой угловой аппертурой. Общая схема установки приведена на рис. 1.

Источником излучения служит рентгеновская трубка БСВ-24 с линейчатым фокусом 0,1 × 10 мм, которая питается током от высоковольтного генератора ВИП-2-50-60, несколько модифицированного таким образом, чтобы он мог надежно работать при напряжении 55 кВ. В этом случае можно получать достаточную интенсивность вблизи верхнего предела используемого диапазона энергий (около 48 кВ). Спектральный состав рассеянного излучения измеряется с помощью германиевого детектора ORTEC mod. 10119 с энергетическим разрешением 190 эВ. Спектрометрический тракт включает

[1] Когда были начаты эти эксперименты, появилась первая работа [17] по структуре жидкой ртути при обычных температурах и давлениях, выполненная методом ЭДД.

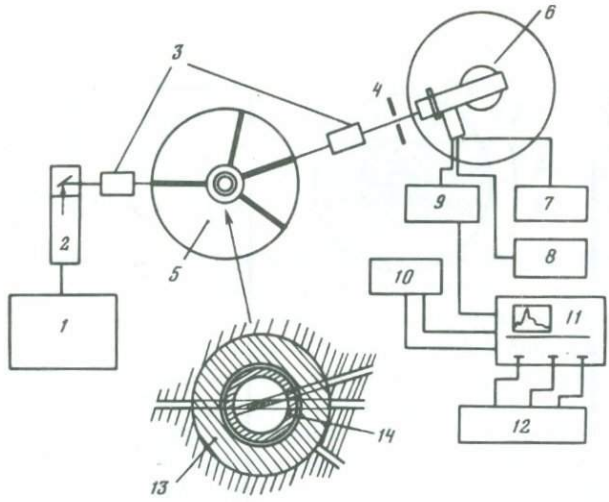


Рис. 1. Схема установки для энергодисперсионной дифрактометрии жидкостей и плотных газов
1 – источник высокого напряжения; *2* – рентгеновская трубка; *3* – щели Соллера; *4* – выходная щель; *5* – ячейка для работы при высоких температурах и давлениях; *6* – германиевый детектор; *7* – блок питания детектора; *8* – ртутный генератор импульсов; *10* – стабилизатор пиков; *11* – многоканальный анализатор; *12* – устройства ввода–вывода; *13* – бериллий; *14* – стеклоуглерод

также спектроскопический усилитель ORTEC mod. 472A, многоканальный анализатор NTA 1024, цифровой стабилизатор пиков, ртутный генератор импульсов, миникомпьютер и устройства ввода–вывода. Принцип измерения основан на том, что амплитуда выходных импульсов полупроводникового детектора пропорциональна энергии, или, что то же самое, длине волны излучения, падающего на входное окно детектора. Эти импульсы обрабатываются многоканальным анализатором так, что каждый канал соответствует определенной энергии излучения и число импульсов, накопленных в канале, отвечает интенсивности рассеяния при этой энергии. Таким образом, имеется возможность накапливать сразу весь энергетический спектр, отвечающий дифракционной картине.

Кроме отмеченного выше, метод ЭДД обладает и другими преимуществами, важными для получения надежных и точных результатов.

1. Дифрактометрическое устройство не имеет движущихся частей. Поэтому точность s-шкалы ($s = 4\pi \sin\Theta/\lambda \sim 1{,}0139\, E \sin\Theta$, где s – переменная рассеяния, λ – длина волны излучения, Θ – угол рассеяния, E – энергия излучения) зависит только от стабильности усиления и линейности регистрирующей схемы, которые обычно достаточно велики. В нашей установке, например, нелинейность спектроскопического тракта была не хуже, чем 0,1%.

Одновременное накопление всех данных по рассеянию позволяет получить хорошую статистическую точность при гораздо меньшем времени накопления. Кроме того, при этом уменьшается влияние электрической нестабильности, например тока рентгеновской трубки.

3. Некоторые поправки, зависящие от геометрии рассеяния, легче учесть в связи с постоянством конфигурации рассеивающего объема.

Рентгеновская ячейка высокого давления

Устройство высокотемпературной рентгеновской ячейки высокого давления, предназначенной специально для экспериментов с использованием метода ЭДД [5,14], схематически показано на рис. 2. Максимальные параметры, достигнутые при применении этой ячейки, составили 1300 бар при температуре 600°С и 2500 бар при комнат-

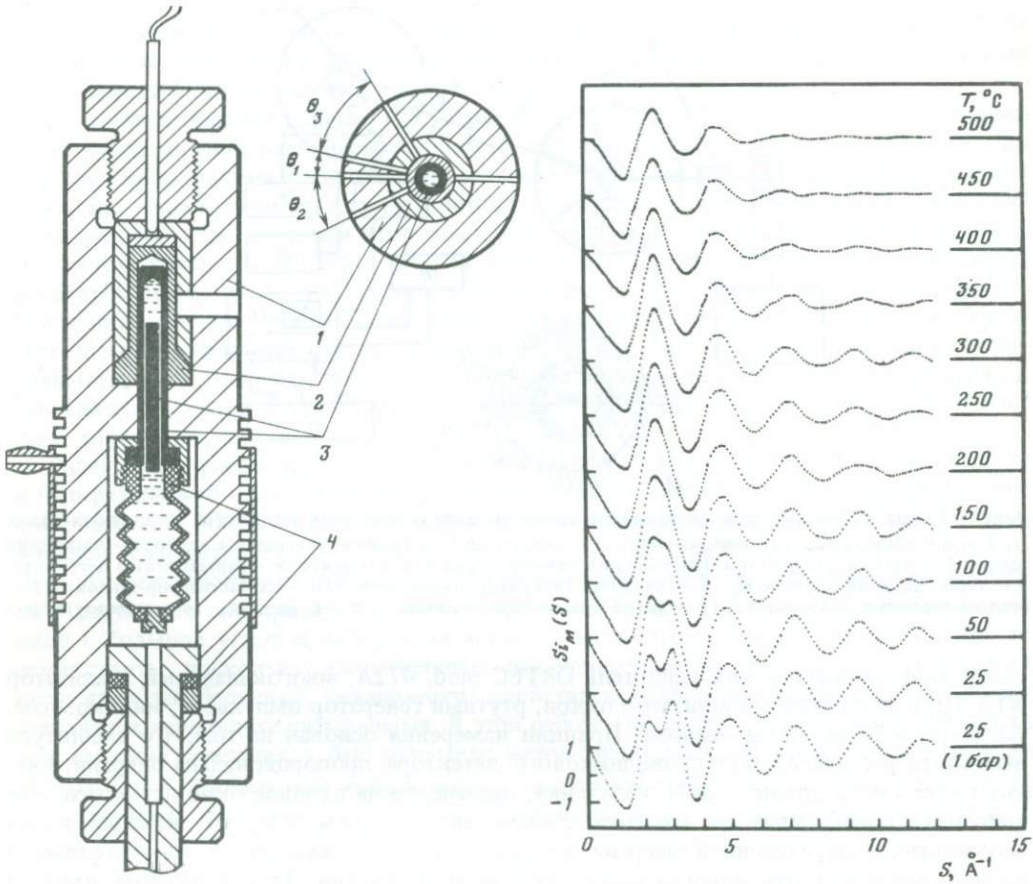


Рис. 2. Принципиальная схема высокотемпературной ячейки высокого давления, предназначенной для исследований структуры жидкостей и плотных газов методом ЭДД

1 — жаропрочный сплав; *2* — бериллий; *3* — стеклоуглерод; *4* — тефлон; углы: $\theta_1 = 5{,}57°$, $\theta_2 = 14{,}00°$, $\theta_3 = 39{,}23°$

Рис. 3. Молекулярные структурные функции воды при нагревании ее до 500° С при постоянном давлении 1 кбар. Для сравнения показана функция, полученная при нормальном давлении

ной температуре. Несмотря на низкую механическую прочность бериллия, самоуплотняющийся бериллиевый вкладыш, поддерживаемый внешним цилиндром, выдерживает столь высокие температуры и давления, не разрушаясь и не выдавливаясь в слишком узкие для этого отверстия. Эти отверстия служат также коллиматорами для падающего и рассеянного излучения. Система отверстий обеспечивает измерение интенсивности рассеяния при трех угловых положениях (5,57, 14,00 и 39,23°), что соответствует диапазону s до 30 $Å^{-1}$. Впрочем, в этой работе мы использовали только первые два угла. Это связано с тем, что в случае H_2O интенсивность комптоновского рассеяния в дальней области обратного пространства во много раз превышает интенсивность когерентного рассеяния и выделить ее с достаточной точностью чрезвычайно трудно.

Чтобы предохранить бериллий от воздействия высококоррозионного водного флюида, последний заключен во внутренний сосуд, который состоит из длинной стеклоуглеродной ампулы (внутренний диаметр 3 мм), вакуумно-плотно соединенной с тефлоновым сильфоном. Чтобы уменьшить ненужный объем и конвекцию флюида, внутрь ампулы вставлен стеклоуглеродный стержень. В качестве передающей давление среды используется высокотемпературная полиэтилсилоксановая жидкость или аргон.

Система высокого давления построена по экзоклавному принципу, т.е. давление в установке создается внешним источником (гидравлический микропресс или газовый компрессор), соединенным с ячейкой стальной капиллярной трубкой высокого давления. Температура в ячейке измеряется с точностью ± 1°С и давление – ± 10 бар.

Ячейка с нагревателем устанавливается на юстировочном столе с поворотным кронштейном, на котором крепится рентгеновская трубка, сама ячейка также может поворачиваться вокруг своей оси, а детектор с массивным дьюаром устанавливается неподвижно.

В описываемом эксперименте применена методика съемки на прохождение с расположением образца, детектора и фокуса трубки в горизонтальной плоскости.

Фокус рентгеновской трубки, коллимационные отверстия в корпусе ячейки и дополнительная щель перед окном детектора образуют коллимационную систему, ограничивающую горизонтальную расходимость. Вертикальная расходимость, определяемая наличием щелей Соллера в падающем и выходящем пучках, постоянна и составляет 1,3°. Следует отметить, что правильный выбор размеров коллимационных отверстий в ячейке важен не только с точки зрения оптимального соотношения пространственного разрешения и величины измеряемого сигнала. Горизонтальное сечение рассеивающего объема представляет собой параллелограмм, и очень важно правильно выбрать ширину коллимационных отверстий, чтобы вершины параллелограмма не касались стенок контейнера. В этом случае рассеяние рентгеновских лучей в ячейке не вносит вклада в измеряемую функцию интенсивности, и это облегчает получение структурных функций жидкости и увеличивает точность результатов. Ширина отверстий в нашем случае была 0,1 и 0,3 мм, высота 7 мм и глубина 16,5 мм.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Структурные функции

Процедуры, используемые при расчете функций структурно-чувствительной составляющей интенсивности когерентного рассеяния (структурных функций), довольно сложны. Подробное описание их имеется в нашей работе [6]. Отметим только, что после того, как вычислены функции интенсивности когерентного рассеяния $I_{\text{ког}}(s)$, должен быть сделан выбор между двумя возможностями дальнейшей обработки экспериментальных данных. Можно попытаться вычислить атомные структурные функции и в дальнейшем атомные парные корреляционные функции, что кажется очень привлекательным, поскольку атомные функции могут дать информацию о ближайших О–Н взаимодействиях, как меж-, так и внутримолекулярных. К сожалению, по многим причинам очень трудно получить точные результаты именно в той области расстояний, где должны проявляться О–Н корреляции, свободные от наложений других взаимодействий. Ошибочные низкочастотные отклонения от истинной структурной функции и ошибки обрыва интеграла Фурье вызывают появление ложных деталей ФРР. Что еще хуже, нельзя использовать некоторые процедуры, применяемые для уменьшения влияния этих ошибок, не рискуя потерять и полезную информацию.

Однако если вычисляются молекулярные функции, ситуация облегчается, поскольку в этом случае применимы хорошо развитые методы удаления очевидных ошибок из s и r корреляционных фукций. Именно поэтому для исследования были выбраны молекулярные функции.

Структурные функции воды, полученные при постоянном давлении 1 кбар в температурном диапазоне 25–500°С, представлены на рис. 3. Характерной особенностью структурных функций жидкой воды является сложная дублетная форма главного максимума. Такая особенность свойственна многим жидкостям, если упаковка молекул не является компактной.

При повышении температуры наиболее выразительные изменения в форме структурных функций наблюдаются именно в области главного максимума [4, 6]. Постепенное

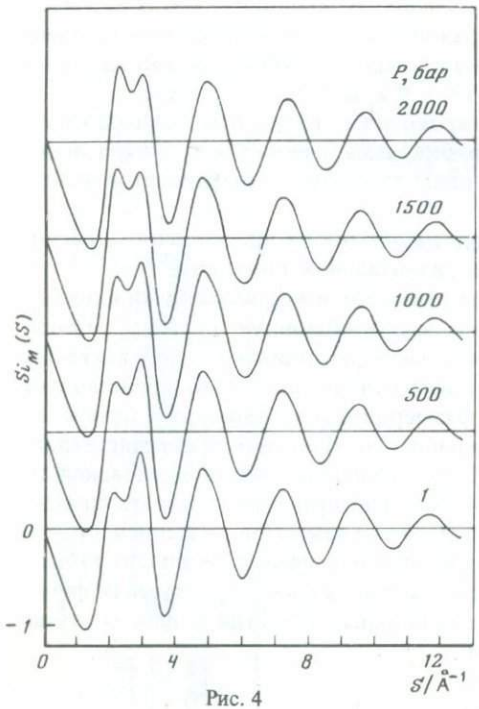


Рис. 4

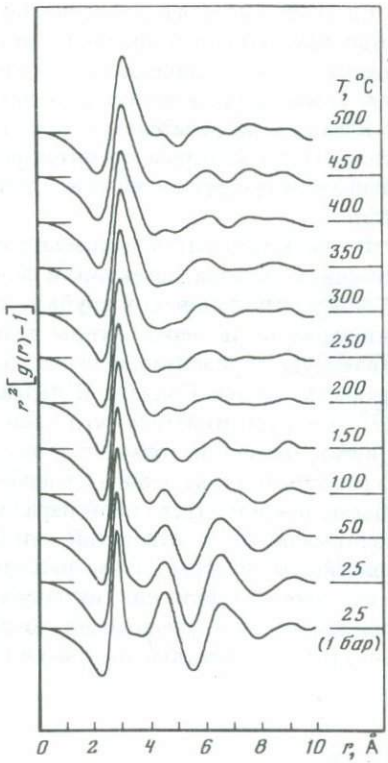


Рис. 5

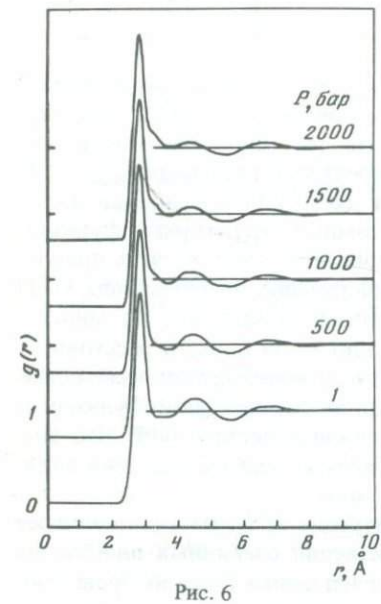


Рис. 6

Рис. 4. Изменение структурной функции жидкой воды при 20° С и повышении давления до 2 кбар

Рис. 5. Функции $r^2[g_m(r) - 1]$ при постоянном давлении 1 кбар в температурном интервале 25–500° С. Нижняя функция получена при нормальном давлении

Рис. 6. Изменение молекулярной парной корреляционной функции при повышении давления

уменьшение побочного максимума на первом пике структурной функции можно рассматривать как свидетельство постепенного изменения типа ближнего упорядочения в жидкой воде. При 300° С признаки расщепления главного максимума исчезают, и можно думать, что при более высоких температурах упаковка молекул в воде все более приближается к таковой для нормальных жидкостей.

Структурные функции являются корреляционными функциями, описывающими корреляцию молекул в обратном пространстве. Поэтому уменьшение амплитуды осцил-

ляций свидетельствует об ослаблении корреляции между молекулами в воде по мере увеличения температуры.

Рис. 4 показывает изменение вида структурных функций жидкой воды по мере повышения давления при комнатной температуре. Наиболее явственные изменения наблюдаются в районе главного максимума. Можно видеть, что с увеличением давления происходит перераспределение интенсивности компонентов главного максимума и интенсивность левого побочного максимума уменьшается. Таким образом, изменение структурных функций вследствие увеличения давления имеет в общих чертах такой же характер, как и при повышении температуры. Этот результат приводит нас к необычному выводу. Можно предположить, что давление изменяет характер ближнего упорядочения в жидкой воде в том же направлении, что и повышение температуры. В справедливости этого заключения можно будет убедиться при рассмотрении функций радиального распределения.

С другой стороны, эффекты влияния температуры и давления должны иметь различную природу. Хорошо известно, например, что давление и температура влияют на силу водородной связи противоположным образом. Кроме того, при изотермическом увеличении давления межмолекулярные расстояния должны уменьшаться, тогда как при изобарическом нагревании они увеличиваются. Эффект уменьшения межмолекулярных расстояний под действием давления выражается в увеличении периода осцилляций структурных функций, представленных на рис. 4.

Молекулярные парные корреляционные функции

Парные корреляционные функции, описывающие корреляцию молекул в реальном пространстве, позволяют более наглядно представить себе, каким образом температура и давление изменяют ближний порядок в структуре жидкой воды. Однако для уверенной интерпретации очень важно получить корреляционные функции, которые не были бы искажены ошибками вычислений. Главный источник этих ошибок – терминационный эффект. К сожалению, ложные пики, возникающие при неизбежно конечной величине обрыва интеграла Фурье, были причиной многих недоразумений. Достаточно вспомнить дискуссию относительно пика при 3,5–3,6 Å, который многие авторы считали отражающим некую реальную особенность структуры воды. Некоторые модели структуры воды были построены на основе такого предположения, другие же модели, которые не могли объяснить этот пик, были поставлены под сомнение [10].

Как будет показано дальше, избыток молекулярной плотности в этой области ФРР действительно существует, но он проявляется только после удаления из ФРР ложных деталей, одной из которых и является обрывной пик при 3,5 Å. При вычислении парных корреляционных функций и ФРР в этой работе использовалась специальная процедура, основанная на экстраполяции структурной функции к бесконечности. Эта процедура, подробно описанная в [14], дает возможность не только устранить ложные детали, являющиеся результатом конечных пределов интегрирования, но и получить радиус первого пика корреляционной функции, отвечающий расстоянию между ближайшими молекулами, а также вычислить ширину распределения расстояний и количество взаимодействующих пар. На рис. 5 представлены функции $r\ [g_m(r) - 1]$, полученные при изобарическом нагреве до 500° С. Здесь $g_m(r)$ – молекулярная парная корреляционная функция. Следует прежде всего обратить внимание на резкое уменьшение корреляции в области второго пика $g_m(r)$. Этот пик является главным признаком существования тетраэдрических конфигураций в жидкой воде, он исчезает при температуре 350° С. Таким образом, можно было бы думать, что выше 350° С элементы тетраэдрического упорядочения в структуре воды уже не могут существовать. Однако именно выше этой температуры пик появляется снова и как будто бы проявляет тенденцию к дальнейшему росту.

Этот удивительный результат, вероятнее всего, отражает усиливающийся рост флюктуаций плотности и энтропии по мере приближения температуры к максимумам сжи-

маемости и теплоемкости. Можно предположить, что в результате увеличения амплитуды флюктуаций неоднородность плотности и конфигурационные различия усиливаются настолько, что вновь становится возможным случайное возникновение элементов упорядочения, свойственных низким температурам. Общая же тенденция, конечно, заключается в ослаблении тетраэдрического упорядочения при увеличении температуры.

Далее можно заметить, что параллельно с уменьшением амплитуды второго пика $g_m(\acute{r})$ имеет место существенное изменение формы первого максимума. Избыток корреляции около 3,2–3,3 Å при увеличении температуры возрастает и превращается в явственное плечо на правом склоне первого пика. При самых высоких температурах плечо становится менее заметным вследствие сильного уширения первого пика, но пик все равно остается сильно асимметричным.

Эта особенность позволяет высказать предположение, что распределение межмолекулярных расстояний в пределах первой координационной сферы не является однородным и должно быть представлено по крайней мере двумя функциями распределения.

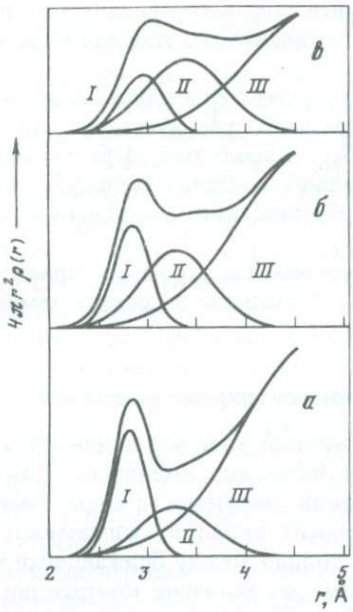
Парные корреляционные функции $g_m(r)$, полученные при комнатной температуре в диапазоне давлений 1–2000 бар, изображены на рис. 6.

Даже при беглом знакомстве с этими данными заметно, что влияние давления на структуру воды весьма существенно и, что особенно важно, наблюдаемые изменения подтверждают ранее выдвинутое предположение о том, что давление и температура изменяют характер ближнего упорядочения в жидкой воде сходным образом. Можно заметить уменьшение корреляции при 4,5 Å и соответственное уменьшение молекулярной плотности в функциях радиального распределения. Это свидетельствует об ослаблении степени тетраэдрического упорядочения в структуре воды под действием давления.

Так же как и в температурной серии опытов, возрастает корреляция при ~3,25 Å, и плечо первого пика проявляется еще более явственно, поскольку давление в отличие от температуры не приводит к уширению первого пика. Этот факт свидетельствует о том, что распределение межмолекулярных расстояний в первой координационной сфере является дискретным.

Анализ строения первой координационной сферы

Хорошо известно, что результат определения координационного числа сильно зависит от применяемого метода. В случае воды ситуация еще более осложняется тем, что распределение молекулярной плотности в пределах первой координационной сферы неоднородно. Кажется более правильным представить первое координационное число в виде суммы двух вкладов, которые можно определить с помощью аппроксимационной процедуры, основанной на методе наименьших квадратов. Для этого функцию радиального распределения молекулярной плотности [точнее, функцию $4\pi r\rho_0 g_m(r)$] в области 2–4,5 Å следует представить в виде суммы трех гауссианов, два из которых аппроксимируют первый пик и плечо, а третий – представляет некий фон, вносимый второй и последующими координационными сферами. Рис. 7 демонстрирует некоторые примеры аппроксимации. Очевидно, что молекулы со средним расстоянием около 2,8 Å, описываемые первым гауссианом, могут участвовать в довольно прочных водородных связях, и только эти молекулы могут образовывать тетраэдр с длиной ребра около 4,5 Å. Распределение вторых ближайших соседних молекул аппроксимируется вторым гауссианом. Эти молекулы со средним расстоянием ~3,3 Å определенно не могут участвовать в построении тетраэдрических конфигураций, соответствующих второму пику $g_m(r)$ при ~4,5 Å. Сумма площадей под первым и вторым гауссианами, очевидно, и должна составлять первое координационное число. На рис. 8 показана зависимость координационного числа от температуры и вкладов в него от двух структурно различных типов ближайших молекул. В нормальных условиях координационное число жидкой воды равно 4,4–4,6, и эта величина находится в хорошем согласии с данными других авторов. Однако важно отметить, что вклад молекул, способных образовывать тетраэдрические конфигурации, в координационное число составляет



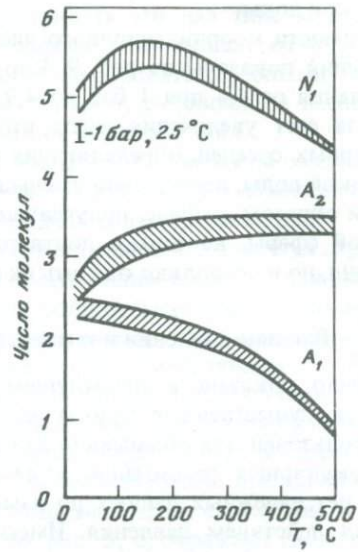
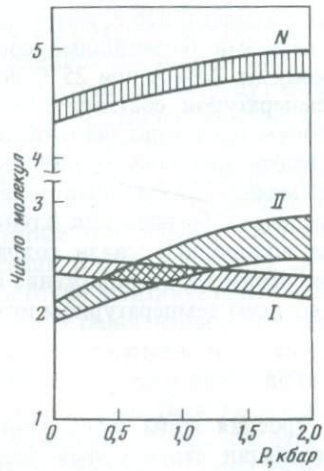


Рис. 7. Примеры аппроксимационной процедуры
а – 25° С, 1 бар; *б* – 100° С, 1000 бар; *в* – 350° С, 1000 бар; *I* – *III* – гауссовы функции

Рис. 8. Температурная зависимость первого координационного числа N_1 и вкладов в него от ближайших соседних молекул со средним расстоянием 2,84 Å (A_I) и молекул со средним расстоянием 3,3 Å (A_2)



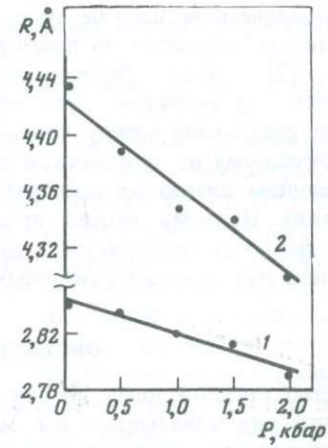


Рис. 9. Зависимость координационного числа *N* жидкой воды и вкладов в него двух структурно различных типов ближайших молекул от давления
I – ближайшие молекулы со средним расстоянием 2,83 Å; *II* – ближайшие молекулы, расположенные на расстоянии 3,2 Å

Рис. 10. Средние расстояния между молекулами в первой (*1*) и второй (*2*) координационных сферах жидкой воды в зависимости от давления

немногим больше половины. Это заставляет сомневаться в справедливости общепринятого представления о превалирующей роли тетраэдрического упорядочения в структуре жидкой воды.

Зависимости координационного числа и количеств двух типов ближайших молекул от давления показаны на рис. 9. Координационное число увеличивается при повышении давления от 4,4 при 1 бар до 4,9 при 2000 бар. Однако этот эффект имеет место только за счет увеличения числа вторых ближайших соседних молекул, тогда как число первых соседей, определяющих степень тетраэдрического упорядочения в структуре жидкой воды, непрерывно уменьшается [14].

Таким образом, данные, полученные в результате анализа строения первой координационной сферы, не только подтверждают идею о сходстве эффектов температуры и давления, но и позволяют оценить их количественно.

Влияние давления и температуры на межмолекулярные расстояния

Как было показано в предыдущем разделе в жидкой воде под влиянием давления происходят существенные структурные изменения. Возможно, именно этот факт может быть использован для объяснения аномально высокой сжимаемости воды. Уменьшение межмолекулярных расстояний, конечно, тоже вносит вклад в сжимаемость, но до сих пор нет надежных данных по изменению растояния между ближайшими молекулами под действием давления. Имеющиеся данные по величине контракции весьма противоречивы. Расчеты методом молекулярной динамики, например, дают низкую величину контракции, порядка 0,0015 Å/кбар. В недавней работе Г.А. Габалы и Г.В. Нилсона [12] указана величина 0,01 Å/кбар (в предварительном сообщении об этом же эксперименте была дана величина 0,005 Å/кбар). А.И. Ву и др. [19] вообще не обнаружили сколько-нибудь заметного уменьшения расстояния вплоть до давления 16 кбар. Как показывает рис. 10, в нашем эксперименте при повышении давления до 2 кбар расстояние между ближайшими молекулами уменьшается практически линейно от 2,83 до 2,77 Å. Контракция, следовательно, составляет 0,026 Å/кбар.

При изобарическом нагреве расстояние между первыми ближайшими соседними молекулами увеличивается по почти линейному закону от 2,84 Å при 25°C до 3,03 Å при 500°C [7]. Таким образом, прирост r_1 с температурой составляет всего $4 \cdot 10^{-4}$ Å/град. Эта величина много меньше той, которую следовало бы ожидать, если бы среднее расстояние между ближайшими молекулами менялось пропорционально корню кубическому из плотности, и сами расстояния между ближайшими молекулами в исследованном диапазоне температур лежат в пределах обычных для длины водородной связи. Поэтому можно предположить, что водородные связи сохраняются при самых высоких температурах, достигнутых в эксперименте, и положение первого пика ФРР или $g(r)$ отвечает связанным молекулам во всем температурном интервале.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Количество предложенных до сих пор моделей строения воды столь велико, что кажется, что они охватывают все мыслимые комбинации структурных элементов. Самое удивительное заключается в том, что каждая модель объясняет аномальные свойства воды едва ли не лучшим образом, чем любая другая. Эта странная ситуация отражает, скорее всего, тот факт, что в действительности структура воды содержит черты всех этих моделей.

Действительно, в результате флюктуаций плотности и энтропии в воде возникает широкий спектр структурных состояний, который ни одна из существующих теорий не в состоянии описать в деталях. С другой стороны, некоторые состояния могут быть предпочтительными, т.е. возникать более часто или существовать более продолжительное время. Поэтому такие состояния должны в большей степени проявляться в корреляционных функциях, которые отражают корреляцию флюктуаций.

Важный результат этой работы заключается в том, что ближайшие молекулы занимают две предпочтительные структурные позиции при нормальных температуре и давлении. Существует высокая вероятность обнаружить в среднем 2,4 ближайшие молекулы на расстоянии около 2,8 Å и 2 молекулы на расстоянии 3,2–3,3 Å. Для простоты интерпретации разумно условно рассматривать эти два типа молекул как соответственно "связанные" и "несвязанные". Конечно, это зависит от определения водородной связи. С равным успехом мы могли бы оперировать терминами "сильная" и "слабая" водородная связь. Однако в первом случае подчеркивается несомненный факт дискретного распределения молекул по энергии взаимодействия.

Тот факт, что каждая молекула в среднем связана с 2,4 молекулы означает, что в нормальных условиях в жидкой воде реализуется только 60% возможного числа водородных связей и вероятность образования водородной связи P_B равна 0,6.

Важное обстоятельство заключается в том, что отношение 2,4/2 для двух структурно различимых типов ближайших молекул не может быть одним и тем же для любой случайно выбранной молекулы в жидкой воде, иначе столь сильная корреляция при 4,5 Å не могла бы наблюдаться. Действительно, если каждая молекула связана только с двумя или тремя соседями, количество молекулярных пар с расстоянием 4,5 Å должно быть меньше, чем количество пар на расстоянии 2,8 Å. Сильная корреляция и высокая молекулярная плотность при 4,5 Å свидетельствуют о том, что связанные молекулы собираются в тетраэдрически упорядоченные элементы структуры, в которых каждая молекула участвует в четырех водородных связях. Это неизбежно предполагает более высокую концентрацию несвязанных молекул в остальной части структуры. Таким образом, корреляционные функции, приведенные на рис. 5, 6, отражают сильную структурную неоднородность в жидкой и надкритической воде, которая является естественным следствием флюктуаций плотности и энтропии.

Представленная здесь картина до некоторой степени напоминает модель "двух состояний". В то же время в ней можно обнаружить определенное соответствие с предсказаниями перколяционной теории Х.Е. Стенли и Дж. Тейксейры [18], которые установили, что четырежды связанные молекулы сильно коррелированы и формируются в небольшие тетраэдрически организованные группы, образующие, в свою очередь, бесконечный кластер водородных связей.

Перколяционная теория предоставляет ценную возможность предсказать, как элементы структуры воды будут отвечать на воздействие внешних факторов, в частности температуры и давления, при условии, если известна зависимость вероятности образования P_B от этих факторов.

В нашей работе впервые экспериментальным путем получены зависимости количества связанных молекул ближайшего окружения от давления и температуры (см. рис. 8, 9), которые фактически представляют собой зависимость P_B от этих параметров. Х.Е. Стенли и Дж. Тейксейра склонны относить предложенную ими модель к широкой категории континуальных моделей. Принимая перколяционную теорию за основу для интерпретации наших результатов, можно тем не менее заметить, что они могут быть интерпретированы и в рамках модели "двух состояний" в современном ее понимании. В связи с этим важный вопрос заключается в том, отвечает ли структура воды на внешние воздействия таким же образом, как если бы она соответствовала модели "двух состояний". Ясно, что ответ зависит от связанности структуры при данных температуре и давлении. Черты модели "двух состояний", очевидно, должны быть более сильно выражены, когда связанность сетки водородных связей далека от совершенной.

Результаты этой работы показывают, что при обычных условиях следует предполагать именно такое состояние, поскольку $P_B = 0{,}6$, что гораздо ниже величины 1,0 для совершенной сетки. В то же время связанность структуры воды в обычном состоянии выше перколяционного порога, который для трехмерной сетки алмазного типа равен 0,4. Эта величина соответствует 1,6 водородных связей, приходящихся в среднем на 1 молекулу. Как можно видеть на рис. 8, такое состояние достигается примерно при

380°С. Это означает, что выше этой температуры инфинитный кластер водных молекул уже не может существовать, хотя водородные связи сохраняются и при самых высоких достигнутых температурах.

Двухструктурное поведение воды становится очевидным, когда рассматривается влияние давления на ее свойства. Среди этих свойств привлекают внимание аномально высокая сжимаемость воды или минимум вязкости при изотермическом сжатии. Как установлено в этой работе, давление действует на структуру воды так же, как и температура. Можно не сомневаться в том, что локальная плотность в тетраэдрически упорядоченных областях, возникающих в результате флюктуаций, ниже, чем в остальной части структуры, вследствие более низкой координации. Отсюда становится понятным действие давления на структуру воды. Давление смещает равновесие в сторону образования элементов структуры с меньшим объемом. Таким образом, высокая сжимаемость воды является следствием не только уменьшения межмолекулярных расстояний, но и существенной структурной перестройки.

Минимум вязкости, упомянутый выше, может быть объяснен аналогично. Действительно, в связи с большей энергией связывания тетраэдрические конфигурации должны быть наиболее жестким элементом структуры. Поэтому возникает аномальный вклад в вязкость. Этот вклад должен уменьшаться с ослаблением тетраэдрического упорядочения, тогда как вязкость остальной части структуры изменяется с давлением (так же, как для нормальных жидкостей).

Можно предсказать, что и другие аномальные свойства воды, такие, как максимум плотности, минимум сжимаемости, аномальное поведение статического давления [2] и др., суть только количественные следствия одного и того же процесса – изменения степени тетраэдрического упорядочения структуры воды.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Бондаренко Г.В., Горбатый Ю.Е.* Колебательно-вращательные спектры дейтероаналогов воды при давлениях до 500 бар и температурах до 550° С// Очерки физико-химической петрологии. М.: Наука, 1977. Вып. 6. С. 46–53.
2. *Гейликман М.Б., Горбатый Ю.Е.* Аномальный характер внутреннего давления воды// Журн. структур. химии. 1975. 16, № 6. С. 1019–1026.
3. *Горбатый Ю.Е.* Некоторые новые данные о строении жидкой и надкритической фаз воды// Проблемы физико-химической петрологии. М.: Наука, 1979. Т. 2. С. 15–23.
4. *Горбатый Ю.Е., Демьянец Ю.Н.* Структурный фактор жидкой и надкритической воды при давлении 1000 бар и температурах от 298 до 773 К// Докл. АН СССР. 1981. **260**, № 4. С. 911–915.
5. *Горбатый Ю.Е., Демьянец Ю.Н.* Рентгеновские исследования процессов минералообразования в гидротермальных системах непосредственно при высоких температуре и давлении // Проблемы эксперимента в твердофазовой и гидротермальной аппаратуре высокого давления. М.: Наука, 1982. С. 176–180.
6. *Горбатый Ю.Е., Демьянец Ю.Н.* Рентгенодифракционные исследования жидкой и надкритической воды. I. Молекулярные функции структурно-чувствительной составляющей рассеяния при давлении 1000 бар и температурах от 298 до 773 К// Журн. структур. химии. 1982. **23**, № 6, С. 73–78.
7. *Горбатый Ю.Е., Демьянец Ю.Н.* Рентгенодифракционные исследования жидкой и надкритической воды. II. Функции радиального распределения молекулярной плотности и парные корреляционные функции// Там же. 1983. **24**, № 3. С. 66–74.
8. *Горбатый Ю.Е., Демьянец Ю.Н.* Рентгенодифракционные исследования жидкой и надкритической воды. III. Строение первой координационной сферы// Журн. структур. химии. 1983. **24**, № 5. С. 77–80.
9. *Горбатый Ю.Е., Демьянец Ю.Н.* Влияние давления на ближнюю упорядоченность в жидкой воде// Докл. АН СССР. 1984. **276**, № 4. С. 903–906.
10. *Эйзенберг Д., Кауцман В.* Структура и свойства воды. Л.: Гидрометеоиздат, 1975. 279 с.
11. *Franck E.U., Roth K.* Infrared absorbtion of HDO in water at high pressures and temperatures // Discuss. Faraday Soc. 1967. **43**. P. 108–112.
12. *Gaballa G.A., Neilson G.W.* The effect of pressure on the structure of light and heavy water // Mol. Phys. 1983. **50**, N 1. P. 97–111.
13. *Gorbaty Yu.E., Demianets Yu.N.* The pair correlation functions of water at pressure of 1000 bar in the temperature range 25–500° C // Chem. Phys. Lett. 1983. **100**, N 5. P. 450–454.

14. *Gorbaty Yu.E., Demianets Yu.N.* An X-ray study of the effect of pressure on the structure of liquid and supercritical water//Mol. Phys. 1985. **54**. P. 571–588.
15. *Narten A. H., Denford M.D., Levy H.A.* X-ray diffraction study of liquid water in temperature range 4–200°C // Discuss. Faraday Soc. 1967. **43**. P. 97–107.
16. *Neilson G.W., Page D.I., Howells W.S.* A neutron diffraction study of the structure of heavy water at pressure using a new high-pressure cell // J. Phys. D. 1979. **12**. P. 901–907.
17. *Prober J.M., Schultz J.M.* Liquid-structure analysis by energy-scanning X-ray diffraction: Mercury // J. Appl. Cryst. 1975. **8**. P. 32–34.
18. *Stanley H.E., Teixeira J.* Interpretation of the unusual behaviour of H_2O and D_2O at low temperatures: test of a percolation model // J. Chem. Phys. 1980. **73**. N 7. P. 3404–3422.
19. *Wu A.Y., Whalley E., Dolling G.* Neutron diffraction of heavy water to 15,6 kbar // Mol. Phys. 1982. **47**, N 3. P. 603–628.

УДК 550.89

А.Р. Котельников, В.Л. Виноград, П.А. Петухов

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ РАВНОВЕСИЙ СКАПОЛИТА И ПЛАГИОКЛАЗА В ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ

Скаполиты и плагиоклазы – минералы, характеризующиеся сходным химизмом и типом гетеровалентного изоморфизма. Поэтому нередко они образуют сингенетичные ассоциации; распределение элементов между скаполитом и плагиоклазом, фазовые отношения между ними могут дать ценную информацию о термодинамических условиях минералообразования (T, P, μ_{CO_2}, μ_{NaCl}). В связи с этим задача наших исследований – экспериментальное изучение равновесий скаполита и плагиоклаза для получения термодинамических свойств твердых растворов, необходимых для интерпретации природных минералов равновесий с их участием.

Условные обозначения

Термодинамические переменные

a_i – активность i-го компонента
An_{20} – номер плагиоклаза (содержание анортита, мол.%)
f_i – летучесть i-го компонента
ΔG^N – свободная энергия реакции N
ΔG_f – свободная энергия Гиббса образования из элементов минала i
G_i^e – избыточная свободная энергия i-го компонента твердого раствора
K^N – константа равновесия реакции
k = (масса навески)/(масса воды) – коэффициент обводненности
P – общее давление
P_{fl} – давление флюида
P_{H_2O} – давление воды
R – универсальная газовая постоянная
T – абсолютная температура, K
t – температура, °C
T_1O, T_1m, T_2O, T_2m – позиции в структуре плагиоклазов
t_1o – концентрация Al в позиции T_1O
$\langle t_1m\rangle$ – концентрация Al в эквивалентных позициях $T_1m = T_2O = T_2m$ структуры плагиоклаза
V – мольный объем
ΔV_s – объемный эффект реакции
X_i – мольная доля i-го компонента в растворе
X_{Ca} = Ca/(Ca + K + Na) – мольная доля Ca
X_{Me} – мольная доля мейонита
X_{Me-CO_3} – мольная доля карбонат-мейонита
X_{Me-SO_4} – мольная доля сульфат-мейонита
$\Delta 2\theta_{131-1\bar{3}1}$ – межугловое расстояние отражений 131 и $1\bar{3}1$ в плагиоклазе
μ_i – химический потенциал i-го компонента
τ – длительность опытов

Обозначения минералов

Ab – альбит
Am – амфибол
An – анортит
Anh – ангидрит
Bi – биотит
Cal – кальцит
Can – канкринит
CPx – клинопироксен
Czo – клиноцоизит
Di – диопсид
G – графит
Gel – геленит
Gp – гипс
Gr – гранат
Gros – гроссуляр
Ksp – калиевый полевой шпат
Ma – мариалит
Ma-Cl – хлор-мариалит
Ma-HCl – HCl-мариалит
Ma-F – фтор-мариалит
Ma-HSO_4^- – гидросульфат-мариалит
Me – мейонит
Me-CO_3 – карбонат-мейонит
Me-SO_4 – сульфат-мейонит
Mu – мусковит
O.a. – шавелевая кислота $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$
OPx – ортопироксен
Pl – плагиоклаз
Qz – кварц
Sc – скаполит
Sp – шпинель
Sph – сфен
Wol – волластонит
Zo – цоизит

РАВНОВЕСИЯ СКАПОЛИТА

Скаполит – широко распространенный в природе минерал, присутствующий в магматических [14, 53], метаморфических и метасоматических породах [5, 48, 65]. Принято описывать скаполиты как твердые растворы (в основном) миналов $Na_4Al_3Si_9O_{24}Cl$ (мариалита) и $Ca_4Al_6Si_6O_{24}CO_3$ (мейонита) [65]. Кроме этих главных миналов, в скаполите могут присутствовать $Na_4Al_3Si_9O_{24}(HSO_4)$, $Ca_4Al_6Si_6O_{24}SO_4$ [65]. Равновесия скаполитов с другими минералами и флюидом представляют интерес в первую очередь из-за вхождения в скаполит анионов Cl', SO_4'', HSO_4', CO_3'', F'; исследование фазовых равновесий скаполита дает ценную информацию о режиме летучих в самых разнообразных геохимических процессах, идущих при формировании земной коры. Скаполит может служить индикатором летучести CO_2 при метаморфизме:

$$Me + H_2O \rightleftarrows 2Czo + CO_2 \qquad (1)$$

$$Me + 5Cal + 3Qz \rightleftarrows 3Gros + 6CO_2. \qquad (2)$$

Относительные летучести f_{SO_3}, $f_{F'}$, $f_{HSO_4'}$ при метаморфизме можно оценивать по реакциям

$$Me\text{-}CO_3 + SO_3 \rightleftarrows Me\text{-}SO_4 + CO_2, \qquad (3)$$

$$Ma\text{-}Cl + F' \rightleftarrows Ma\text{-}F + Cl', \qquad (4)$$

$$Ma\text{-}Cl + HSO_4' \rightleftarrows Ma\text{-}HSO_4 + Cl'. \qquad (5)$$

Исключительно интересна для оценок активности NaCl в минералообразующем флюиде реакция

$$Me + 3Ab + NaCl \rightleftarrows Ma + 3An + Cal. \qquad (6)$$

Равновесия скаполита реализуются главным образом в карбонатно-силикатных породах на самых разных ступенях метаморфических процессов – от гранулитовой до зеленосланцевой фаций. Знание T–P–X диаграмм устойчивости скаполита позволит оценивать граничные условия стабильности парагенезисов метаморфических пород. Все это делает актуальным экспериментальное изучение скаполитового твердого раствора.

Экспериментально устойчивость мейонита (карбонат- и сульфат-) была исследована в работах [40, 54, 55], где показано, что карбонат-мейонит устойчив при температуре выше 875°C (при произвольных давлениях). Устойчивость сульфат-мейонита зависит не только от температуры, но и от давления: сульфат-мейонит устойчив при $P > 6$ кбар, $t > 900$°C и при $P > 2$ кбар, $t > 1100$°C [40]. Стабильность скаполитов промежуточного состава изучалась в работах [8–10, 25, 38, 40, 49, 60]. Было установлено, что вхождение мариалитового минала в скаполит расширяет его поле устойчивости в область низких P и T. К сожалению, во всех перечисленных работах изучались равновесия

скаполитов либо постоянного состава [25, 54, 55], либо переменного, но при одном значении P–T параметров [38, 60]. Построение P–T–X диаграммы устойчивости скаполита на основе имеющихся экспериментальных данных затрудняется сложными фазовыми соотношениями скаполита с плагиоклазом, канкринитом, гроссуляром, волластонитом и геленитом, так как некоторые из этих минералов являются твердыми растворами, термодинамика которых до сих пор неясна. Термодинамический расчет равновесий перечисленных минералов также затруднен наличием многих компонентов (Na, Ca, Al, Si, Cl, CO_2), входящих даже в наиболее упрощенные формулы скаполитовых (и канкринитовых) твердых растворов. В настоящее время выполнение такого расчета не представляется возможным. Таким образом, для построения фазовой диаграммы с участием скаполита необходимо экспериментальное моделирование его полей устойчивости, изучение термодинамических свойств твердых растворов скаполита [20], а также реакций типа (3) – (6).

Экспериментальное изучение поля устойчивости скаполита переменного состава при различных температурах

Стабильность скаполита описывается двумя краевыми реакциями:

$$3An + CaCO_3 \rightleftarrows Me, \quad (7)$$

$$3Ab + NaCl \rightleftarrows Ma. \quad (8)$$

По имеющимся экспериментальным и термодинамическим данным [7, 20, 40] можно рассчитать условия равновесия реакций (7) и (8) при насыщении системы кальцитом и галитом ($CaCO_3$ и NaCl присутствуют в твердой фазе). Объемный эффект реакций (7), (8) невелик (ΔV_s = 0,03–0,06 кал/бар), поэтому от давления реакции синтеза крайних минералов скаполита практически не зависят. Мариалит устойчив при температуре ниже 600°С, а мейонит – выше 875°С.

Опыты по устойчивости скаполита проводили по ампульной методике в установках высокого давления с внешним нагревом и холодным затвором при 500–900°С, P_{fl} = = 0,5–5 кбар. Использовали заваренные платиновые ампулы диаметром 3–7 мм. Минералообразующий флюид задавали смесью воды, щавелевой кислоты, NaCl, $CaCl_2$. В качестве исходных материалов служили стекла плагиоклазов различного состава, природные скаполиты (X_{Me}^{Sc} = 0,1–0,8), гроссуляр, синтетический канкринит, реактив $CaCO_3$. Для предотвращения выщелачивания кремнезема из фаз в опыты добавляли аморфный SiO_2. Сохранность флюида в ампуле контролировалась взвешиванием. Соотношение CO_2 : H_2O для ряда опытов определяли весовым методом [8, 9]. Чтобы в опытах не происходило восстановления CO_2, применяли кислородный буфер Ni–NiO. Как правило, в опытах использовали "моновариантные" смеси Sc + Pl + Cal ± ± Can ± $Gros$ (в зависимости от состава исходных реагентов). Длительность опытов от 1 до 14 сут. Точность регулировки температуры ±5°, давления ±0,05 кбар. Результаты опытов представлены в табл. 1 и на рис. 1, где также показаны литературные данные [8–10, 38, 40, 54, 60], составы природных скаполитов [9, 48] и расчеты устойчивости чистых мариалита и мейонита. Область устойчивости скаполитов при 500, 650, 700°С (P = 1 кбар) показана по [8–10]. На рис. 1 видно, что кислый скаполит – мариалит – устойчив при температуре ниже 600°С (в нейтральных растворах). Выше 600°С мариалит разлагается с образованием альбита. При 700°С мариалит в опытах с разделением навески в вертикально расположенной ампуле (на верхнюю и нижнюю части) при использовании высококонцентрированных растворов NaCl (до ~85 мас.%), т.е. в условиях насыщения раствора галитом [29]. Возможно, это происходит за счет повышения кислотности паровой фазы флюида (мариалит устойчив в верхней части ампулы) в результате гидролиза NaCl с образованием HCl и NaOH (причем HCl обогащает паровую фазу). Специально поставленные опыты с кислым флюидом (с добавлением HCl в раствор) показали, что при повышении кислотности флюида (раствора) скаполит

Таблица 1

Результаты опытов по устойчивости скаполитов в гидротермальных условиях

№ оп.	t, °C	P, кбар	Исходная навеска*	τ, сут	Продукты	X_{Ca}^{Sc}
862	850	2	*Ab* + NaCl + H_2O + *Ma*	3	Стекло	–
879	750	2	*Ab* + NaCl + H_2O + *Ma*	3	*Ab*	–
881	750	2	75*Ab* + 27NaCl + 2OH_2O + 5*Ma*	3	*Ab*	–
907	750	0,7	12*Ab* + 22NaCl + 16H_2O + 2*Ma*	5	*Ab* + *Ma*	–
885	750	2	75*Ab* + 27NaCl + 2H_2O + 5*Ma*	3	*Ab* + *Ma*	0,1
1011	100	2	55*Ab* + 55*Ma* + 31NaCl + 5H_2O	3	*Ab* + *Sc*	–
1011Д	700	2	55*Ab* + 55*Ma* + 31NaCl + 5H_2O	7	*Ab* + *Sc*	–
1012	600	2	55*Ab* + 55*Ma* + 25NaCl + 7H_2O	3	*Ab*	–
1013	500	2	55*Ab* + 55*Ma* + 21NaCl + 8H_2O	3	*Ma* + *Ab*	–
51	500	1	40*Ab* + 30NaCl + 20H_2O	18	*Ab* + *Ma*	–
1044	700	2	26*Ab* + 26*Ma* + 20NaCl + 5HCl (0, 1*M*)	7	*Ab*	–
1045	700	2	26*Ab* + 26*Ma* + 20NaCl + 5HCl (0,5*M*)	7	*Ma* + *Ab*	–
1048	500	2	26*Ab* + 26*Ma* + 12NaCl + 6HCl (0,5*M*)	7	*Ma* + *Ab*	–
856	1300	10	*An* + *Cal* + *o.a.*	0,1	*Me* + стекло	–
866	900	2	An_{20} + *Ma* + *Can* + *Gros* + *Cal* + NaCl + + *o.a.*	2	*Pl* + *Cal*	–
867	900	2	An_{40} + Me_{31} + *Can* + *Gros* + *Cal* + + NaCl + *o.a.*	2	*Sc* + *Cal* + *Can*	0,32
868	900	2	An_{46} + Me_{66} + *Can* + *Gros* + *Cal* + + NaCl + *o.a.*	2	*Sc* + *Cal*	0,68
869	900	2	An_{70} + Me_{66} + *Can* + *Gros* + *Cal* + + NaCl + *o.a.*	2	*Sc* + *Cal*	0,72
873	1000	10	*An* + Me_{66} + *Cal* + *o.a.*	0,1	*Sc* + *Cal*	0,99
889	750	5	An_{30} + Me_{31} + *Can* + *Gros* + *Cal* + + NaCl + *o.a.*	3	*Sc* + *Cal*	0,24
927	800	2	An_{80} + Me_{66} + *Cal* + NaCl + *o.a.*	7	*Sc* + *Pl* + *Cal*	0,78
928	800	2	An_{40} + Me_{31} + *Cal* + NaCl + *o.a.*	7	*Sc* + *Pl* + *Cal*	0,22
929	800	2	An_{60} + Me_{66} + *Cal* + NaCl + *o.a.*	7	*Sc* + *Cal*	0,62
950	1000	10	An_{80} + *Cal* + *o.a.*	0,2	*Sc* + *Pl*	0,8
997	800	2	Me_{66} + *Cal* + $CaCl_2$ + *Qz* + *o.a.*	5	*Sc* + *Cal* + *Pl*	–
1024	900	2	An_{100} + *Cal* + *Sc* + $CaCl_2$ + *o.a.*	2	*Me* + *An* + *Cal*	0,99

* Перед индексом минерала (вещества) и его номером указана масса (в мг); для растворов в скобках после названия указана концентрация (для опытов по устойчивости мариалита). В остальных опытах обычно использовалась навеска равных количеств скаполита и плагиоклаза (~ 40 мг Sc + 40 мг *Pl*), к которым добавлялось по 10 мг NaCl ± $CaCl_2$, 30 мг *Cal* и 10 мг SiO_2. В некоторые опыты добавлялось по 5 мг *Gros* и *Can*.

устойчив и при 700°C (см. табл. 1, оп. 1045), а при 500°C добавление HCl в раствор вызывает активный рост мариалита. Наши данные по устойчивости мариалита в кислой среде подтверждают результаты работы [49], в которой кислый скаполит был синтезирован при 500, 600°C в гидротермальных растворах HCl с закалочным значением pH = 2–6. Таким образом, можно заключить, что мариалит устойчив при температуре ниже 600°C (в нейтральной среде). Расчет поля устойчивости мариалита по реакции (8), выполненный по термодинамическим данным [7, 20], показывает, что мариалит стабилен в насыщенных NaCl растворах при температуре ниже 570°C. Повышение кислотности флюида расширяет поле устойчивости мариалита в область более высоких температур (до 700°C, см. табл. 1). Этот факт можно объяснить с позиций вхождения в

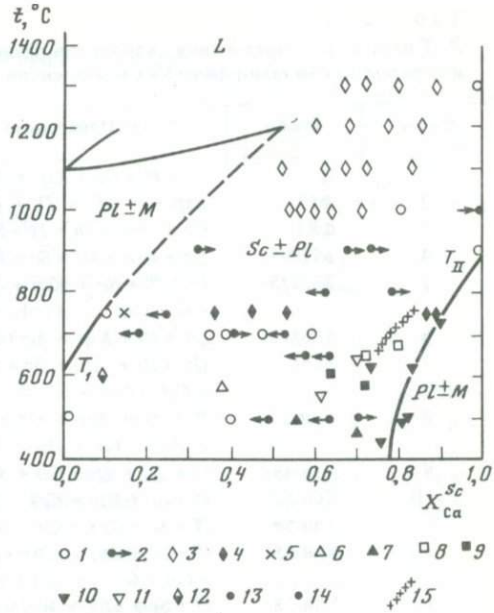


Рис. 1. T–X диаграмма устойчивости скаполитов различного состава

1 – синтез скаполита за счет плагиоклаза P_{fl} = 1–5 кбар; *2* – составы скаполитов в равновесии с плагиоклазом, стрелки показывают направление смещения составов скаполитов в опытах (за счет реакций с плагиоклазом и флюидом); *3* – данные [40], P_S = 15 кбар; *4* – данные [38], 750° С, P_{fl} = 4 кбар; *5* – данные [60], 750° С, P = 4 кбар; *6* – массив Корелла, Австралия; *7* – массив Ак-Терек, туркестанский метаморфический комплекс, СССР; *8* – комплекс Сонг-Хонг, СРВ; *9* – комплекс Тхан-Ми, СРВ; *10* – Ханкайский массив, СССР; *11* – массив Маунт-Лофти, Австралия; *12* – мургабский комплекс, СССР (*6*–*12* – по данным геотермобарометрии, см. табл. 2); *13* – температура равновесия реакции $Ma \rightleftarrows 3Ab + NaCl_{тв}$ (по данным [7, 20]); *14* – температура равновесия реакции $Me \rightleftarrows 3An + Cal$ (по данным [40]); *15* – составы скаполитов, синтезированных в [25], P_{fl} = 5 кбар; L – расплав (в сухой системе); M – минералы, образующиеся за счет распада скаполита (*Gros*, *Can*, *Wol*, *Gel*) в зависимости от составов скаполита, флюида, T–P параметров

структуру мариалита молекулы HCl, замещающей в скаполите NaCl. Существование минала мариалита, обогащенного HCl (вместо NaCl), было доказано в работе [34], авторы которой изучили ИК- и рамановские спектры природного кислого скаполита (Me_{19}) и обнаружили в спектрах полосы поглощения HCl. Для проверки образования минала мариалита, содержащего HCl, в условиях наших опытов необходимо в дальнейшем провести тщательное исследование кристаллохимических особенностей синтезированных скаполитов и ИК-спектроскопические исследования. Изучение обменной реакции типа

$$Ma\text{-NaCl} + HCl \rightleftarrows Ma\text{-HCl} + NaCl \qquad (9)$$

даст возможность по составам скаполитов (при известной температуре) непосредственно оценивать соотношение NaCl/HCl в минералообразующем флюиде.

Данные по устойчивости скаполитов (по нашим опытам и результатам [8–10, 25, 38, 40, 54, 60]) и составы скаполитов из природных комплексов с известными T–P параметрами метаморфизма представлены на рис. 1 и в табл. 2. Можно заключить, что при 500° С скаполит устойчив в интервале составов Me_0–Me_{70}, при 700° С – Me_{20}–Me_{80}, при 800° С – Me_{25}–Me_{80}, при 900° С – Me_{35}–Me_{100} (в гидротермальных условиях при P = 1,0–5 кбар). Следует отметить, что в наших опытах значение X_{CO_2} и активность NaCl варьировали в широких пределах, а зависимость устойчивости скаполита от этих параметров специально мы не изучали. Тем не менее можно утверждать, что с повышением температуры поле устойчивости скаполитов смещается в сторону основных составов, что подтверждает результаты работ [41, 48], в которых показано увеличение основности скаполитов при повышении P–T параметров метаморфизма зональных метаморфических комплексов Маунт-Лофти (Австралия) [48] и Айдахо (США) [41]. Опыты показали также, что при 800° С в области кислых составов (до $\sim Me_{50}$) скаполит распадается (при снижении X_{CO_2}) с образованием плагиоклаза, а при более основных составах в продуктах опытов встречены (при малых X_{CO_2}) гроссуляр и канкринит. При составах Me_{90}–Me_{100} скаполит разлагается (при снижении давления углекислоты) с образованием анортита или (при 900° С) геленита и волластонита. Суммируя результаты наших опытов и работ [8, 25, 38], можно сказать, что скаполит устойчив

Таблица 2

P–T параметры образования скаполитов различного состава из природных метаморфических комплексов

№ п/п	№ обр.	Парагенезис	t,°C	P, кбар	X_{Me}^{Sc}
1	К	*Sc + Pl + Qz + Ksp + Cal*	570	2,9	0,38
2	Ф57	*Ksp + Pl + Sc + Di + Qz + Mu*	500	3,0	0,56
3	Ф83	*Qz + Am + Di + Pl + Sc + Cal*	475	3,0	0,70
4	3528/5	*Qz + Ksp + Di + Sc + Pl*	650	5,5	0,72
5	3531/5	*Di + Pl + Sc + Ksp + Qz + Zo + + G + Cal*	670	5,5	0,80
6	5065/2	*Qz + Di + Ksp + Sc + Pl + G*	600	6,0	0,63
7	5166	*Qz + Bi + Am + Gr + Sc + Pl + + Cal*	580	6,0	0,72
8	Хан-13	*Pl + Sc + Ksp + Qz + CPx + + Am + Cal + Bi*	450	2,7	0,76
9	Хан-49	*Pl + Sc + Di + Cal + G*	500	3,1	0,82
10	Хан-52	*Pl + Sc + Ksp + Cpx + Wol*	490	3,1	0,81
11	Хан-54	*Pl + Sc + Cpx + Cal + Sph*	620	3,8	0,83
12	Хан-55	*Pl + Sc + Am + Cpx + Ksp + + Cal + G*	620	3,8	0,73
13	Хан-78	*Pl + Sc + Cpx + Wol + Am + + Sph + Bi + Cal*	730	5,5	0,92
14	15, 16	*Cal + Cpx + Sc + Qz*	550	–	0,61
15	24	*CPx + Cal + Qz + Am + Sc*	640	–	0,70

1 – массив Корелла, Австралия; 2, 3 – Ак-Терек, Южный Тянь-Шань; 4, 5 – Сонг-Хонг, СРВ; 6, 7 – массив Тхан-Ми, СРВ; 8–13 – Ханкайский массив; 14–15 – массив Маунт-Лофти, Австралия; 1–13 по [9], 14, 15 – по [48].

в присутствии $CaCl_2$ и NaCl при 500°C при $X_{CO_2} > 0{,}05$; при 700°C – $X_{CO_2} > 0{,}3$; при 800°C – $X_{CO_2} > 0{,}4$; при 900°C – $X_{CO_2} > 0{,}45$.

Поскольку устойчивость скаполитов фиксированного состава зависит, кроме того, от активности NaCl во флюиде, приведенные оценки являются приближенными. Тем не менее знание даже приближенных границ полей устойчивости скаполита в координатах $T–X_{Me}$ полезно для экспериментального изучения обменных реакций типа (3) – (6), а также для оценки граничных условий метаморфизма карбонатно-силикатных разностей метаморфических пород.

Изучение устойчивости серосодержащего скаполита в гидротермальных условиях

Для исследования режима летучих в процессах преобразования земной коры несомненный интерес представляет взаимодействие серы с алюмосиликатными минералами при параметрах амфиболитовой и гранулитовой фаций (600–800°C) в гидротермальной среде.

Вхождение серы в скаполит изучали при P_{fl} = 2 кбар, 600–800°C. Опыты проводили по ампульной методике. Соотношение SO_3/CO_2 в опытах задавалось реакцией

$$CaCO_3 + SO_3 \rightleftarrows CaSO_4 + CO_2 \qquad (10)$$

По термодинамическим данным [13, 63] рассчитана зависимость $\ln(f_{CO_2}/f_{SO_3})$ от температуры и давления:

$$\ln(f_{CO_2}/f_{SO_3}) = (-6{,}205T + 53151{,}5 + 0{,}215 \cdot P)/RT. \qquad (11)$$

Состав флюида в опытах задавали водой, щавелевой кислотой, NaCl, $CaCl_2$ и буферной реакцией (10). В качестве исходных использовали природные скаполиты (не со-

Таблица 3

Результаты опытов по синтезу сульфат-скаполита при P_{fl} = 2 кбар*

№ оп.	Исходные вещества		Длительность, ч	$X^{fl}_{CO_2}$	Продукты**	X^{Sc}_{Ca}	SO_3 в Sc, мас.%
	X^{Sc}_{Ca}	X^{Pl}_{Ca}					
				600° C			
886	0,10	0,20	72	0,29	*Sc* + (*Cal* + *Anh* + *Qz*)	0,05–0,12	0,2–0,6
887	0,25	0,40	72	0,26	*Sc* + *Pl* + *Gros* +(*Cal* + + *Anh*)	0,25–0,46	0,05–0,2
888	0,70	0,70	72	0,19	*Sc* + *Gros* + (*Cal* + + *Anh*)	0,66–0,71	0,05–0,5
905	0,25	0,30	264	0,36	*Sc* + (*Cal* + *Anh*)	0,21–0,25	0,04–0,1
906	0,70	0,70	264	0,36	*Sc* + (*Cal* + *Anh*)	0,47–0,69	0,05–0,5
				800°C			
859	0,25	0,50	72	0,32	*Sc* + *Qz* + (*Cal* + *Anh*)	0,52–0,60	1,2–1,6
892	0,70	0,70	72	0,32	*Sc* + (*Cal* + *Anh* + *Wol*?)	0,85–0,92	2,2–2,6
893	0,70	0,70	120	0,27	*Sc* + *Can* + (*Cal* + *Anh*)	0,80±0,04	1,6
952	0,25	0,30	74	0,30	*Sc* + (*Cal* + *Anh*)	0,25±0,03	0,6
953	0,70	0,50	74	0,29	*Sc* + *Can* + *Cal* + + (*Cal* + *Anh* + *Wol*)	0,69±0,04	1,5

*В опыты закладывалась исходная смесь *Sc* + *Pl* + *Can* + *Gros* + *Qz* + (*Cal* + *Gp*); флюид задавался щавелевой кислотой (*о.а.*) и NaCl ± $CaCl_2$. В оп. 859 в ампулу добавлено 10 мм³ H_2SO_4 (10%-ный водный раствор).

**В скобках показан фазовый состав буферной смеси, помещенной в отдельной открытой ампуле внутри основной (после опыта).

держащие серы) составов Me_{10}–Me_{66}. Летучесть кислорода в опытах задавали буферами гематит–магнетит и никель–бунзенит. Анализ скаполитов выполняли на микрозондах "JXA-5A" и "Camebax" с использованием энергодисперсионного детектора "Tracor". Точность определения составов скаполитов (X_{Me}) составляла ±5 мол.%, по содержанию SO_3 – ±0,1 мас.%. Для некоторых скаполитов снимали ИК-спектры. Интерпретацию ИК-спектров проводили в соответствии с [66].

Исследование форм вхождения серы в скаполиты [31] из различных метаморфических комплексов показало полное отсутствие в структуре скаполитов анионов S^{2-} и HS^-. В условиях гранулитовой и амфиболитовой фаций, по нашим оценкам, равновесие между формами серы во флюиде сдвинуто в сторону образования H_2S. Тем не менее результаты [31] показывают, что даже при низких концентрациях SO_3 во флюиде образуются сульфатсодержащие скаполиты. В дальнейшем мы будем использовать в расчетах именно величину f_{SO_3} (летучесть SO_3) в минералообразующем флюиде, а соотношения SO_3 с другими формами серы легко получить, зная f_{O_2}, f_{H_2O}.

Результаты опытов показаны на рис. 2 и в табл. 3. Длительность опытов составляла от 260 (при 600°C) до 72 ч (при 800°C). По данным микрозондового анализа, в продуктах опытов при 600°C образуются зональные скаполиты – на зерна исходных (затравочных) скаполитов (не содержащих SO_3) нарастали каемки серосодержащего скаполита другого состава. Ширина кайм зависела от длительности опытов: за 72 ч размер наросшего слоя сульфат-скаполита составлял 10–15 мкм, за 260 ч – 20–30 мкм. При 800°C зональность в синтезированных скаполитах не наблюдалась, распределение серы и других элементов по зернам скаполитов было равномерным. При 600°C также был получен незональный скаполит состава $Me_{10\pm5}$, очевидно, это связано с перекристаллизацией исходного стекла An_{20} с одновременным образованием серосодержащего мариалита. Содержание SO_3 в скаполитах прямо коррелирует с их основностью и увеличивается с повышением температуры (см. рис. 2). При 600°C концентрация SO_3 меняется от 0,1 до 0,6 мас.% при изменении основности скаполита от Me_{20} до Me_{70}. При

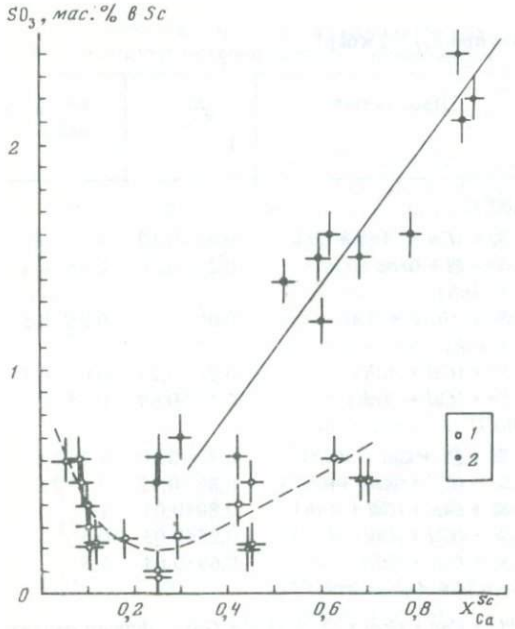


Рис. 2. Концентрация SO_3 в скаполитах, синтезированных при P_{fl} = 2 кбар
1 – 600° С; *2* – 800° С

800°С содержание SO_2 составляет от 0,5 до 2,6 мас.% при изменении состава скаполита от Me_{45} до Me_{92}. Исключением является кислый скаполит – мариалит (см. табл. 3, оп. 886), содержащий до 0,6 мас.% SO_3. Повышенную концентрацию серы в мариалите, синтезированном при 600°С, можно объяснить образованием минала скаполита $Na_4Al_3Si_9O_{24} \cdot HSO_4$, т.е. замещением в структуре мариалита NaCl на $NaHSO_4$. Возможность существования гидросульфат-мариалита была предсказана в [65] на основании изучения составов природных скаполитов. В ИК–спектрах серосодержащего мариалита обнаружена полоса поглощения 870 $см^{-1}$, которую можно сопоставить с полосой поглощения HSO_4^- (860 $см^{-1}$) по данным [66].

По аналитическим данным (см. табл. 2) были рассчитаны соотношения $X_{Me\text{-}CO_3}/X_{Me\text{-}SO_4}$. Содержание CO_2 в скаполитах оценивалось для некоторых скаполитов по ИК-спектрам [66], а также исходя из кристаллохимической формулы скаполитов. Обработка результатов опытов позволила получить значение свободной энергии (ΔG^{12}) реакции

$$Ca_4Al_6Si_6O_{24}SO_4 + CaCO_3 \rightleftarrows Ca_4Al_6Si_6O_{24}CO_3 + CaSO_4 , \quad (12)$$

$$K^{12} = (a_{Me\text{-}CO_3}\, a_{CaSO_4})/(a_{Me\text{-}SO_4}\, a_{CaCO_3}) . \quad (13)$$

Поскольку кальцит и ангидрит присутствуют в твердой фазе, $a_{Cal} = a_{Anh} = 1$. Принимая, что для основных скаполитов $a^{Sc}_{Me\text{-}CO_3} = X^{Sc}_{Me\text{-}CO_3}$ и $a_{Me\text{-}SO_4} = X_{Me\text{-}SO_4}$, получаем

$$K^{12} = (X_{Me\text{-}CO_3})/(X_{Me\text{-}SO_4}) . \quad (14)$$

Зная из экспериментов соотношения $X_{Me\text{-}CO_3}/X_{Me\text{-}SO_4}$, можно рассчитать ΔG^{12} при 600 и 800°С. По экспериментальным данным [40, 54, 60] о реакции $3An + Cal \rightleftarrows Me$ при различных T–P параметрах можно рассчитать, используя термодинамические данные [7, 20, 63], $\Delta G_{Me\text{-}CO_3}$ и затем по нашим опытным данным – зависимость $\Delta G_{Me\text{-}SO_4}$ от температуры

$$\Delta G_{Me\text{-}SO_4} = 0{,}667\,T - 3389{,}7 \text{ ккал/моль}. \quad (15)$$

Значения $\Delta G_{Me\text{-}SO_4}$, рассчитанные по (15) хорошо согласуются с величиной $\Delta G_{Me\text{-}SO_4}$, приведенной в [40]. Теперь, зная зависимости $\Delta G_{Me\text{-}CO_3}$ и $\Delta G_{Me\text{-}SO_4}$ от температуры, можно перейти к анализу условий равновесия обменной реакции скаполита с CO_2-SO_3-содержащим флюидом:

$$Ca_4Al_6Si_6O_{24}CO_3 + SO_3 \rightleftarrows Ca_4Al_6Si_6O_{24}SO_4 + CO_2 . \quad (16)$$

Реакция (16) практически не зависит от давления ($\Delta V_s \sim 0{,}001$ кал/бар), поэтому при известной температуре по реакции (16) можно рассчитать отношение f_{CO_2}/f_{SO_3} во

Таблица 4

Значения $\ln(f_{CO_2}/f_{SO_3})$ для природных метаморфических комплексов, рассчитанные по составам серосодержащих скаполитов

№ обр.	Местонахождение	Парагенезис	$\ln \frac{X^{Sc}_{Me\text{-}CO_3}}{X^{Sc}_{Me\text{-}SO_4}}$	t, °C	$\ln(f_{CO_2}/f_{SO_3})$
5-56	Чогарский массив, СССР) (данные авторов)	*Sc + Pl + Gr + CPx + Am*	−0,25	940 ± 30	16,4
–	Скури, Новые Гебриды [64]	*Pl + CPx + Sc + Cal + Qz*	1,21	900 ± 30	18,8
R804	Трубка Делегат, Австралия, [50]	*CPx + OPx + Pl + Sc + + Sp + Gr*	− 0,74	840 ± 25	18,2
K-21	Доддаканья, Индия [33]	*OPx + CPx + Am + Gr + + Pl + Sc + Qz*	− 0,50	810 ± 20	19,2
24	Маунт-Лофти, Австралия [48]	*Cal + CPx + Sc + Qz*	5,26	650 ± 50	29,7
15,16	Там же	*CPx + Cal + Qz + Am + Sc*	5,44	560 ± 40	32,8

флюиде. Получена следующая зависимость:

$$\ln(f_{CO_2}/f_{SO_3}) = \ln(X_{Me\text{-}CO_3}/X_{Me\text{-}SO_4}) + (58\,660 - 15T)/RT. \quad (17)$$

Точность оценки $\ln(f_{CO_2}/f_{SO_3})$ по (17) зависит от точности определения температуры, $X_{Me\text{-}CO_3}/X_{Me\text{-}SO_4}$ и погрешности расчета ΔG^{16}. Принимая точность оценки $X_{Me\text{-}CO_3}/X_{Me\text{-}SO_4}$ в 20 отн.%, погрешность расчета ΔG^{16} ±3 ккал, получаем при $X_{Me\text{-}CO_3}/X_{Me\text{-}SO_4} = 2 \pm 0{,}4$, 800±20°C величину $\ln(f_{CO_2}/f_{SO_3}) = 20{,}5 \pm 1$.

Для иллюстрации расчетов относительной летучести $\ln(f_{CO_2}/f_{SO_3})$ в метаморфических процессах мы рассмотрели ряд метаморфических комплексов, в которых встречены парагенезисы с серосодержащим скаполитом. Температуру образования парагенезисов рассчитывали по минеральным термометрам [15, 16, 56]. Результаты расчетов представлены в табл. 4. Гранулитовые комплексы отличаются друг от друга по отношению $\ln(f_{CO_2}/f_{SO_3})$ довольно сильно, несмотря на близкие температуры образования. Самая высокая относительная летучесть f_{SO_3} зафиксирована в гранулитах Чогара – $\ln(f_{CO_2}/f_{SO_3}) = 16{,}4$; самая низкая – в метаморфическом комплексе гранулитовой фации Доддаканья (Индия) – $\ln(f_{CO_2}/f_{SO_3}) = 19{,}2$. Амфиболитовый комплекс Маунт-Лофти (Австралия), содержащий парагенезисы со скаполитами, отличается относительно невысокими значениями относительной летучести $SO_3 - \ln(f_{CO_2}/f_{SO_3}) = 29{,}7–33{,}8$.

Определение абсолютных значений летучести SO_3 и всех других форм серы связано с оценкой величин f_{O_2}, f_{H_2O}, f_{CO_2} в метаморфическом флюиде, что в принципе возможно, поскольку в ряде работ [15, 16] разработаны и опробованы методы расчета этих величин при метаморфизме. Тем не менее знание даже отношения f_{CO_2}/f_{SO_3} в процессе эволюции метаморфизма открывает новые возможности изучения летучих компонентов при формировании земной коры.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ СТРУКТУРНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ И ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ ПЛАГИОКЛАЗОВ

Минеральные реакции, включающие плагиоклаз, представляют особенный интерес для реконструкции физико-химических условий метаморфизма. Эти реакции часто имеют большой объемный эффект, что позволяет использовать их в качестве геобарометров: гранат–плагиоклаз–силлиманит–кварц [1, 39], плагиоклаз–гранат–кварц–клинопироксен [56], плагиоклаз–амфибол–эпидот [17]. Кроме того, минеральные

равновесия с участием плагиоклаза и флюидной фазы типа

$$3An + H_2O + Cal \rightleftarrows 2Zo + CO_2;\ Gros + 2CO_2 \rightleftarrows An + 2Cal + Qz$$

являются индикаторами состава газов при метаморфизме. Равновесие плагиоклаз–калиевый полевой шпат существенно зависит от температуры, поэтому его удобно применять в качестве геотермометра для различных типов магматических и метаморфических пород [16, 19, 61, 62, 71]. Известны также геотермометры, основанные на распределении элементов (основных и примесных) между плагиоклазом и магматическим расплавом [35, 47].

Широкая распространенность плагиоклазсодержащих парагенезисов, участие плагиоклаза во многих минеральных реакциях – геотермометрах, геобарометрах и показателях состава минералообразующего флюида – делают актуальным изучение свойств твердого раствора плагиоклаза. Все перечисленные реакции до последнего времени рассчитывались на основании упрощенных моделей твердого раствора плагиоклаза [19, 28, 44], не учитывающих влияния структурного состояния и изменения функций смешения твердого раствора при варьировании температуры [57, 71]. К настоящему времени стала ясна ограниченность существующих моделей твердого раствора плагиоклаза и необходимость получения новых экспериментальных данных для расчета более точной модели.

Изучение упорядочения плагиоклазов в гидротермальных условиях

Работы последних лет [6, 19, 71] показали значительность вклада структурного упорядочения в расчет термодинамических функций смешения твердых растворов полевых шпатов. Существует ряд способов [26, 44, 57], позволяющих рассчитывать энтропию смешения твердого раствора плагиоклаза на основании статистических моделей заселения структурных позиций минерала атомами алюминия и кремния при изменении его состава от альбита до анортита. Однако модели, описывающей изменение энтропии смешения при изменении структурной упорядоченности, до сих пор нет. Несмотря на значительное число опытных данных, остается неясным механизм упорядочения в плагиоклазах. Даже для чистого альбита, хорошо изученного экспериментально [21–23, 51], существуют две точки зрения на механизм структурных превращений. В.Н. Зырянов [6] допускает возможность плавного перехода высокий альбит–низкий альбит и существование альбита с промежуточным структурным состоянием. Э.Э. Сендеров и Т.И. Щекина [21] на основании экспериментальных данных по структурным переходам альбита делают вывод о скачкообразном изменении степени упорядочения в узком температурном интервале ($680 \pm 20^\circ$C). Процессы упорядочения плагиоклазов экспериментально изучались в ряде работ [3, 12, 27, 37, 45], тем не менее остается неясным многое. Так, в [37, 45] удалось получить данные по структурным превращениям плагиоклазов только при температуре выше 700°C. На более низкие температуры существует лишь экстраполяция [69]. Автор [37], по-видимому, не смог достичь равновесного структурного состояния плагиоклазов при 700°C, так как в [3, 12] были получены более упорядоченные плагиоклазы тех же составов. Очень мало известно о влияниии давления на процессы упорядочения. Так, в работе [2] на основании изучения плагиоклазов из метаморфических комплексов делается вывод о большей упорядоченности плагиоклазов из глубинных метаморфических комплексов (по сравнению с плагиоклазами из пород амфиболитовой фации). Таким образом, в природных условиях степень упорядочения плагиоклазов пропорциональна давлению при их образовании (несмотря на более высокую температуру минерагенеза гранулитовых комплексов). Мольный объем серии высокий альбит–анортит действительно больше, чем серии низкий альбит–анортит, и повышение давления должно способствовать упорядочению плагиоклазов, но объемный эффект упорядочения невелик ($\sim 0{,}01$ кал/бар), поэтому требуются слишком большие давления ($\sim n \cdot 10$ кбар), чтобы дать заметное изменение степени упорядочения плагиоклазов.

Итак, к настоящему времени определены факторы, влияющие на структурное состояние плагиоклазов (T, P, время), но четких экспериментальных зависимостей не получено. Поэтому в наши задачи входило изучение процессов упорядочения плагиоклазов в зависимости от этих факторов (при 500–800°С, P_{H_2O} = 0,5–6 кбар) в гидротермальных условиях.

Техника и методы эксперимента

Исходные материалы. В качестве исходных материалов для опытов использованы стекла плагиоклазов, полученные плавлением смесей природных минералов и смесей окислов. Исходные смеси минералов (окислов) плавили в алундовых тиглях с крышкой в газовой печи (1600°С, время 2 ч) с закалкой сжатым воздухом. Время закалки тигля до 200°С составляло ~5 мин. При такой довольно длительной закалке в стеклах составов An_{80}–An_{100} появлялись центры кристаллизации, эти участки потом отбирали вручную. Специальные исследования стекол – оптические, рентгеновские, микрорентгеновские – показали их аморфность, отсутствие посторонних фаз и гомогенность по составу, который точно соответствует составам (и кристаллохимическим формулам) плагиоклазов. Следует отметить, что стекла основных плагиоклазов несколько пересыщены глиноземом. Такое же пересыщение окисью алюминия наблюдается и для стекла альбита, выплавленного при 1800°С. Очевидно, оно связано с выносом натрия при плавлении и одновременном переходе алюминия из тигля в расплав. Тем не менее расхождения в концентрациях элементов, рассчитанных по теоретическим формулам и полученных при анализах стекол, находятся в пределах погрешностей микрозондового анализа [18], поэтому исходные материалы опытов – плагиоклазовые стекла – можно считать достаточно стехиометричными. В опытах использовали также природный альбит. Иногда в навески добавляли аморфный кремнезем (марки "о.с.ч.").

Аппаратура. Опыты проводили в автоклавах и гидротермальных установках с внешним нагревом и холодным затвором. Температуру измеряли термопарами ТПП-1 и хромель-алюмелевыми и регистрировали самопишущими потенциометрами КСП-4. Регулировку температуры осуществляли: в автоклавных печах – регуляторами ВРТ-3 (точность регулировки ±2°С), с гидротермальных установках – регуляторами RT (ГДР), точность ±5°С. Давление в автоклавах задавалось коэффициентом заполнения по P–V–T данным К. Бернема [30], погрешность ±0,1 кбар. В гидротермальных установках давление задавалось с точностью ±0,05 кбар.

Методы анализа. Рентгеновский анализ продуктов опытов проводили порошковым методом на приборах ДРОН-1, 5; ДРОН-2, 0; ДРОН-3, 0; HZG-4, использовали медное излучение (Cu_{K_α}). Степень упорядочения плагиоклазов оценивали по межугловому расстоянию $\Delta 2\theta_{131-1\bar{3}1}$. Погрешность определения $\Delta 2\theta_{131-1\bar{3}1}$ составляла ±0,025°С.

Микрорентгеноспектральный анализ стекол и синтетических плагиоклазов выполняли на микрозондах "JXA-5A", "Camebax" (с применением энергодисперсионного детектора). Погрешность микрозондового анализа составляет: Na_2O, K_2O – 3–4 отн.%, Al_2O_3, SiO_2, CaO – 1–2 отн.%, таким образом, погрешность определения X_{Ca}^{Pl} может достигать 2,5 мол.% [18].

Методика опытов. Опыты проводили в основном по ампульной методике. Сохранность содержимого ампул в ходе опытов контролировали взвешиванием. Ампулу помещали в автоклав или в безградиентную зону реактора установки высокого давления. Выдержка в опытах составляла от 2 до 840 ч. Закалку автоклавов проводили в воде (со скоростью ~10–20 град/с), реакторов УВД – в струе сжатого воздуха (со скоростью 2 град/с). Затем ампулы извлекали из автоклава (реактора), взвешивали (обычно изменения в весе не превышали 1–2 мг) и вскрывали либо в замороженном состоянии, либо прокалыванием иглой, чтобы предотвратить выброс содержимого. Ампулы доводили до постоянного веса нагреванием в сушильном шкафу. По разности весов определяли количество воды в ампуле. По содержанию воды рассчитывали коэффициент "обводненности" k. Летучесть кислорода в опытах задавали буфером Ni–NiO.

Обсуждение результатов

Результаты опытов по упорядочению плагиоклазов при их кристаллизации из стекол представлены в табл. 5. Специальные опыты показали, что кристаллизация плагиоклаза из стекла при 500°С происходит за 120 ч, при 700°С – за 24 ч, при 800°С – за 2 ч. Интерпретацию замеров $\Delta 2\theta_{131-1\bar{3}1}$ проводили по диаграмме Г. Бамбауэра [27]. Эту величину пересчитывали на содержание алюминия в позициях T_1O и $\langle T_1m\rangle$ по методике [46]. Из первых же серий опытов стало ясно, что зависимость $\Delta 2\theta_{131-1\bar{3}1}$ от времени выдержки очень слабая. Создавалось впечатление, что разброс точек вызывается какой-то посторонней причиной. Опыты при высоких давлениях (6 кбар, 700°С) свидетельствовали о меньшей упорядоченности плагиоклазов, чем при малых давлениях (1 кбар, 700°С). Это никак нельзя объяснять с точки зрения влияния давления (на твердые фазы) на упорядочение плагиоклаза. В. Йоханнес [42], синтезируя плагиоклазы из стекол при P_{H_2O} = 2 кбар и 650°С (длительность опытов 48 ч), получил более упорядоченные плагиоклазы, чем в наших опытах при 700°С и 6 кбар. Также было непонятным большее упорядочение полученных нами плагиоклазов, чем в опытах [37]. Объяснением этих результатов могла быть предложенная В.Н. Зыряновым [6] концепция об изменении структурного состояния полевых шпатов при выщелачивании из них кремнезема. Действительно, допуская, что SiO_2 выносится по-разному из неэквивалентных позиций структуры, можно предполагать уменьшение упорядоченности плагиоклазов, так как будет возрастать относительная концентрация алюминия в позициях $T_1m = T_2O = T_2m$ (за счет нарушения стехиометрии плагиоклаза). Для изменения межуглового расстояния $\Delta 2\theta_{131-1\bar{3}1}$ на 0,1° необходимо убрать (выщелочить) примерно 0,08 структур. ед. кремния из 1 моль плагиоклаза (1 мас.% от общего количества исходного плагиоклаза). Подобная гипотеза подтверждается данными работ [24, 32], показывающая разное (инконгруэнтное) выщелачивание Na, Si и Ca, Al гидротермальным флюидом из плагиоклазов. Для экспериментальной проверки этого предположения были поставлены специальные опыты с переменным значением k. Некоторые результаты, полученные для состава X_{Ca}^{Pl} = 0,1 при P_{H_2O} = = 1 и 6 кбар, показаны на рис. 3. Видно, что максимальное упорядочение достигается при значении k = 1–3 и P_{H_2O} = 1 кбар. Таким образом, прямые опыты указывают на влияние "коэффициента обводненности" на структурное состояние плагиоклазов. Вынос SiO_2 из плагиоклаза можно подтвердить точным химическим анализом [6]. Микрозондовые анализы синтетических гидротермально-обработанных плагиоклазов не обнаружили (в пределах точности анализа) изменения соотношения Si/Al, т.е. выноса SiO_2 из плагиоклазов во время опытов. Однако можно отметить, что синтетические плагиоклазы более основные, чем исходные стекла: расхождение в среднем составляет 1,5 мол.%, но оно всегда направлено в сторону большей основности. Скорее всего, изменение в составах *Pl* связано с выносом кремния и натрия в гидротермальный раствор.

Для предотвращения выщелачивания SiO_2 и получения максимально упорядоченных *Pl* в исходную навеску добавляли аморфный кремнезем. Действительно, при 800°С насыщение раствора SiO_2 давало такой же эффект, как и увеличение k до 2–3. Отметим, что добавление кварца дает эффект только при 700–800°С; при более низкой температуре оно практически не способствует упорядочению плагиоклазов. Это можно объяснить более сильной температурной зависимостью растворимости SiO_2 в воде по сравнению с полевыми шпатами [43].

Процессы упорядочения плагиоклазов лучше всего описываются зависимостью $\Delta 2\theta_{131-1\bar{3}1}$ от совмещенного параметра $k\tau$ (рис. 4). Параметр $k\tau$ нельзя увеличивать, повышая только k: при $k > 2$ сильно возрастает продолжительность опытов. Определив оптимальное значение $k\tau$, можно рассчитать время, необходимое для достижения равновесия при разных температурах. Результаты опытов по максимальному упорядочению (при оптимальной длительности и добавлении SiO_2 в навеску) плагиоклаза приведены в табл. 5. Лучше всего упорядочивается плагиоклаз состава An_{10}. Значения

Таблица 5

Результаты опытов по упорядочению плагиоклазов в гидротермальных условиях

№ оп.	X_{Ca}^{Pl}	k	τ, ч	$k\tau$	$\Delta 2\theta_{131-1\bar{3}1}$	$t_1 o$	$\langle t_1 m \rangle$
1	2	3	4	5	6	7	8
			500° С, 1 кбар				
502	0,01	0,13	240	31	1,89	0,371	0,213
533	0,10	0,17	820	139	1,89	0,409	0,230
534	0,18	0,17	820	139	1,88	0,452	0,243
536	0,52	0,17	820	139	1,97	0,533	0,329
537	0,66	0,17	820	139	2,04	0,545	0,372
538	0,85	0,17	820	139	2,10	0,580	0,422
			600° С, 1 кбар				
503	0,01	0,19	240	46	1,95	0,322	0,229
589	0,10*	0,41	168	69	1,76	0,516	0,195
584	0,10	0,40	168	67	1,72	0,549	0,184
805	0,18*	1,83	500	917	1,86	0,468	0,237
806	0,29*	1,83	500	917	1,84	0,535	0,252
807	0,38*	1,83	500	917	1,92	0,504	0,291
			700° С, 1 кбар				
504	0,01	0,25	240	60	1,92	0,346	0,221
393	0,01	0,50	24	12	1,88	0,379	0,210
375	0,06	0,31	96	32	1,78	0,482	0,192
703а	0,10	0,40	120	48	1,79	0,492	0,203
706б	0,10	1,00	790	790	1,72	0,549	0,183
704б	0,10	0,73	788	575	1,74	0,533	0,189
785	0,38	2,00	204	408	1,88	0,542	0,279
			700° С, 6 кбар				
562	0,00	0,21	20	4	1,88	0,375	0,208
594	0,10	0,10	216	22	1,87	0,426	0,229
600	0,10	3,15	336	1058	1,76	0,516	0,195
567	0,18*	0,53	24	13	1,85	0,477	0,234
799	0,18	2,00	190	380	1,83	0,494	0,229
800	0,29*	2,00	190	380	1,85	0,526	0,255
			800° С, 0,5 кбар				
729	0,00	2,70	48	131	1,86	0,391	0,203
730	0,10*	2,70	48	131	1,76	0,516	0,195
722	0,14*	0,10	6	0,6	1,78	0,518	0,207
779	0,21	0,05	200	10	1,82	0,515	0,232
780	0,50	2,80	200	560	1,92	0,565	0,312
781	0,66	2,80	200	560	2,06	0,526	0,378
782	0,78	3,00	200	600	2,10	0,552	0,409
725	0,10	0,10	2	0,2	1,93	0,375	0,242

*В навеску добавлялся аморфный кремнезем.

$\Delta 2\theta_{131-1\bar{3}1}$ составляют: при 600°С, 1 кбар – 1,72; при 700°С, 1 кбар – 1,72; при 700°С, 6 кбар – 1,76; при 800°С, 0,5 кбар – 1,76. Изменение температуры на 200° практически не повлияло на степень упорядочения плагиоклазов (напомним, что точность определения $\Delta 2\theta_{131-1\bar{3}1} = \pm 0{,}025^\circ$). Сопоставление полученных данных с результатами [37] показало различия в значениях $\Delta 2\theta_{131-1\bar{3}1}$, вызванное, скорее всего, недостижением равновесного упорядочения *Pl* в опытах [37]. Примерно равная степень упорядочения плагиоклаза при 600 и 800°С косвенно может свидетельство-

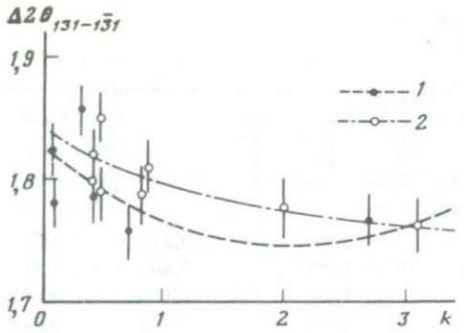
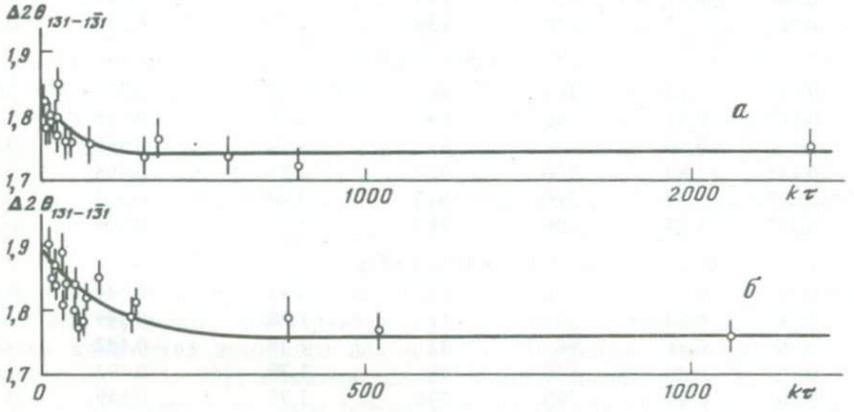


Рис. 3. Зависимость упорядочения плагиоклазов ($\Delta 2\theta_{131-1\bar{3}1}$) от коэффициента "обводненности" k в опытах одинаковой продолжительности при $T = 700°$ С, $X_{Ca}^{Pl} = 0{,}1$
1 – P_{H_2O} = 1 кбар; *2* – P_{H_2O} = 6 кбар

Рис. 4. Зависимость упорядоченности плагиоклазов ($\Delta 2\theta_{131-1\bar{3}1}$) от величины $k\tau$ ($X_{Ca}^{Pl} = 0{,}1$)
а – 700° С, P_{H_2O} = 1 кбар; *б* – 700° С, P_{H_2O} = 6 кбар



вать о повышении температуры перехода высокой структурной формы плагиоклаза в низкую с повышением количества анортитового минала в плагиоклазе.

Аналогичный механизм упорядочения плагиоклазов может осуществляться и в природных условиях. При параметрах гранулитовой фации P_{H_2O} уменьшается за счет увеличения степени восстановленности метаморфического флюида [15, 16]. По-видимому, можно говорить об относительной "сухости" гранулитового флюида. Соответственно вследствие роста растворимости SiO_2 с температурой этот "сухой" флюид будет ближе к насыщению SiO_2, а выщелачивание кремнезема из плагиоклазов может быть минимальным (для бескварцевых парагенезисов). Длительность ($\sim 10^6$ лет) процессов регионального метаморфизма способствует упорядочению плагиоклазов. Относительно низкие P–T параметры ($\lesssim 600°$ С) амфиболитовой фации и относительная обводненность флюида способствует выщелачиванию SiO_2 из плагиоклазов, в то время как процессы упорядочения при таких температурах идут значительно медленнее. С этим может быть связана относительно большая упорядоченность плагиоклазов из метаморфических комплексов высокого давления.

Экспериментальное изучение обменного равновесия плагиоклаз–водно-солевой раствор при 500–700° С и P_{fl} = 1 кбар

Катионно-обменные реакции плагиоклазов с водными растворами хлоридов позволяют изучить свойства твердых растворов плагиоклазов (выполнить расчет коэффициентов активности альбитового и анортитового миналов), а также их субсолидусные фазовые соотношения. Впервые реакция

$$2NaAlSi_3O_8 + CaCl_2 \rightleftarrows CaAl_2Si_2O_8 + 4SiO_2 + 2NaCl \qquad (18)$$

экспериментально была исследована в работе Ф. Орвилля [58] при 700° С, 2 кбар. Эти данные позволили выполнить расчет $G^e_{Ab,An}$ в твердом растворе плагиоклаза [19, 58].

В то же время методы анализа [58] (валовой химический анализ навески) не давали информации об областях распада твердого раствора *Pl*, предсказанных в [69]. Кроме того, незначительная продолжительность опытов [58] (12 дней) оставляла сомнения в достижении равновесия относительно образования областей несмесимости твердого раствора. Синтезированные Ф. Орвиллем плагиоклазы относятся к серии высокий альбит–анортит. Однако при той же температуре были получены более упорядоченные плагиоклазы [3, 12]. Из данных [58] невозможно также получить температурную зависимость $G^{e}_{Ab,An}$, на которую указывает пересчет результатов [67, 68] по равновесию *Pl–Ksp*, выполненный в [11]. Поэтому необходимо было изучить распределение Ca, Na между плагиоклазом и водно-солевым флюидом при двух температурах (500, 700°C) и одном давлении флюида и субсолидусные отношения плагиоклаза с применением микрозондового анализа для определения составов твердой фазы.

Методика опытов детально изложена в [12]. Флюид задавался 1 *M* раствором $CaCl_2$ + + NaCl. Исходными материалами служили стекла плагиоклазов различного состава. Опыты проводили в основном в автоклавах. Точность регулировки температуры составляла ±2°C, давление задавалось коэффициентом заполнения автоклава – по данным [30], погрешность по давлению оценивается в ±0,1 кбар. Состав раствора определяли на атомно-адсорбционном спектрометре AAS-1 [12], твердой фазы – на микрозондах "JXA-5A" и "Camebax" с энергодисперсионным детектором "Tracor". Анализ мелких частиц (< 5 мкм) проводили по специальной методике [4] с предварительным диспергированием навески ультразвуком и нанесением частиц на бериллиевую подложку. Точность определения состава *Pl* в среднем составляет ±5 мол. %, раствора – ±5 отн.%.

Опыты показали, что для достижения равновесия гомогенный плагиоклаз–раствор при 700°C достаточно 5 сут [12]; при 500°C – 60 дней, т.е. скорость реакции (18) с уменьшением температуры резко снижается. Подход к равновесной изотерме с двух сторон требует нереальной длительности опытов, так как в [58] установлено, что скорость обратной реакции (18) примерно на 2 порядка ниже, чем прямой. Достижение равновесия при образовании областей распада твердого раствора плагиоклаза требует продолжительности опытов при 700°C ~20 сут, при 500°C ~90 сут. Следует отметить, что в опытах при 700°C в навеске одновременно образовывались зерна, резко различные по составу: $An_{67\pm5}$ и $An_{92\pm5}$, характеризующие границы области распада. При 500°C даже при значительной продолжительности опытов (90 сут) в навеске фиксировались зерна среднего состава (An_{70}), отвечающие равновесию раствора с гомогенным плагиоклазом, и другие зерна ($An_{50\pm7}$ и $An_{85\pm7}$), свидетельствующие о наличии области распада. С увеличением продолжительности опытов (при 500°C) возрастало количество зерен состава $An_{50\pm7}$ и $An_{85\pm7}$, но оставались и зерна средних составов (An_{70}). Очевидно, что получение такой же ясной картины по областям распада твердого раствора плагиоклаза, как при 700°C, требует очень большой длительности опытов (до нескольких лет), что представляется трудноосуществимым. Тем не менее крайние составы зерен практически оставались постоянными, что может свидетельствовать о достижении границ области распада. Так, при 500°C можно наметить две области несмесимости твердого раствора: одну при составах An_5–An_{35}, другую – при An_{50}–An_{85}. Следует отметить, что результаты наших опытов при 700 и 500°C хорошо согласуются с границами областей несмесимости плагиоклаза, полученными в работе [69], в которой предложена полуколичественная *T–X* диаграмма плагиоклазов, основанная на данных электронной микроскопии природных плагиоклазов.

Распределение кальция и натрия между плагиоклазом и водно-солевым флюидом мы изучали при 500 и 700°C и P_{fl} = 1 кбар. С учетом данных [36] мы проводили опыты в условиях существования гомогенного флюида, т.е. в надкритической области. Результаты опытов показывают (рис. 5), что при температуре 500–700°C, P_{fl} = 1 кбар плагиоклаз более кальциевый, чем равновесный с ним флюид. Распределение Ca между плагиоклазом и водно-солевым флюидом резко отличается от идеального. С повышением температуры кальций перераспределяется из плагиоклаза в раствор. Наши данные

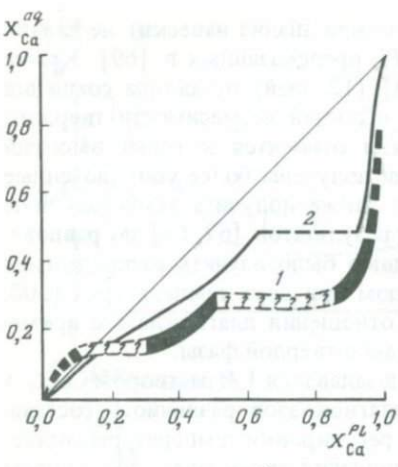


Рис. 5. Изотермы распределения Ca, Na между плагиоклазом и водно-солевым флюидом (*a g*) при 500 (*1*) и 700° C (*2*) и P_{fl} = 1 кбар

по температурной зависимости распределения Ca между плагиоклазом и водно-солевым раствором отличаются от результатов, полученных в работе [36]. Это различие можно объяснить недостаточной продолжительностью опытов [36] при 500°C (не более 35 сут). Как показывают наши данные, за это время равновесие не достигается. Размер области несмесимости плагиоклазового твердого раствора, полученной при 500°C, 1 кбар в работе [36], составляет An_{50}–An_{75} (у нас An_{50}–An_{85}), что также говорит о неполном завершении реакций катионного обмена и распада твердого раствора плагиоклаза. При 700°C времени опытов [36] (~13 сут) было явно недостаточно для получения области распада *Pl* в интервале составов An_{67}–An_{92} [12]. Тем не менее температурная зависимость распределения кальция между плагиоклазом и водным раствором в интервале 700–800°C в [36] такая же, как и в наших опытах, поэтому данные [36] при 700 и 800°C можно считать более равновесными, чем при 500°C.

Результаты нашей работы позволяют наметить качественные особенности природных процессов взаимодействия гидротермального флюида с плагиоклазом. Так, широко распространенные процессы альбитизации нельзя объяснить только снижением температуры и соответствующим перераспределением Ca между плагиоклазом и раствором. Для средних составов плагиоклазов необходим подток гидротермальных растворов, существенно обогащенных натрием. Только в кислой области составов ($X_{Ca}^{Pl} < 0{,}15$) альбитизация плагиоклаза может объясняться обогащением плагиоклаза натрием за счет раствора при снижении температуры.

Влияние Al-Si упорядочения на термодинамические свойства плагиоклазов

Отсутствие экспериментальных данных по термодинамике упорядоченных разновидностей плагиоклазов приводит к необходимости при расчетах минеральных равновесий использовать известные данные [57] о свойствах высокотемпературной, разупорядоченной серии высокий альбит–анортит. Справедливость применения этих данных для упорядоченных разностей сомнительна. Поэтому мы решили оценить влияние структурного упорядочения на расчет термодинамических свойств твердого раствора плагиоклаза.

Для решения этой задачи мы воспользовались усовершенствованным вариантом модели Д. Керрика и Л. Даркена [44] для высокотемпературных серий плагиоклазов [57]. Анализ кристаллохимических предпосылок этой модели (отсутствие локального баланса зарядов NaSi–CaAl и полный ближний порядок в расположении тетраэдрических атомов алюминия и кремния) показал, что она фактически отвечает представлению об удвоенной, 14 Å ячейке типа анортита для любого состава плагиоклаза серии высокий альбит–анортит. На основе этого представления (сопоставимого с моделью "расщепленного атома" Г. Мегоу [52]) можно показать, что область существования структуры с 14 Å ячейкой в координатах упорядоченность–состав ограничена линией t_1o-$\langle t_1m\rangle 0{,}33\,X_{Ab}^{Pl}$, соответствующей предельной упорядоченности, равной 0,5 структур. ед. Al в позиции T_1O (t_1o = 0,5). Для расчета активностей альбита и анортита в высоком плагиоклазе, упорядоченном до значения t_1o = 0,5, мы предлагаем формулы:

$$a_{Ab} = (3 - 2X_{Ab})^{1/2}(X_{Ab})^2 \exp[(X_{Ab}^2(28230 - 39520X_{Ab}))/8{,}31T], \quad (19)$$

$$a_{An} = 0{,}192(1 + 2X_{An})^{3/2} X_{An} \exp[(X_{Ab}^2(8470 + 39520X_{An}))/8{,}31T]. \quad (20)$$

Формулы (19) и (20) получены по методу, детально изложенному в работе [44], кроме того, при их выводе использовались данные по энтальпии смешения серии высокий альбит–анортит [57].

В структуре с 7 Å ячейкой ближний порядок в расположении атомов (т.е. фактически выполнение правила Ловенштейна) алюминия и кремния может быть реализован только для чистого и полностью упорядоченного альбита ($t_1o = 1$). Плагиоклазы, характеризующиеся промежуточными значениями упорядоченности ($0{,}5 < t_1o < 1$), могут представлять собой либо механические смеси двух фаз (низкого альбита с 7 Å ячейкой и высокого плагиоклаза с 14 Å ячейкой), либо метастабильные структуры, сложенные доменами такого же типа. Изложенные представления о промежуточных плагиоклазах ($0{,}5 < t_1o < 1$) сопоставимы с предположением Ф. Орвилля [59] о характере несмесимости в перистеритовых составах плагиоклаза, с данными о доменном строении *e*-плагиоклазов [70], а также с существованием фазового перехода между высокой и низкой структурными формами альбита, экспериментально полученного в [21]. Активность альбита или анортита в механической смеси двух фаз должна определяться лишь свойствами фазы переменного состава – высокого плагиоклаза с 14 Å ячейкой ($t_1o = 0{,}5$). Поэтому в формулы для расчета активностей альбитового и анортитового миналов плагиоклаза (19) и (20) следует подставлять не мольные доли X_{Ab}^{Pl} и X_{An}^{Pl}, характеризующие валовой состав плагиоклаза, а мольные доли, отражающие состав доменов или (при $t_1o < 0{,}5$) отдельной фазы высоких плагиоклазов. Для пересчета валового состава на состав высокого плагиоклаза мы предлагаем уравнение

$$X_{An}^{h\text{-}Pl} = (0{,}667 X_{An}^{Pl})/[1 - (t_1o - \langle t_1m \rangle) - 0{,}333 \cdot X_{An}^{Pl}]. \quad (21)$$

Формула (21) справедлива для упорядоченности плагиоклаза $0{,}5 < t_1o < 1$. Уравнение (21) фактически изымает из валового состава плагиоклазов долю фазы низкого альбита, поэтому эффект упорядочения оказывается эквивалентным смещению валового состава плагиоклаза в сторону анортита.

Выводы

1. Экспериментально оценены границы полей устойчивости скаполитов различного состава при 500–900°С, 1–5 кбар при переменном значении X_{CO_2} и a_{NaCl}. Показано влияние кислотности флюида на стабильность кислого скаполита – мариалита.

2. Экспериментально изучено вхождение серы в скаполиты в гидротермальных условиях при 600–800°С, 2 кбар. На основании опытных данных выведена зависимость, позволяющая рассчитать по составу скаполита относительную летучесть f_{SO_3} в минералообразующем флюиде.

3. Рассчитаны значения $\ln(f_{CO_2}/f_{SO_3})$ для ряда метаморфических комплексов гранулитовой и амфиболитовой фаций, в парагенезисах которых присутствует серосодержащий скаполит.

4. Экспериментально изучено влияние насыщенности раствора кремнеземом на процессы структурного упорядочения плагиоклазов и определены оптимальные условия упорядочения плагиоклазов.

5. При 600–800°С получены равновесные значения $\Delta 2\theta_{131'-1\bar{3}1}$ и рассчитано распределение алюминия по неэквивалентным позициям структуры. Показано, что плагиоклазы в наших опытах упорядочивались до концентрации Al в $T_1O = 0{,}5 \pm 0{,}05$.

6. Экспериментально изучена катионообменная реакция плагиоклаза с водно-солевым раствором при 500, 700°С и $P_{fl} = 1$ кбар.

7. Экспериментально получены области несмесимости твердого раствора плагиоклаза: при 700°С – $An_{67\pm5}$–$An_{92\pm5}$; при 500°С – $An_{50\pm5}$–$An_{35\pm7}$ и $An_{50\pm7}$–$An_{85\pm7}$.

8. Рассчитано влияние Al-Si упорядочения на термодинамические свойства твердого раствора плагиоклаза. Предложены уравнения, позволяющие рассчитывать активности альбитового и анортитового миналов для упорядоченных разностей плагиоклазов.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Аранович Л.Я., Подлесский К.К.* Гранат-плагиоклазовый геобарометр // Докл. АН СССР. 1980. 251, № 5. С. 1216–1219.
2. *Блинова Г.К.* Состав и структурное состояние плагиоклазов различного генезиса: Автореф. дис. ... канд. геол.-минерал. наук. М.: МГУ, 1981. 20 с.
3. *Бычков А.М., Котельников А.Р.* О структурных превращениях плагиоклазов в гидротермальных условиях // Геохимия. 1982. № 7. С. 1051–1053.
4. *Ван К.В., Доронин В.П.* Количественный локальный рентгеноспектральный анализ индивидуальных частиц и фаз с размерами 1–5 мкм. Черноголовка: ОИХФ, 1985. 48 с.
5. *Дир У.А., Хауи Р.А., Зусман Дж.* Породообразующие минералы. М.: Мир, 1966. Т. 4. 482 с.
6. *Зырянов В.Н.* Фазовое соответствие в системах щелочных полевых шпатов и фельдшпатоидов. М.: Наука, 1981. 218 с.
7. *Карпов И.К., Киселев А.И., Летников Ф.А.* Моделирование природного минералообразования на ЭВМ. М.: Недра, 1976. 256 с.
8. *Котельников А.Р.* Устойчивость скаполита в гидротермальных условиях // Геохимия. 1978. № 5. С. 780–782.
9. *Котельников А.Р.* Изучение равновесия карбонат–скаполит–плагиоклаз: Автореф. дис. ... канд. геол.-минерал. наук. М.: МГУ, 1979. 22 с.
10. *Котельников А.Р.* Экспериментальное изучение скаполит-плагиоклазового равновесия при $T = 500^\circ$ С и $P_{fl} = 1000$ бар // Породообразующие минералы и их равновесия. М.: Изд-во МГУ, 1979. С. 86–99.
11. *Котельников А.Р.* Расчет функций смешения твердого раствора плагиоклаза // Геохимия. 1980. № 2. С. 226–230.
12. *Котельников А.Р., Бычков А.М., Чернавина Н.И.* Экспериментальное изучение распределения кальция между плагиоклазом и водно-солевым флюидом при 700° С и $P_{fl} = 100$ кГ/см^2 // Геохимия. 1981. № 5. С. 707–721.
13. *Мельник Ю.П.* Термодинамические константы для анализа условий образования железных руд. Киев: Наук. думка, 1972. 193 с.
14. *Перчук Л.Л.* Физико-химическая петрология гранитоидных и щелочных интрузий Центрального Туркестано-Алая. М.: Наука, 1964. 241 с.
15. *Перчук Л.Л.* Термодинамический режим глубинного петрогенеза. М.: Наука, 1973. 312 с.
16. *Перчук Л.Л., Рябчиков И.Д.* Фазовое соответствие в минеральных системах. М.: Недра, 1976. 288 с.
17. *Плюснина Л.П.* Экспериментальное исследование метаморфизма базитов. М.: Наука, 1983. 160 с.
18. *Рид С.* Электронно-зондовый микроанализ. М.: Мир, 1979. 423 с.
19. *Саксена С.* Термодинамика твердых растворов породообразующих минералов. М.: Мир, 1975. 206 с.
20. *Семенов Ю.В., Сидоров Ю.И., Киселева И.А.* и др. Термодинамические свойства мариалита // Геохимия. 1981. № 2. С. 242–247.
21. *Сендеров Э.Э., Щекина Т.И.* О стабильности структурных форм альбита и условиях образования их в природе // Геохимия. 1976. № 2. С. 159–175.
22. *Сендеров Э.Э., Щекина Т.И., Тобелко К.И.* Изучение кристаллизации низкого альбита // Геохимия. 1971. № 8. С. 963–973.
23. *Щекина Т.И., Сендеров Э.Э., Бычков А.М., Тобелко К.И.* Кинетика упорядочения альбита в щелочных гидротермальных растворах // Геохимия, 1973. № 1. С. 35–46.
24. *Adams J.B.* Differential solution of plagiclase in supercritical water // Amer. Miner. 1968. **53.** P. 1603–1613.
25. *Aitken B.G.* T–X_{CO_2} stability relations and phase equilibria of a calcic carbonate-scapolite // Geochim. et cosmochim. acta. 1983. **47.** P. 351–362.
26. *Andersen G.R., Mazo R.M.* Statistical mechanical models for aluminium–silicon disorder in plagioclase // Amer. Miner. 1980. **65.** P. 75–80.
27. *Bambauer H.V., Corlett M., Eberhard E., Wiswanathan K.* Diagrams for determination of plagioclase using X-ray powder methods. III // Schweiz. miner. und petrogr. Mitt. 1967. **47**, N 1. S. 333–349.
28. *Barron L.M.* A comparasion of two models of ternary excess free energy // Contribs. Mineral. and Petrol. 1976. **57**, N 1. P. 71–81.
29. *Bowers T.S., Helgeson H.* Calculation of the thermodynamic and geochemical consequences of nonideal mixing in the system H_2O–CO_2–NaCl on phase relations in geologic systems: Equation of state for H_2O–CO_2–NaCl fluids at high pressures and temperatures // Geochim. et cosmochim. acta. 1983. **47.** P. 1247–1275.
30. *Burnham C.W., Holloway J.R.* The specific volume of water in the range 1000 to 8900 bars, 20 to 900° C // Amer. J. Sci. A. 1969. **267.** Schairer. P. 70–95.
31. *Chappel B.W., White A.J.R.* The X-ray spectrographic determination of sulfur coordination in scapolite // Amer. Miner. 1968. **53.** P. 1735–1738.
32. *Currie K.L.* On the solubility of albite in supercritical water in the range 400 to 600° C and 750 to 3500 bars // Amer. J. Sci. 1968. **266.** P. 321–341.

33. *Devaraju T.C., Coolen J.M.* Mineral chemistry and $P-T$ conditions of formation of a basic scapolite-garnet-pyroxene granulite from Doddokanya, Misore district // J. Geol. Soc. India. 1983. **24**. P. 404–411.
34. *Donnay G., Shaw C.F., Butler I.S., O'Neil J.R.* The presence of HCl in scapolites // Canad. Miner. 1978. **16**. P. 341–345.
35. *Drake M.J.* Plagiclase-melt equilibria // Geochim. et cosmochim. acta. 1976. **40**, N 4. P. 457–465.
36. *Dujon S.C., Lagache M.* Echange entre plagioclases et solution aquenses de chlorures sodi-calciques a differentes pressions et temperatures (400 a 800°C, 1 a 3 kilobars) // Bull. Miner. 1984. **107**. P. 553–569.
37. *Eberhard E.* Zur Synthese der Plagioclase // Schweiz. miner. und petrogr. Mitt. 1967. **47**. S. 385–398.
38. *Ellis D.E.* Stability and phase equilibria of chloride and carbonate bearing scapolite at 750°C and 4000 bar // Geochim. et cosmochim. acta. 1978. **42**, N 8. P. 1271–1281.
39. *Ghent E.D.* Plagiclase–garnet–Al_2SiO_5–quartz: a potential geobarometer–geothermometer // Amer. Miner. 1976. **61**. P. 710–714.
40. *Goldsmith J.R., Newton R.C.* Scapolite–plagioclase stability relations at high pressures and temperatures in the system $NaAlSi_3O_8$–$CaAl_2Si_2O_8$–$CaCO_3$–$CaSO_4$ // Ibid. 1977. **62**, N 11/12. P. 1063–1081.
41. *Hietanen A.* Scapolite in the Belt Series in the St. Joe-Clearwater region, Idaho // Geol. Soc. Amer. Spec. Pap. 1967. **86**. P. 54–60.
42. *Johannes W.* Melting of plagioclase in the system $Ab-An-H_2O$ and $Qz-Ab-An-H_2O$ at P_{H_2O} = 5 kbar and equilibrium problems // Contribs. Mineral. and Petrol. 1978. **66**. P. 295–303.
43. *Kennedy G.C.* The hydrothermal solubility of silica // Econ. Geol. 1944. **39**, N 1. P. 25–36.
44. *Kerrick D.M., Darken L.S.* Statistical thermodinamic models for ideal oxide and silicate solid solutions, with application to plagioclase // Geochim. et cosmochim. acta. 1975. **39**. P. 1431–1442.
45. *Kroll H., Müller W.* X-ray and electron-optical investigation of synthetic high-temperature plagioclase // Phys. and Chem. Miner. 1980. **5**. P. 255–277.
46. *Kroll H., Ribbe P.H.* Determinative diagrams for Al, Si order in plagioclases // Amer. Miner. 1980. **65**, N 5/6. P. 449–457.
47. *Kudo A.M., Weill D.F.* An igneous plagioclase thermometer // Contribs Mineral. and Petrol. 1970. **25**, N 1. P. 52–66.
48. *Kwak T.A.P.* Scapolite compositional change in a metamorphic gradient and its bearing on the identification of metaevaporite sequences // Geol. Mag. 1977. **114**, N 5. P. 343–354.
49. *Liang Xiangfi.* An experimental study of physico-chemical conditions for the formation of scapolite in the hydrothermal system // Acta geol. sin. 1982. N 2. P. 136–148.
50. *Lovering J.F., White A.J.R.* Granulitic and eclogitic inclusions from basic pipes at Delegate, Australia // Contribs Mineral. and Petrol. 1969. **21**. P. 9–52.
51. *Martin R.F.* The hydrothermal synthesis of low albite // Ibid. **23**. P. 323–339.
52. *Megaw H.D.* Order and disorder in the feldspars // Miner. Mag. 1959. **32**. P. 226–254.
53. *Milhollen G.L.* Synthesis of scapolite under magmatic conditions // Amer. Miner. 1974. **59**. P. 618–620.
54. *Newton R.C., Goldsmith J.R.* Stability of the scapolite meionite ($3CaAl_2Si_2O_8 \cdot CaCO_3$) at high pressures and storage of CO_2 in the deep crust // Contribs Mineral. and Petrol. 1975. **49**. P. 49–62.
55. *Newton R.C, Goldsmith J.R.* Stability of end member scapolites: $3NaAlSi_3O_8 \cdot NaCl$, $3CaAl_2Si_2O_8 \cdot CaCO_3$, $3CaAl_2Si_2O_8 \cdot CaSO_4$ // Ztschr. Kristallogr. 1976. **143**. S. 333–353.
56. *Newton R.C., Perkins D. III.* Thermodinamic calibration of geobarometers based on the assemblages garnet–plagioclase–orthopyroxene(clinopyroxene)–quartz // Amer. Miner. 1982. **67**. P. 203–222.
57. *Newton R.C., Charlu T.V., Kleppa O.J.* Thermochemistry of the high-structural state plagioclase // Geochim. et cosmochim. acta. 1980. **44**. P. 933–941.
58. *Orville P.M.* Plagioclase cation exchange equilibria with aqueous chloride solution: results at 700°C and 2000 bars // Amer. J. Sci. 1972. **272**, N 3. P. 234–243.
59. *Orville P.M.* The "peristerite gap" as an equilibrium between ordered albite and disordered plagioclase solid solution // Bull. Soc. franç. minér. et cristallogr. 1974. **97**. P. 386–392.
60. *Orville P.M.* Stability of scapolite in the system $Ab-An$–NaCl–$CaCO_3$ at 4 kb and 750°C // Geochim. et cosmochim. acta. 1975. **39**. P. 1091–1105.
61. *Parsons I., Brown W.L.* Two-feldspar geothermometers // Progr. Exp. Petrol. 5th Progr. Rep. Res., 1978–1980. Swindon, 1981. P. 219–222.
62. *Powell M., Powell R.* Plagioclase–alkali-feldspar geothermometry revisited // Miner. Mag. 1977. **41**. P. 253–256.
63. *Robie R.A., Hemingway B.S., Fisher J.R.* Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298,15°K and 1 bar (10^5 pascals) pressure and at higner temperatures // Geol. Surv. Bull. Wash. 1978. N 1452. 456 p.
64. *Rollinson H.R.* Mineral reactions in a granulite facies calc-silicate rock from Scourie // Scot. J. Geol. 1980. **16**, N 2/3. P. 153–160.
65. *Shaw D.M.* The geochemistry of scapolite // J. Petrol. 1960. **1**. P. 218–247.
66. *Schwarcz H.P., Speelman E.L.* Determination of sulfur and carbon coordination in scapolite by infra-red absorption spectrophotometry // Amer. Miner. 1965. **50**. P. 656–666.
67. *Seck H.A.* Koexistierende alkalifeldspate und plagioklase im system $NaAlSi_3O_8$–$KAlSi_3O_8$–$CaAl_2Si_2O_8$–H_2O bei temperaturen von 650 bis 900°C // Neues Jb. Mineral. Abh. 1971. **115**, N 3. S. 315–345.

68. *Seck H.A.* Der einfluss des drucks auf die zusammensetzung koexistierender alkalifeldspate und plagioklase im system $NaAlSi_3O_8-KAlSi_3O_8-CaAl_2Si_2O_8-H_2O$ // Contribs, Mineral. and Petrol. 1971. **31**. P. 67–86.
69. *Smith J.V.* Feldspar Minerals. Berlin etc.: Springer, 1974. Vol. 1. 627 p.
70. *Smith J.V., Ribbe P.H.* Atomic movements in plagioclase feldspars: kinetic interpretation // Contribs Mineral. and Petrol. 1969. **21**. P. 157–202.
71. *Stormer J.C., Whitney J.A.* Two-feldspar geothermometry in granulite facies metamorphic rocks (Sapphirine granulites from Brazil) // Contribs. Mineral. and Petrol. 1977. **65**. P. 123–133.

УДК 553.11

М.Ю. Коротаев, С.С. Матвеева

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ФОРМИРОВАНИЯ ГРЕЙЗЕНОВЫХ РУДНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

Теснейшая генетическая связь между процессами магматизма, метасоматоза и рудообразования при формировании гидротермальных месторождений не вызывает сомнений и с давних пор используется в поисковых работах. Механизмом возникновения такой связи, по нашему мнению [8, 12], является гетерогенизация собственно флюидной фазы в результате фазовых реакций с образованием двух и более несмешивающихся некристаллических растворов. В гидротермальных системах в широком диапазоне параметров возможны равновесия газа и жидкости, двух несмешивающихся жидкостей, несмешивающихся флюидов с кристаллами солей и минералов. Сосуществующие флюидные фазы различаются плотностью, вязкостью, концентрацией растворенных веществ, способностью растворять и концентрировать рудные компоненты.

Сложный состав поликомпонентных гидротермальных растворов обусловливает многообразие фазовых равновесий флюидных фаз в эндогенных процессах. Главным компонентом этих растворов является вода. Все прочие составляющие в зависимости от характера фазовых равновесий в бинарных системах с водой можно разделить на следующие группы:

1. Полярные газы (HF, NH_3 и др.). Для этих компонентов характерна полная смесимость с жидкой или газообразной водой во всем интервале условий эндогенного минералообразования.

2. Неполярные газы (CO_2, N_2, Ar, CH_4, H_2 и др.). В водных системах эти компоненты образуют обширные области несмесимости при температурах меньше 400° С в широком диапазоне давлений.

3. Соли I группы (NaCl, KCl, KF, K_2CO_3, $K_2Si_2O_5$ и др.). В водно-солевых системах такого типа существуют обширные области устойчивости равновесий водяного пара с концентрированным раствором или раствором–расплавом соли. Эти равновесия возможны при давлениях ниже давления критической изохоры чистой воды в широком интервале температур.

4. Соли II группы (NaF, Na_2CO_3, $Na_2Si_2O_5$ и др.). В этих системах возможны равновесия двух несмешивающихся жидкостей (концентрированной и разбавленной). При высоких давлениях и температурах существует обширная "флюидная область", в которой возможны только равновесия кристаллов соли с газом, жидкостью или флюидной фазой.

5. Породообразующие силикаты и рудные минералы. В отличие от солей II группы они обладают ничтожной растворимостью в воде. Критические явления между двумя несмешивающимися жидкостями достигаются в водных системах этого типа лишь при сверхвысоких давлениях.

Многокомпонентные системы, состоящие из воды и соединений, относящихся к различным группам, как правило, обладают набором фазовых равновесий, характерным для краевых бинарных систем, но захватывающим значительно более широкую область

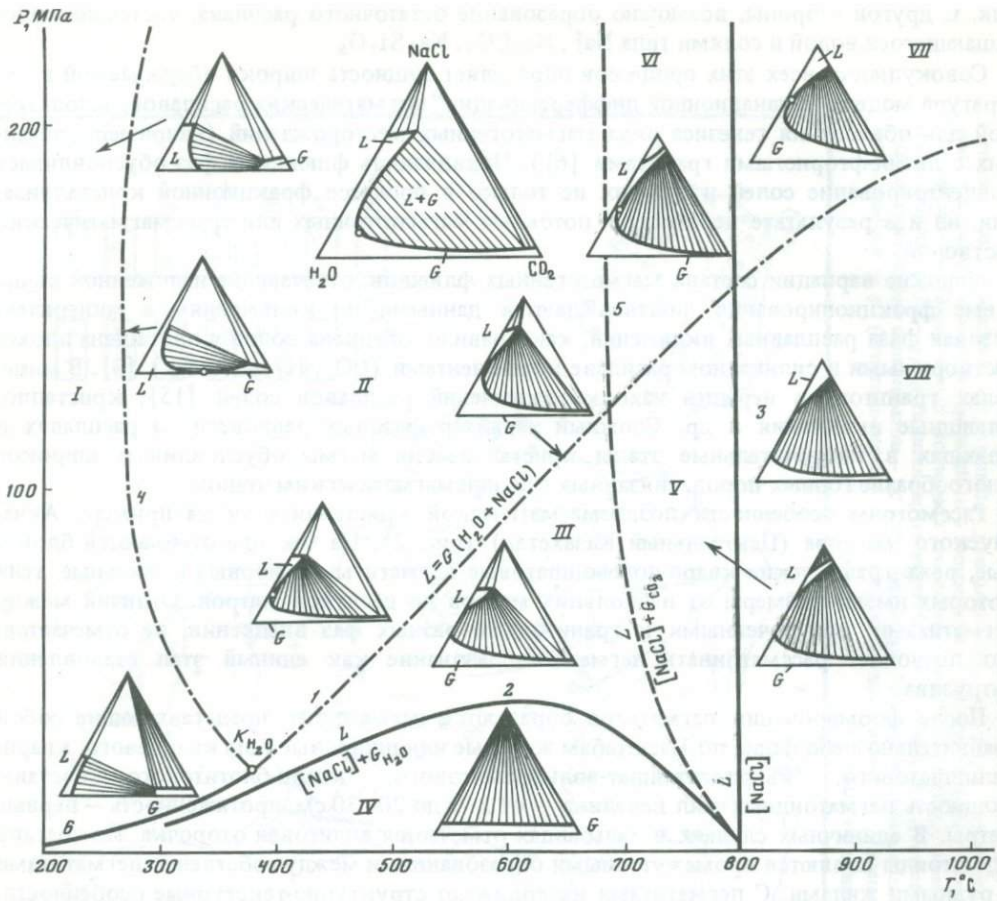


Рис. 1. *P–T* проекция участка диаграммы состояния тройной системы $NaCl–H_2O–CO_2$

1 – критическая кривая системы $NaCl–H_2O$; *2* – кривая давления пара насыщенных растворов в системе $NaCl–H_2O$; *3* – кривая плавления безводной соли; *4* – критическая кривая системы $H_2O–CO_2$; *5* – верхняя трехфазная кривая системы $NaCl–CO_2$; *6* – кривая давления пара воды: в полях *I–VIII* приведены схематические изотермо-изобарические сечения этой диаграммы

PTX параметров. Примером может служить модельная система $CO_2–H_2O–NaCl$, в которой переходящие друг в друга равновесия типа жидкость + газ или жидкость + + жидкость устойчивы практически во всем изученном диапазоне температур и давлений (рис. 1).

Характер поведения летучих компонентов в магматических процессах во многом определяется особенностями фазовых равновесий между силикатным расплавом и флюидной фазой. Так, например, фракционная кристаллизация магматических расплавов зависит от содержаний и относительных количеств растворенных в расплаве солей и летучих компонентов.

Первыми достигают концентрации насыщения и образуют самостоятельную флюидную фазу плохорастворимые в расплаве компоненты (CO_2, N_2, Ar и др.). По мере дальнейшей кристаллизации в силикатном расплаве накапливается вода, одновременно увеличивается ее количество во флюиде. Постепенно флюид становится существенно водным раствором. Если же в расплаве содержится достаточное количество солей типа NaCl, KCl и др., то, помимо водного флюида, может обособиться еще и водно-солевой расплав–раствор. Дальнейшее охлаждение системы может вызвать полную кристаллизацию силикатного расплава еще при достаточно высоких температурах в результате ретроградного кипе-

ния. С другой стороны, возможно образование остаточного расплава, постепенно обогащающегося водой и солями типа NaF, Na_2CO_3, $Na_2Si_2O_5$.

Совокупность всех этих процессов определяет сущность широко обсуждаемой в литературе модели "эманационной дифференциации" магматических расплавов, используемой для объяснения генезиса ряда магматогенных месторождений (например, связанных с литий-фтористыми гранитами [6]). Подвижность флюидных фаз обусловливает концентрирование солей и летучих не только в процессе фракционной кристаллизации, но и в результате переноса их потоками магматогенных или трансмагматических растворов.

Широкие вариации состава магматогенных флюидов, отвечающие изложенной выше схеме фракционирования, подтверждаются данными по включениям в минералах. Газовая фаза расплавных включений, как правило, обеднена водой и обогащена плохорастворимыми в силикатном расплаве компонентами (CO_2, H_2, Ar и др.) [3]. В минералах гранитоидов нередки находки включений расплавов солей [15], кристаллофлюидные включения и др. Сложный характер фазовых равновесий в расплавах и флюидах в заключительные этапы кристаллизации магмы обусловливает широкое многообразие горных пород, связанных с позднемагматическим этапом.

Рассмотрим особенности позднемагматической кристаллизации на примере Акчатауского массива (Центральный Казахстан) (рис. 2). На массиве отмечаются блоковые, реже графические кварц-полевошпатовые пегматиты, шлировые и жильные тела которых имеют размеры от нескольких метров до десятков метров. Отличий между пегматитами, приуроченными к гранитоидам разных фаз внедрения, не отмечается, что позволяет рассматривать пегматитообразование как единый этап становления интрузива.

После формирования пегматитов образуются пегматоиды, представляющие собой сравнительно небольшие по масштабам жильные или шлировые тела кварцевого, кварц-калишпатового, кварц-калишпат-вольфрамитового, кварц-биотитового состава. Мощность пегматоидных жил невелика – от 2–3 до 20–30 см, протяженность – первые метры. В единичных случаях в зальбандах отмечается аплитовая оторочка. По составу пегматоиды являются промежуточными образованиями между собственно пегматитами и рудными жилами. С пегматитами их сближают структурно-текстурные особенности, форма и размеры тел, преобладание в их составе кварца, калиевого полевого шпата, биотита, с рудными жилами – широкое развитие мусковита, флюорита, вольфрамита, появление в некоторых случаях маломощной оторочки окварцевания.

Между пегматоидами различного состава можно проследить все постепенные переходы. Наиболее распространены два типа пегматоидных тел – кварцевые и "рудные". Кварцевые пегматоиды образуют плоские линзовидные тела площадью до 30 $м^2$, под которыми наблюдаются маломощные участки кварцевых грейзенов. По составу и строению они аналогичны описанным Ф.В.Чухровым [17] "кварцевым сопкам" месторождения Восточный Коунрад.

"Рудные" пегматоиды распространены меньше. Они характеризуются подчиненным количеством кварца, преобладанием калиевого полевого шпата, биотита, значительным содержанием рудных минералов. Отмечаются постепенные переходы пегматоидов к кварц-вольфрамит-мусковитовым рудным жилам.

Два типа пегматоидных тел свидетельствуют о разделении позднемагматических расплавов на две ветви – кварцевую, лейкократовую и рудную, меланократовую. На раннее расщепление расплавов указывают микрообразования, наблюдаемые во многих шлифах неизмененных гранитов. К ним относятся, с одной стороны, широко распространенные микропегматитовые обособления, с другой – своеобразные изометричные или ксеноморфные меланократовые стяжения, состоящие из двух-трех зерен биотита, к которым приурочены кристаллы циркона, ортита, ксеноморфные выделения рудных минералов, флюорита, эпидота, турмалина.

Дальнейшая эволюция связанных с гранитоидами флюидно-магматических систем

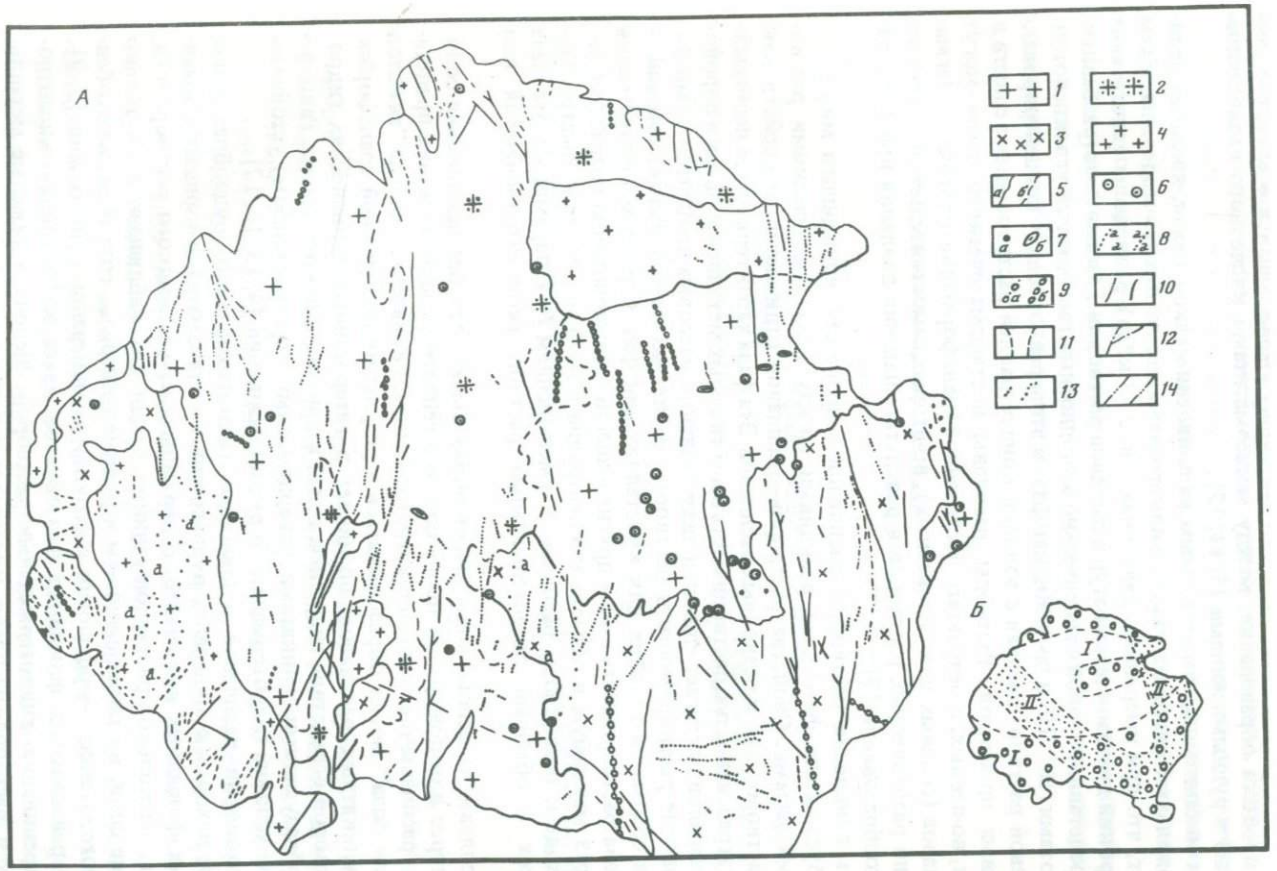


Рис. 2. Схема строения рудного поля месторождения Акчатау

А: *1–4* граниты: *I*, *2* – первой фазы внедрения (*1* – равномернозернистые, *2* – порфировидные), *3* – второй фазы внедрения, *4* – третьей фазы внедрения; *5а* – интрузивные контакты между фазами; *5б* – постепенные фациальные переходы; *6* – пегматиты; *7* – пегматоиды: *а* – кварцевые, *б* – рудные; *8* – площадная альбитизация; *9–14* – грейзеново-рудные жилы: *9–11* – "кварцевая" группа (*9* – кварцевые жилы с оторочкой кварцевых грейзенов: *а* – вольфрамитсодержащие, *б* – молибденитсодержащие; *10* – топаз-кварцевые грейзены без жил выполнения с оторочкой кварц-мусковитового грейзена; *11* – оперяющие кварц-мусковитовые грейзены); *12–14* – "мусковитовая" группа: *12* – кварцеворудные жилы с оторочкой кварц-мусковитового грейзена, *13* – флюорит-мусковитовые жилы с оторочкой кварц-мусковитового грейзена, *14* – кварц-турмалиновые жилы с оторочкой кварц-мусковитового грейзена; *Б*: пояса распространения грейзеноворудных фаций: *I* – "кварцевых", *II* – мусковитовых"

отвечает уже постмагматическому этапу. Этот этап выделяется нами прежде всего по широкому развитию процессов метасоматического замещения горных пород, теснейшим образом сопряженного с оруденением. Для рассматриваемой группы месторождений характерна однозначная генетическая связь, выражающаяся в единстве места, времени и процесса образования, между метасоматитами кислотного выщелачивания (грейзенами) и рудными жилами [5, 11, 12].

Конкретным механизмом, ответственным за появление такой связи, является наличие в гидротермальных системах газово-жидкого равновесия. Анализ модельных схем [8] показывает, что при умеренных давлениях (до 2–3 кбар) равновесие такого типа охватывает широкий диапазон температур и составов растворов. Газовая фаза (разбавленный флюид) представляет собой относительно малоплотный газ, богатый углекислотой, летучими кислотами (HCl, HF и др.). Жидкая фаза в этом равновесии – концентрированный водно-солевой раствор–расплав с валовой концентрацией растворенных веществ в десятки массовых процентов. Растворы–расплавы постмагматического этапа могут образовываться, во-первых, в результате постепенной трансформации остаточных магматогенных расплавов (солевых или силикатных), во-вторых, самостоятельно, при вскипании сравнительно разбавленных растворов в результате падения давления при фильтрации или трещинообразовании [2].

Неизбежность появления растворов–расплавов в процессах эндогенного минералообразования обусловлена фазовыми реакциями между некристаллическими растворами и твердыми фазами. Свойства растворов–расплавов отличаются от свойств как разбавленных растворов, так и безводных расплавов. Эта фаза характеризуется необычайной химической агрессивностью, растворимость в ней тяжелых металлов, рудных и породообразующих минералов достигает единиц и даже десятков массовых процентов. Температурный коэффициент растворимости в растворах–расплавах всегда положительный – при охлаждении создаются условия для кристаллизации фаз. С ростом концентрации раствора–расплава растворимость в нем других веществ либо монотонно возрастает, либо проходит через максимум в области концентраций 60–90 мас. % соли, быстро снижаясь при переходе к безводному расплаву. С уменьшением P–T параметров эта фаза трансформируется в обычный гидротермальный раствор (концентрированный или разбавленный).

Растворы–расплавы на основе воды могут образовывать все без исключения соли. Наибольший интерес для понимания процессов эндогенного рудообразования представляют растворы–расплавы щелочно-силикатного состава, называемые иногда "тяжелой фазой". "Тяжелая фаза" может образовываться в результате постепенной трансформации обычных силикатных расплавов, возникает в гетерогенных равновесиях гидротермальных растворов вследствие гидролиза солей в присутствии кремнезема. Равновесия ее с породообразующими силикатами (кварцем, альбитом, ортоклазом) устойчивы во всем интервале условий гидротермального рудообразования [4, 13, 16, 17].

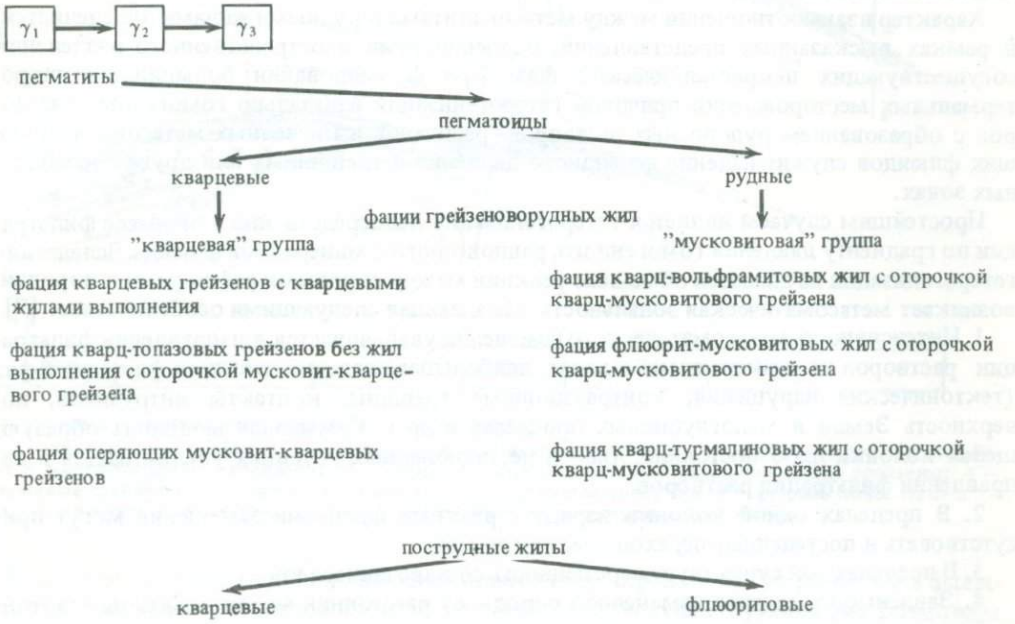
На участие растворов–расплавов в процессах гидротермального рудообразования прямо указывают находки в минералах рудных жил и метасоматитов концентрированных многофазных флюидных включений, содержащих, кроме жидкого раствора и газового пузырька, несколько кристаллов-узников. Среди них наблюдаются не только легкорастворимые соли, но также силикаты и рудные минералы, сохранившие особенности минерального состава, морфологии и структуры минералов рудных жил [3, 9].

Наличие двух равновесных флюидных фаз обусловливает эффективную кислотно-основную дифференциацию гидротермальных растворов. Щелочи и тяжелые металлы концентрируются в растворе–расплаве, кислоты и летучие компоненты – в газе или разбавленном флюиде. Длительная сепарация в открытых системах этих двух фаз приводит к накоплению рудного вещества и формированию рудных тел. Такие тела часто сопровождаются околорудными метасоматитами кислотного выщелачивания.

Изучение метасоматических и рудных образований с учетом предположения их генетического единства основано на выделении "рудно-метасоматической фации"

Под "рудно-метасоматической фацией" нами несколько шире понимается известное определение Б.И. Омельяненко [14] : совокупность метасоматических пород, образующих определенную метасоматическую колонку, и связанных с этими метасоматитами жил выполнения определенного состава. Рудно-метасоматическая фация характеризуется однотипной околожильной метасоматической колонкой, близким минеральным составом жил выполнения, примерно постоянным соотношением между мощностью метасоматических зон и жилы выполнения, однотипными петрохимическими и геохимическими особенностями жил и метасоматитов, близким составом минералов в жилах и измененных породах и др.

В качестве примера рассмотрим эволюцию поздне- и постмагматических процессов и особенности строения метасоматических колонок и состава жил выполнения различных рудно-метасоматических фаций месторождения Акчатау:



Фации объединяются в две группы – "кварцевую" и "мусковитовую". Метасоматиты "кварцевой" группы характеризуются интенсивной грейзенизацией вмещающих пород (внутренние зоны колонки кварцевые или кварц-топазовые, мощность метасоматитов в 10–100 раз превосходит мощность жил выполнения, в метасоматических породах большое количество новообразованного кварца и др.). Они образуют мощные и протяженные тела с вертикальной зональностью типа "языка пламени" [1]. Главная масса оруденения здесь сконцентрирована в метасоматических породах в виде вкрапленности вольфрамита и молибденита в кварцевых грейзенах.

"Мусковитовая" группа фаций представлена сравнительно небольшими жильными или линзовидными телами. Рудно-метасоматические фации этой группы характеризуются примерно равными мощностями жил выполнения сложного минерального состава и зон околожильной грейзенизации. Наиболее измененными метасоматическими породами здесь являются кварц-мусковитовые грейзены, в некоторых случаях мономинеральные мелкозернистые мусковитовые породы. Оруденение локализовано преимущественно в жилах выполнения, метасоматиты вкрапленности рудных минералов не содержат.

Рудные жилы "кварцевой" и "мусковитовой" группы локализованы в системах трещин близкого простирания. Тела первой группы формируют в пределах интрузива три

пояса субширотного простирания, второй – подковообразную зону, пересекающую весь интрузив (см. рис. 2). В местах сочленения этих зон грейзеново-рудные жилы мусковитовой группы формируют выделенный В.Г. Боголеповым "дополнительный рудный пояс".

Разделение жил и метасоматитов на две группы наметилось, как упоминалось выше, еще на пегматоидной стадии, при образовании "кварцевых" и "рудных" пегматоидов. Явная взаимосвязь между двумя типами пегматоидов и группами рудно-метасоматических фаций указывает на то, что обе группы формировались параллельно, в ходе длительного постмагматического этапа становления интрузива. Обусловленная процессами вскипания постмагматическая эволюция расщепившихся еще на позднемагматическом этапе остаточных растворов–расплавов резко различного состава привела к их дополнительной дифференциации и формированию рудных жил и грейзенов двух выделенных ветвей.

Характер взаимоотношений между метасоматитами и рудными жилами определяется, в рамках высказанных представлений, особенностями пространственного разделения сосуществующих некристаллических фаз. При формировании большинства гидротермальных месторождений причиной гетерогенизации изначально гомогенных растворов с образованием рудоносных растворов–расплавов и кислотных метасоматизирующих флюидов служит падение флюидного давления в трещинных или других ослабленных зонах.

Простейшим случаем является гетерогенизация непосредственно в процессе фильтрации по градиенту давления гомогенного, равновесного с минералами флюида. Вследствие гетерогенизации начинаются обменные реакции между поровыми растворами и породой, возникает метасоматическая зональность, обладающая следующими особенностями [7].

1. Интенсивность метасоматического изменения увеличивается в направлении фильтрации растворов и максимальна в зонах наибольшего падения давления флюидных фаз (тектонические нарушения, контракционные трещины, контакты интрузивов, поверхность Земли в малоглубинных процессах и др.). Суммарная мощность образующейся колонки либо постоянна, либо в нестационарных условиях увеличивается в направлении фильтрации растворов.

2. В пределах одной колонки наряду с резкими фронтами замещения могут присутствовать и постепенные переходы между зонами.

3. В пределах зон существует переменность состава минералов.

4. Зависимость состава измененной породы от расстояния может носить немонотонный характер, иметь точки экстремума и инверсии.

5. Оруденение теснейшим образом связано с определенными, как правило, наиболее измененными зонами метасоматической колонки и носит вкрапленный, реже прожилково-вкрапленный характер.

Морфология и характер проявления метасоматоза рассматриваемого типа обусловлены природой зон максимального падения давления флюидных фаз. Возможно, одним из наиболее ярких примеров такого рода будут своеобразные "бороды" грейзенового, альбититового и другого состава под телами камерных пегматитов. Такие "бороды" имеют максимальную мощность и интенсивность изменения непосредственно под занорышем, который, судя по ориентировке контракционных трещин, является здесь зоной максимального падения давления флюида с постепенным выклиниванием и затуханием на глубину. Метасоматическая зональность этих образований обладает всеми указанными выше признаками, в том числе точками экстремума и инверсии содержаний главных и примесных компонентов [10]. Генезис многих месторождений с вкрапленным или прожилково-вкрапленным оруденением, богатым на верхних горизонтах и постепенно исчезающим на глубине одновременно с затуханием интенсивности метасоматоза, также может быть хорошо объяснен с рассматриваемых позиций. К таким месторождениям относятся, по-видимому, некоторые грейзеновые и альбититовые месторождения, а также месторождения, связанные с вторичными кварцитами, кварц-серицитовыми и другими метасоматитами близповерхностного гидротермального типа.

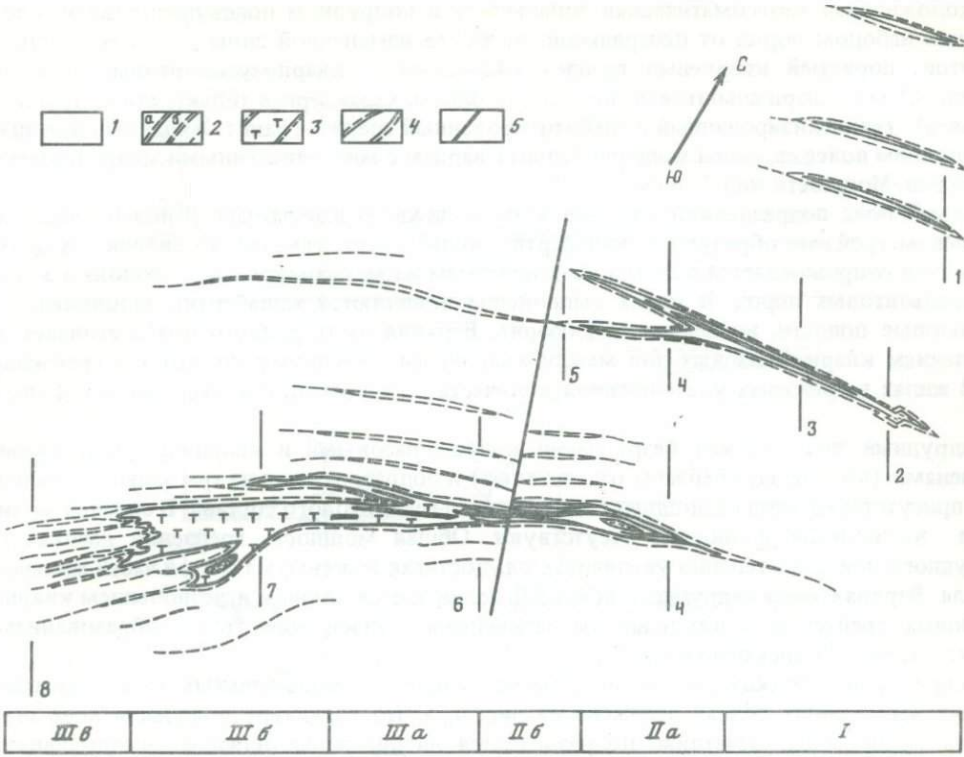


Рис. 3. Схема геологического строения месторождения

1 – аляскитовые граниты; *2* – кварц-мусковитовые грейзены: *а* – оторочки вокруг зон кварцевых и кварц-топазовых грейзенов, *б* – самостоятельные тела; *3* – кварц-топазовые грейзены; *4* – кварцевые грейзены; *5* – жилы выполнения; *I* – подрудный пояс; *II а, б* – рудный пояс; *III а–в* – надрудный пояс; 1–8 (цифры на схеме) – местонахождение изученных разрезов

В трещинных зонах будут происходить процессы пространственного разделения флюидов, обусловленные различной плотностью и вязкостью сосуществующих фаз. Возможны два случая. Первый случай – рудоносный раствор–расплав неподвижен, происходит подъем разбавленного кислого флюида. Второй – совместное течение раствора–расплава и флюидной фазы. В этом случае неизбежно наблюдается некоторое отставание плотных и вязких растворов–расплавов относительно флюидной фазы, которое обусловливает появление "опережающей волны кислотных компонентов", по Д.С. Коржинскому. Важно отметить, что все указанные различия определяются только структурными особенностями рудных полей, характером трещиноватости и проницаемости пород. Температура, твердофазовое давление, составы растворов и соответственно формационный или фациальный тип метасоматоза мало влияют на особенности взаимоотношений между метасоматитами и оруденением.

В качестве примера месторождения, на котором происходило практически полное пространственное разделение равновесных флюидных фаз, рассмотрим грейзеново-рудные тела одного из месторождений Центрального Казахстана.

Месторождение представляет серию сближенных субпараллельных жил, расположенных в массиве посторогенных послениижнепермских аляскитовых гранитов (рис. 3). В нем проявлена характерная вертикальная зональность типа "языка пламени". Выделены три пояса [1] – подрудный, рудный и надрудный, различающиеся специфическими околотрещинной метасоматической зональностью, петрохимическими и геохимическими особенностями метасоматитов, составом и строением жил выполнения, характером флюидных включений в минералах.

Околожильная метасоматическая зональность в подрудном поясе представлена следующим набором пород от центральной, наиболее измененной зоны до неизмененных гранитов: пористый кварцевый грейзен (0,5–2 м) – кварц-мусковитовый грейзен (около 0,1 м) –кварц-альбитовая порода (до 0,05 м, характерная только для подрудного пояса) –грейзенизированный и альбитизированный гранит–гранит. Жилы выполнения в подрудном поясе сложены молочно-белым кварцем с многочисленными миароловыми пустотами. Мощность жил 2–4 см.

Рудный пояс подразделяется на две зоны – нижнюю и верхнюю. В нижней части в кварцевом грейзене образуются жильбертит, вольфрамит, гематит. Появление рудных минералов сопровождается полным исчезновением из метасоматической колонки зоны кварц-альбитовых пород. В жилах выполнения появляются жильбертит, заполняющий миароловые полости, вольфрамит, флюорит. Верхняя часть рудного пояса отличается появлением кварц-топазовых зон между кварцевым и кварц-мусковитовым грейзенами. В жилах и грейзенах увеличивается количество жильбертита, вольфрамита и флюорита.

Надрудный пояс сложен безрудными кварц-топазовыми и кварц-мусковитовыми грейзенами (кварцевые грейзены отсутствуют) и подразделяется на три зоны. В нижней зоне присутствуют жилы выполнения кварц-топаз-гематитового состава. В средней части жилы выполнения полностью отсутствуют. Общая мощность грейзенов начиная с подрудного пояса постепенно увеличивается, достигая максимума в этой части жильного тела. Верхняя часть надрудного пояса характеризуется полным исчезновением кварц-топазовых грейзенов и интенсивным ветвлением грейзенового тела с образованием структуры типа "конского хвоста".

Распределение петрогенных и микрокомпонентов в околожильных метасоматитах во всех выделенных поясах отражено на рис. 4, 5. По характеру поведения всех элементов рудное тело отчетливо подразделяется на две зоны: нижнюю, включающую подрудный и рудный пояса, отличающуюся резкими перепадами состава пород при метасоматозе, и верхнюю, отвечающую надрудному поясу. Нижняя зона характеризуется интенсивным выносом Al, K и привносом кремнезема даже в наименее измененных (кварц-мусковитовых) зонах колонки. В верхней зоне содержание глинозема во всех грейзеновых породах остается неизменным, сопоставимым с его содержанием в исходных гранитах. Содержание SiO_2 и K_2O в кварц-мусковитовых грейзенах приближается к их количеству в неизмененных гранитах.

Максимальные мощности метасоматических пород надрудного пояса наряду с незначительным изменением их валового химического состава мы объясняем образованием их под воздействием сравнительно разбавленного раствора, обогащенного кислотными компонентами. В нижней части рудного тела наряду с разбавленным раствором, не способным растворять и переносить большие массы петрогенных компонентов, в формировании метасоматитов участвовала вторая, концентрированная жидкая фаза (водно-солевой расплав–раствор).

Сочленение верхней и нижней зон характеризуется аномальным поведением всех рассмотренных элементов в метасоматической зональности. Причина такого поведения элементов в переходной зоне вскрывается при анализе величин ΔZ^0 метасоматических пород, рассчитанных по методу А.А. Маракушева, которые являются, по сути дела, мерой энергетического эффекта метасоматических реакций при переходе от одной зоны колонки к другой. Выклинивание кварцевых и появление кварц-топазовых грейзенов сопровождается инверсией экстраполированных значений ΔZ^0 пород (ΔZ^0 внутренних зон колонки всегда меньше ΔZ^0 более внешних зон).

Грейзенизация сопровождается привносом в метасоматические породы рудных компонентов (W, Mo, Sn), однако их поведение в вертикальном разрезе жильного тела различно. Метасоматиты под- и надрудного поясов лишь незначительно обогащены вольфрамом и молибденом. Максимальные концентрации этих элементов достигаются в рудном поясе и приурочены к сочленению верхней и нижней зон.

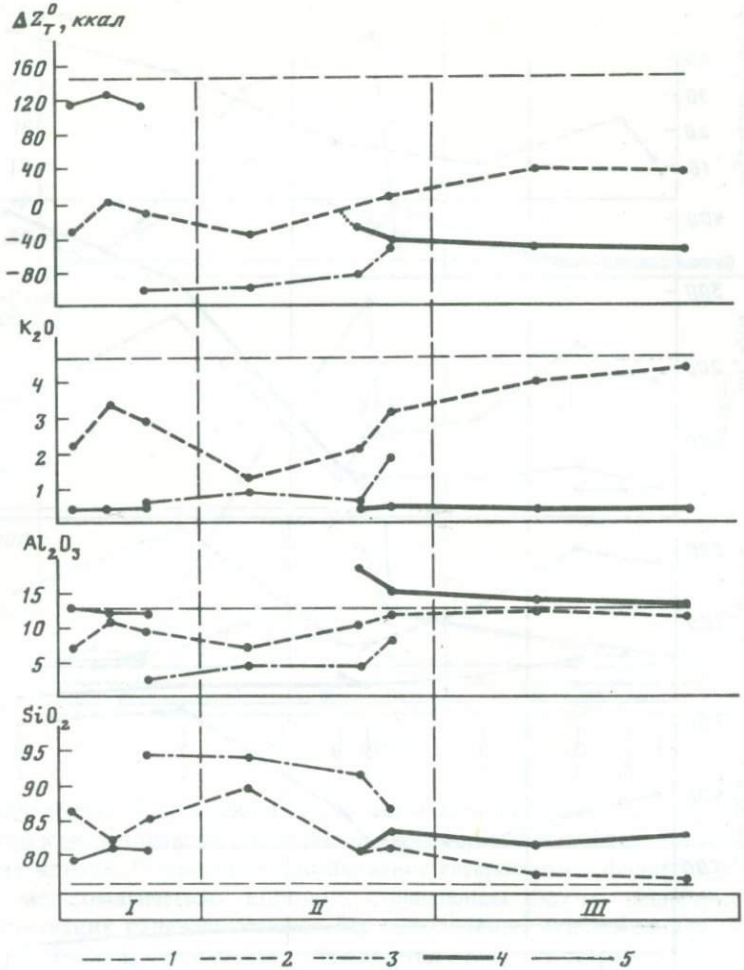


Рис. 4. Изменение содержаний SiO_2, Al_2O_3, K и ΔZ^0 в вертикальной зональности околожильных грейзенов

I – подрудный пояс; *II* – рудный пояс; *III* – надрудный пояс; *1* – гранциты; *2* – кварц-мусковитовые грейзены; *3* – кварцевые грейзены; *4* – кварц-топазовые грейзены; *5* – кварц-альбитовые породы; данные усреднены по пяти пробам в каждой точке

Литий и рубидий концентрируются практически полностью в кварц- мусковитовых грейзенах. Отмечается отчетливая положительная корреляционная связь между содержанием рубидия, лития и количеством мусковита в породе. Максимальные количества мусковита в породе, а также наиболее высокие содержания редких щелочей в них достигаются в верхах надрудного пояса.

Сходно с рубидием и литием ведет себя и олово. Оно также концентрируется в кварц-мусковитовых грейзенах, где его содержание прямо пропорционально количеству мусковита. Олово накапливается также в кварц-топазовых грейзенах надрудного пояса, достигая максимальной концентрации в его верхней части.

Важно отметить аномальность поведения в переходной зоне не только породообразующих, но и микроэлементов: максимально высокие содержания вольфрама и молибдена, минимальные–лития, рубидия и олова.

Таким образом, устанавливаются принципиальные различия в петро- и геохимической специфике процессов метасоматоза, в характере оруденения, жильного выполнения в

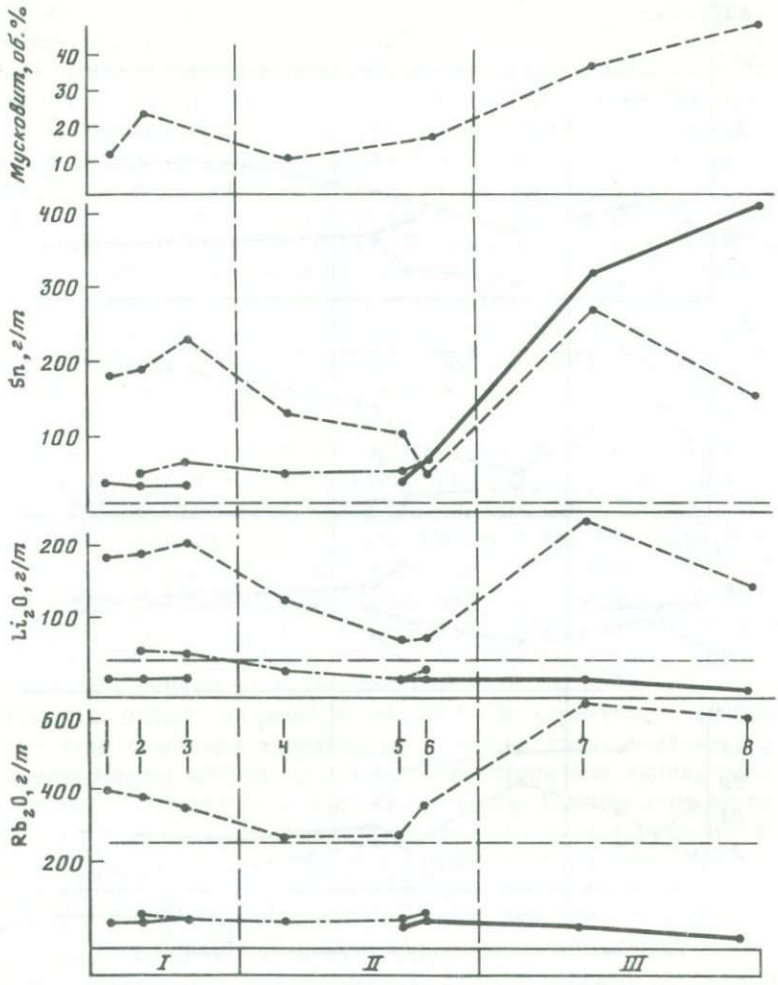


Рис. 5. Изменение содержаний Rb, Li, Sn, Mo, W и объемной доли мусковита в вертикальной зональности околожильных грейзенов

Условные обозначения те же, что и на рис. 4.

нижней и верхней частях грейзенового тела. Эти различия обусловлены тем, что формирование метасоматитов и жил подрудного и рудного поясов происходило при воздействии двух равновесных растворов, тогда как метасоматиты надрудного пояса образовались в результате просачивания из нижней части рудного пояса кислотного разбавленного флюида.

Анализ экспериментального и геологического материала убедительно указывает на необходимость учета равновесий некристаллических фаз при анализе процессов эндогенного рудообразования. Фракционирование элементов между сосуществующими флюидными фазами составляет физико-химическую сущность процессов концентрирования оруденения и кислотно-основной дифференциации гидротермальных растворов. При гетерогенизации флюидов при высоких температурах и давлениях неизбежно появление фазы, промежуточной по свойствам между безводным расплавом и водным раствором солей и минералов (раствор—расплав), способной селективно концентрировать рудные элементы.

На большую роль гетерогенных равновесий в процессах рудообразования указывают

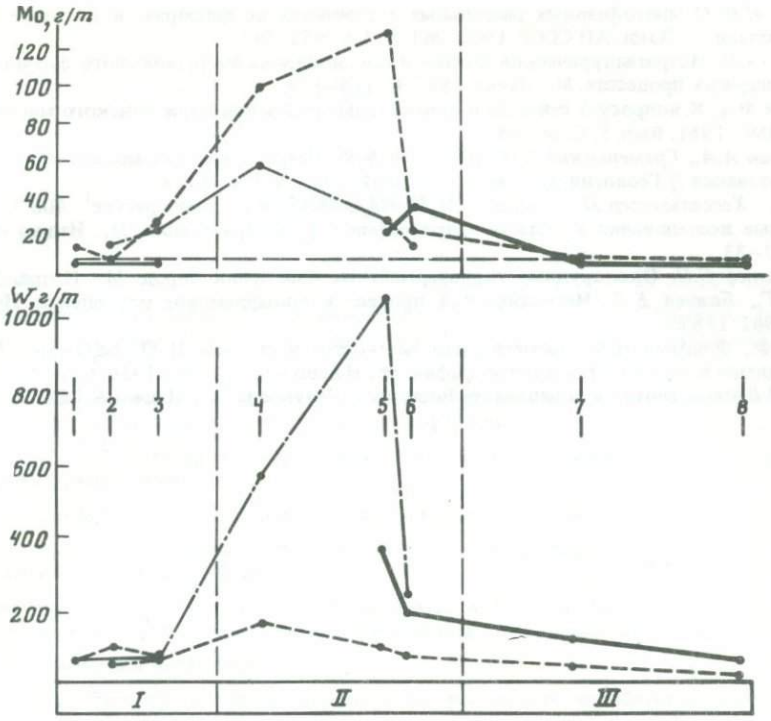


Рис. 5 (окончание)

теснейшая генетическая связь жил и околожильных метасоматитов, особенности позднемагматической кристаллизации интрузивов, характер вертикальной зональности рудных жил и месторождений. Совместное просачивание гетерогенных флюидов обусловливает образование метасоматических колонок, обладающих рядом специфических особенностей, позволяющих надежно отличать их при полевых исследованиях. Вертикальная зональность грейзеново-рудных жил объясняется пространственным разделением сосуществующих флюидных фаз.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Боголепов В.Г., Кузнецова В.Д., Гуляев А.П.* Грейзены Казахстана и критерии оценки их перспективности // Критерии рудоносности метасоматитов. Алма-Ата: Каз. НИИМС, 1972. Ч. 1. С. 220–255.
2. *Граменицкий Е.Н., Коротаев М.Ю.* Термодинамические условия стабильности и петрологическое значение флюидных расплавов // Термодинамика в геологии. Черноголовка: ИЭМ АН СССР, 1985. Т. 1. С. 149–150.
3. *Захарченко А.И.* Фазовое состояние и состав последовательных выделений магматогенных флюидов, связанных с гранитами, и их роль в минерало- и рудообразовании (на основании изучения отвердевших и газово-жидких включений // Рудообразующая среда по включениям в минералах. М.: Наука, 1972. С. 45–46.
4. *Иванов И.П.* О природе альбитизирующих растворов // Экспериментальные исследования в области глубинных процессов. М.: Изд-во АН СССР, 1962. С. 92–103.
5. *Кигай И.Н.* О пульсационной теории и критериях стадийности гидротермальных рудных месторождений. М.: Наука. Т. II . 1974. С. 155–169.
6. *Коваленко В.И., Коваленко Н.И.* О роли флюидов при формировании редкометальных гранитов // Флюиды в магматических процессах. М.: Наука, 1982. С. 121–136.
7. *Коротаев М.Ю.* Инфильтрационная метасоматическая зональность и гетерофазность гидротермальных растворов // Докл. АН СССР. 1984. 279, № 3. С. 736–739.
8. *Коротаев М.Ю., Кравчук К.Г.* Гетерофазность гидротермальных растворов в условиях эндогенного минералообразования. Черноголовка: ОИХФ АН СССР, 1985. 61 с.

9. *Куликов И.В.* О многофазовых рассольных включениях во флюорите и кальците и их генетическое значение // Докл. АН СССР. 1982. 264, № 4. С. 958–961.
10. *Леонтьев А.Н.* Интрателлурические потоки и порционирование рудоносного флюида // Флюиды в магматических процессах. М.: Наука, 1982. С. 156–179.
11. *Летников Ф.А.* К вопросу о генезисе околожильных грейзенов Караобинского месторождения // Тр. Каз ИМС. 1961. Вып. 5. С. 60–68.
12. *Маракушев А.А., Граменицкий Е.Н., Коротаев М.Ю.* Петрологическая модель эндогенного минералообразования // Геология руд. месторождений. 1983. № 1. С. 3–24.
13. *Мори Д., Хессельгессер Д.* Система H_2O–Na_2O–SiO_2 при температуре 400° С // Экспериментальные исследования в области петрографии и рудообразования. М.: Изд-во иностр. лит., 1954. С. 7–33.
14. *Омельяненко Б.И.* Околорудные гидротермальные изменения пород. М.: Недра, 1978. 216 с.
15. *Рейф Ф.Г., Бажеев Е.Д.* Магматический процесс и вольфрамовое оруденение. Новосибирск: Наука, 1982. 158 с.
16. *Таттл О.Ф., Фридман Н.И.* Несмесимости жидкостей в системе H_2O–Na_2O–SiO_2 // Вопросы физико-химии в минералогии и петрографии. М.: Изд-во иностр. лит., 1950. С. 9–22.
17. *Чухров Ф.В.* Минералогия и зональность Восточного Коунрада. М.: Изд-во АН СССР, 1960. 238 с.

СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие 3

Ю.А. Литвин, Р.А. Ишбулатов, Л.Т. Чудиновских, А.В. Косяков, С.А. Ищенко. Экспериментальные исследования при высоких давлениях в связи с проблемами мантийного магматизма 7

М.Б. Эпельбаум. Флюидно-магматическое взаимодействие как процесс формирования и фактор эволюции гранитоидных магм и рудоносных флюидов 29

Э.С. Персиков, П.Г. Бухтияров, С.Ф. Польской, А.С. Чехмир. Взаимодействие водорода с магматическими расплавами 48

В.Н. Зырянов, Н.В. Волчкова. Образование магм повышенной щелочности 70

Н.С. Горбачев, Г.А. Каширцева. Флюидно-магматическая дифференциация базальтовых магм и магматическое сульфидообразование 98

А.А. Маракушев, Н.И. Безмен, Л.Д. Куршакова, Т.А. Столярова, Н.М. Гаврилов, Н.И. Сук. Термохимические свойства минералов и геохимический режим петрогенезиса . . . 119

Л.Л. Перчук. Эволюция метаморфизма 151

Л.П. Плюснина. Экспериментальное исследование равновесий метабазитов, геотермобарометрия 174

В.В. Федькин. Геотермобарометрия метапелитовых комплексов и проблема эволюции метаморфизма 183

В.И. Фонарев, А.А. Графчиков, А.Н. Конилов. Исследование минералов переменного состава как индикаторов условий минералообразования 201

Г.В. Новиков, М.И. Патук. Кинетический и термодинамический факторы в модельных экспериментах на равновесие в системе силикат–окисел–флюид 221

М.Б. Гейликман. Кинетика неравновесной кристаллизации с расслоением 240

Г.П. Зарайский, Ю.Б. Шаповалов, В.Н. Балашов, Ф.М. Стояновская, Е.В. Рядчикова, К.В. Мартынов. Экспериментальное исследование зональности и условий формирования рудоносных метасоматитов стадии кислотного выщелачивания 250

В.М. Шмонов, А.М. Аксюк, Ю.В. Алехин, А.Г. Вакуленко, В.М. Витовтова, Т.Н. Жуковская, Л.И. Иванова, М.А. Коржинский, Л.З. Лакштанов, Л.И. Ходоревская, К.И. Шмулович. Гидротермальные растворы и скарнообразование 278

И.П. Иванов, В.С. Коржинская, В.А. Покровский, В.А. Синицын. Гидротермальный синтез и реакции гидролиза темноцветных минералов 306

Н.Г. Сретенская, И.В. Закиров, В.М. Шмонов, К.И. Шмулович. Водосодержащие флюидные системы 315

И.Я. Некрасов. Экспериментальное изучение условий образования минералов редких и благородных металлов 335

Р.А. Некрасова. Экспериментальное изучение гидротермальных систем с редкими землями 348

В.И. Сорокин, Т.П. Дадзе, Е.Г. Осадчий. Геохимия сурьмяно-мышьяково-ртутной гидротермальной минерализации 368

Ю.Е. Горбатый. Гидротермальный флюид. Влияние температуры и давления на структуру воды 387

А.Р. Котельников, В.Л. Виноград, П.А. Петухов. Экспериментальное исследование равновесий скаполита и плагиоклаза в гидротермальных условиях 399

М.Ю. Коротаев, С.С. Матвеева. Теоретическая модель формирования грейзеновых рудных месторождений 418

УДК 552.11

Литвин Ю.А., Ишбулатов Р.А., Чудиновских Л.Т., Косяков А.В., Ищенко С.А. **Экспериментальные исследования при высоких давлениях в связи с проблемами мантийного магматизма** //Эксперимент в решении актуальных задач геологии. М.: Наука, 1986.

При 40 кбар изучены фазовые отношения при плавлении в модельных железосодержащих системах форстерит$_{80}$фаялит$_{20}$–диопсид$_{80}$геденбергит$_{20}$–пироп$_{80}$альмандин$_{20}$ и форстерит$_{80}$фаялит$_{20}$–энстатит$_{80}$ферросилит$_{20}$–коэсит, в системах жадеит–пироп–диопсид, жадеит–энстатит, жадеит–форстерит, а также клинопироксен–гранат с представительными составами минералов перидотитового и эклогитового парагенезисов. Установлено, что железистые компоненты сохраняют конгруэнтный характер плавления главных минералов мантии, жадеит находится в эвтектических отношениях с пиропом и в перитектических – с энстатитом и форстеритом. Показаны конкурирующее влияние компонентов кальция, натрия и железа на процессы плавления и кристаллизации; зависимость растворимости хлоридов петрогенных элементов в базитовых расплавах от его состава. В высококальциевых и высокожелезистых расплавах равновесное содержание хлора достигает 9 мас. %. Обнаружена тенденция роста содержания калия в клинопироксенах с повышением давления в интервале 35–70 кбар при 1200°С.

Табл. 3. Ил. 15. Библиогр. 32 назв.

УДК 552.002.2+553.216.5+546.212

Эпельбаум М.Б. **Флюидно-магматическое взаимодействие как процесс формирования и фактор эволюции гранитоидных магм и рудоносных флюидов** //Эксперимент в решении актуальных задач геологии. М.: Наука, 1986.

Приведенные материалы относятся к трем аспектам проблемы флюидно-магматического взаимодействия: 1) строение магматического расплава; 2) влияние состава флюида на эвтектические соотношения в модельных гранитных системах, разработка термодинамических моделей плавления в системах с вполне подвижными компонентами; 3) распределение петрогенных и рудных компонентов между флюидом и расплавом, изучение условий и механизмов формирования магматогенного рудоносного флюида. В целом работа направлена на выяснение роли флюидного режима в формировании магматических пород (гранитов) и связанных с ними рудоносных флюидов.

Табл. 9. Ил. 12. Библиогр. 47 назв.

УДК 552.11

Персиков Э.С., Бухтияров П.Г., Польской С.Ф., Чехмир А.С. **Взаимодействие водорода с магматическими расплавами** //Эксперимент в решении актуальных задач геологии. М.: Наука, 1986.

Впервые проведено комплексное экспериментальное исследование взаимодействия водорода с магматическими расплавами: механизма дифференциации магматических расплавов при высоких давлениях H_2 (до 500 МПа); диффузионной подвижности и растворимости H_2 в расплавах разного состава; распределения рудных компонентов (Fe, Ni, Co) в системе расплав базальта–оливин–металлическая фаза при высоких давлениях H_2; влияния P_{H_2} на плавление альбита. Установлено, что механизм, наблюдаемый в опытах по дифференциации базальтовых и модельных расплавов с элементами переменной валентности, определяется окислительно-восстановительными реакциями H_2 с компонентами расплава, их динамикой и степенью завершенности. В результате эти исходно-гомогенные расплавы становятся гетерогенными, в них образуются новые фазы: H_2O, обособленная металлическая фаза, кристаллы высокомагнезиальных (неравновесных с исходным расплавом) оливинов. Важной особенностью этого процесса является своеобразное авторегулирование потенциалов H_2 и O_2 в расплаве, обусловленное меньшей (примерно на 2 порядка) растворимостью H_2 в расплавах по сравнению с H_2O и, напротив, большей диффузионной подвижностью H_2 (примерно на 2 порядка) по сравнению с H_2O.

Табл. 5. Ил. 11. Библиогр. 59 назв.

УДК 552.11

Зырянов В.Н., Волчкова Н.В. **Образование магм повышенной щелочности** //Эксперимент в решении актуальных задач геологии. М.: Наука, 1986.

Проведено экспериментальное исследование образования щелочных расплавов при флюидно-магматическом взаимодействии и системах со сложным флюидом выше температуры ликвидуса. Показано влияние количества и состава флюида на формирование пород, слагающих серии вулканических островов. Совместное образование расплавов пантеллерита

и фонолита осуществлялось за счет разделения расплава трахита. Установлены соответствие составов флюида и фонолита в отношении щелочей, причины и механизм псевдолейцитовой реакции. При T–P параметрах, отвечающих условиям верхней мантии, изучены поведение базальтовых расплавов, образование карбонатитов и щелочных магм. Формирование высококалиевых расплавов и минеральных парагенезисов лампроитов было достигнуто при взаимодействии расплава гранатового гарцбургита и щелочного базальта с высококалиевыми флюидами в условиях декомпрессии.

Табл. 20. Ил. 6. Библиогр. 43 назв.

УДК 550.42;552.35;550.360

Горбачев Н.С., Каширцева Г.А. **Флюидно-магматическая дифференциация базальтовых магм и магматическое сульфидообразование** //Эксперимент в решении актуальных задач геологии. М.: Наука, 1986.

Приводятся результаты экспериментальных исследований флюидно-магматических систем при повышенных давлениях. Изучены растворимость серы во флюидсодержащих сульфидонасыщенных базальтовых расплавах, характер расслоения базальтовых расплавов при растворении в них летучих компонентов, P–T условия генерации сульфидонасыщенных базальтовых расплавов при плавлении перидотита в присутствии летучих компонентов, распределение петрогенных и рудных компонентов между силикатным, сульфидным расплавами, флюидом и сосуществующими минералами, изотопный обмен серы между сульфидом и флюидом. На основании полученных экспериментальных данных рассматриваются особенности формирования магматических сульфидных месторождений, роль летучих компонентов в зарождении, эволюции и рудоносности базальтовых магм, предложена модель формирования рудоносных базальтовых магм северо-запада Сибирской платформы.

Табл. 6. Ил. 14. Библиогр. 24 назв.

УДК 553.21:552.11:536

Маракушев А.А., Безмен Н.И., Куршакова Л.Д., Столярова Т.А., Гаврилов Н.М., Сук Н.И. **Термохимические свойства минералов и геохимический режим петрогенезиса** //Эксперимент в решении актуальных задач геологии. М.: Наука, 1986.

Излагаются результаты исследований, посвященных общим вопросам петрогенезиса, метаморфизма и магматизма. Исследования в области метаморфизма включали термодинамические расчеты минеральных равновесий на основе термохимических констант минералов, имеющихся в литературе и отчасти, полученных в ИЭМ АН СССР. В области магматизма приведены итоги петрохимических обобщений и экспериментальных исследований силикатных расплавов в присутствии водно-водородного и более сложного флюида высокого давления. Установлена важная роль жидкостной несмесимости в процессах дифференциации магмы. Она определяет дискретность составов в сериях изверженных пород и концентрацию рудного вещества, обусловливающую образование эндогенных рудных месторождений.

Табл. 6. Ил. 17. Библиогр. 63 назв.

УДК 552.11:536

Перчук Л.Л. **Эволюция метаморфизма** //Эксперимент в решении актуальных задач геологии. М.: Наука, 1986.

Приведены результаты экспериментальных исследований равновесий граната с кордиеритом, биотитом, ортопироксеном, кварцем, силлиманитом, а также распределения Fe и Mg между кордиеритом и ортопироксеном разной глиноземистости. Даются уравнения функций смешения ортопироксена, биотита и граната. Выводится система взаимосогласованных минералогических термометров и барометров. На их основе проведена широкая геотермометрия и геобарометрия минеральных равновесий гранулитовых комплексов щитов, среднетемпературных метапелитов и амфиболитов складчатых областей, а также глаукофансланцевых комплексов. Показано повсеместное развитие неизобарической эволюции регионального метаморфизма. В гранулитах практически отсутствуют "химические следы" прогрессивной стадии.

Табл. 1. Ил. 13. Библиогр. 67 назв.

УДК 550.4:549.1:552.11

Плюснина Л.П. **Экспериментальное исследование равновесий метабазитов, геотермобарометрия** //Эксперимент в решении актуальных задач геологии. М.: Наука, 1986.

Экспериментально изучены границы зеленосланцевой, альбит-эпидот-амфиболитовой и амфиболитовой фаций и рассмотрены вопросы выделения минеральных фаций амфибо-

литов в метабазитах. Предложен экспериментальный плагиоклаз-роговообманковый геотермобарометр и показано его приложение к ряду объектов. Приведен экспериментальный пироксен-амфиболовый геотермометр. В итоге количественно уточнена схема минеральных фаций метабазитов в $P–T–X_{CO_2}$ координатах и кратко освещены некоторые особенности флюидного режима.

Ил. 4. Библиогр. 21 назв.

УДК 552.11:536+552.333

Федькин В.В. **Геотермобарометрия метапелитовых комплексов и проблема эволюции метаморфизма** //Эксперимент в решении актуальных задач геологии. М.: Наука, 1986.

Детальные исследования составов сосуществующих минералов, их зональности, состава включений и непосредственных контактов позволяют использовать химическую неоднородность породообразующих минералов в качестве индикатора эволюции физико-химических условий метаморфизма. На основе экспериментальных данных по изучению обменных равновесий и вывода новых минералогических геотермометров и геобарометров получены сведения об изменении термодинамических параметров (температуры, давления, режима летучих компонентов) метаморфизма в процессе роста крупных зерен породообразующих минералов – граната, ставролита, кордиерита и др. Эти данные легли в основу вывода закономерностей эволюции метаморфических процессов метапелитовых и карбонатно-силикатных комплексов щитов и складчатых областей.

Табл. 2. Ил. 8. Библиогр. 29 назв.

УДК 552.11+549.642+549.621.9

Фонарев В.И., Графчиков А.А., Конилов А.Н. **Исследование минералов переменного состава как индикаторов условий минералообразования** //Эксперимент в решении актуальных задач геологии. М.: Наука, 1986.

Экспериментально исследовано распределение Fe и Mg между *Bi* и *Opx* при T = 700, 750, 800°C и P = 4,9 кбар. Определено соотношение Fe, Mg и Ca в *Opx* и *Cpx*, ассоциирующих с *Mt* и *Q* при T = 750, 800°C и P = 4,9 кбар. Найдены поля устойчивости и составы сосуществующих *Cpx* и *Gr* в интервале 550–900°C и 1,5–7 кбар. Химико-аналитическим, пиролитическим (CHN-анализ) и термогравитационным методами определено содержание Fe^{3+} и Fe^{2+} в синтетических *Bi* при различных f_{O_2}. На основе экспериментальных данных определены избыточные термодинамические функции твердых растворов *Cpx* в широком интервале температур. Выведена серия минералогических термометров, барометров и оксометров для ассоциаций с куммингтонитом, *Opx, Cpx, Ol, Mt, Q*. Найдены физико-химические параметры метаморфизма (T, $P_{общ}$, n_{H_2O}, f_{O_2}) железистых формаций ряда регионов. Показана связь окислительно-восстановительных условий метаморфизма (первичного осадкообразования) и рудоносности железистых толщ.

Табл. 5. Ил. 10. Библиогр. 30 назв.

УДК 548.5:549.5/.6

Новиков Г.В., Патук М.И. **Кинетический и термодинамический факторы в модельных экспериментах на равновесие в системе силикат–окисел–флюид** //Эксперимент в решении актуальных задач геологии. М.: Наука, 1986.

Определены основные элементарные процессы в модельном гидротермальном эксперименте на "катионное равновесие" на примере ассоциаций оливин–шпинель и пироксен–шпинель. С помощью "меченого флюида" оценена интенсивность процессов катионного обмена между флюидом и каждой из твердых фаз в ассоциации. Обнаружено сильное влияние ионов Cl на эти процессы. Приведены прямые доказательства существования устойчивых многоатомных группировок – кластеров, в которых ионы железа имеют ближнее окружение, подобное кристаллической фазе. Такие кластеры, содержащие ионы Fe^{2+}, обнаружены в аморфных силикатных гелях и стеклах с составом пироксена и щелочного амфибола.

Табл. 3. Ил. 16. Библиогр. 5 назв.

УДК 54.162

Гейликман М.Б. **Кинетика неравновесной кристаллизации с расслоением** //Эксперимент в решении актуальных задач геологии. М.: Наука, 1986.

Рассмотрена кинетика изотермической кристаллизации в эвтектической системе. Сформулированы точные кинетические условия на фронте кристаллизации эвтектики. Проанализированы возможные режимы кристаллизации и области их существования на фазовой диаграмме. Показано, что возможен колебательный режим роста, приводящий к форми-

рованию периодически зональной твердой фазы со слоями, параллельными фронту кристаллизации. Рассмотрена кристаллизация системы с трикритической точкой упорядочения в субсолидусной области. Проанализировано влияние неравновесности процесса кристаллизации на степень упорядоченности твердой фазы. Исследованы эволюция и отбор параметров эвтектической и полидоменной структур в процессе изотермической кристаллизации.

Ил. 5. Библиогр. 26 назв.

УДК 553.22:550.89:549.07

Зарайский Г.П., Шаповалов Ю.Б., Балашов В.Н., Стояновская Ф.М., Рядчикова Е.В., Мартынов К.В. **Экспериментальное исследование зональности и условий формирования рудоносных метасоматитов стадии кислотного выщелачивания** // Эксперимент в решении актуальных задач геологии. М.: Наука, 1986.

Изложены новые данные по экспериментальному изучению кислотного метасоматоза. Методом прямого моделирования воспроизведены диффузионные метасоматические колонки кварц-турмалиновых метасоматитов, топазовых грейзенов, гумбеитов флогопитовой фации, эпидотовых и альбитовых пропилитов. Оценены оптимальные и граничные условия образования этих метасоматитов. С помощью разработанной программы РГС (расчет равновесий в гидротермальных системах) полученные данные по составу раствора пересчитаны для широкой области P–T условий эксперимента. Методом минеральных равновесий определены условия стабильности топаза в системе SiO_2–Al_2O_3–K_2O–H_2O–HF (P = = 1 кбар, T = 300–600°С) и исследованы равновесия породообразующих карбонатов в системе CaO–MgO–FeO–H_2O–CO_2–O_2 (P = 1 кбар, T = 200–600°С). Экспериментально измерены коэффициенты диффузии породообразующих компонентов в поровых растворах (P = 1 кбар, T = 250, 300, 350, 400, 500°С), разработана математическая модель метасоматической зональности и модели инфильтрационного транспорта (расчет на ЭВМ).

Табл. 5. Ил. 12. Библиогр. 63 назв.

УДК 549.07 + 550.89 + 552.11

Шмонов В.М., Аксюк А.М., Алехин Ю.В., Вакуленко А.Г., Витовтова В.М., Жуковская Т.Н., Иванова Л.И., Коржинский М.А., Лакштанов Л.З., Ходоревская Л.И., Шмулович К.И. **Гидротермальные растворы и скарнообразование** // Эксперимент в решении актуальных задач геологии. М.: Наука, 1986.

Рассмотрены фазовые соотношения и термодинамические свойства флюидных систем на стадии магматической дистилляции и раннего этапа скарнообразования. Экспериментально измерены растворимость NaCl в водяном паре, межфазовое распределение продуктов гидролиза, концентрации хлоридных форм петрогенных элементов в широком диапазоне температур, давлений и летучести HCl, транспортные характеристики (пористость, проницаемость) гранитоидов и карбонатов. Кроме количественных результатов по равновесным и транспортным свойствам минералообразующих растворов и сред, обнаружены и исследованы качественные закономерности гетерогенизации флюида и закрытия пор при температурах 400–600° С и давлениях свыше 1,5 кбар.

Табл. 4. Ил. 29. Библиогр. 52 назв.

УДК 550.89

Иванов И.П., Коржинская В.С., Покровский В.А., СиницынВ.А. **Гидротермальный синтез и реакции гидролиза темноцветных минералов** // Эксперимент в решении актуальных проблем геологии. М.: Наука, 1986.

Рассмотрены условия синтеза Mg-хлорита, Mg-Fe хлорита, Fe-хлорита, Mg-рибекита, эгирина. Приведены результаты изучения гидролиза этих минералов в температурном интервале 300–500° С при давлении 1 кбар. Для Mg-хлорита и эгирина рассчитаны константы гидролиза на основании экспериментальных данных. Приведены изотермы растворимости бадделеита в хлоридных растворах для 400, 500, 600° С. Установлено, что в этом температурном интервале растворимость бадделеита уменьшается с повышением температуры.

Табл. 1. Ил. 6. Библиогр. 15 назв.

УДК 549.07 + 550.89 + 552.11

Сретенская Н.Г., Закиров И.В., Шмонов В.М., Шмулович К.И. **Водосодержащие флюидные системы** // Эксперимент в решении актуальных задач геологии. М.: Наука, 1986.

Экспериментально исследованы P–V–T соотношения в чистом гелии от 100 до 450° С и от 300 до 1500 бар и в бинарных системах H_2O–CH_4 и H_2O–CO_2 при 375–450° С, определе-

ны избыточные функции смещения и изохоры в системе $H_2O–CO_2$. Средняя погрешность измерений в бинарных системах около 0,2%, т.е. объемы смешения определяются с погрешностью не ниже 3%. Изучены фазовые отношения в системе H_2O–He, определены составы сосуществующих фаз при температурах 250–400° С и давлениях до 2 кбар. Критическая кривая в системе H_2O–He – первого типа по Д.С. Циклису. Из критической точки воды она идет в сторону высоких температур. В обзоре теоретических моделей систем типа вода–неполярный газ показано, что на современном уровне знаний возможно вычисление объемных соотношений и активностей компонентов с приемлемой точностью. Фазовые диаграммы таких систем из обоснованных уравнений состояния вычислить не удается, решаются лишь интерполяционные задачи.

Табл. 10. Ил. 13. Библиогр. 36 назв.

УДК 549.5 + 553.21; 554.4

Некрасов И.Я. **Экспериментальное изучение условий образования минералов редких и благородных металлов** // Эксперимент в решении актуальных задач геологии. М.: Наука, 1986.

Приведены результаты экспериментального изучения систем, содержащих Sn, Ta, Au, Sb, Bi в гидротермальных условиях. Установлено, что в системе Sn–Ta–HCl при 400–500° С и P_{H_2O} = 101,3 МПа устойчивы касситерит, ромарчит, тантит и торолит. Параметром, определяющим отношение этих фаз в системе, является f_{O_2}, которая для равновесия тантит + ромарчит = торолит при 400 и 500° С составляет $10^{-28,05}$ и $10^{-22,76}$ Па. Система SnS–HCl изучена методом растворимости с радиоактивным индикатором ^{113}Sn. Показано, что увеличение pH растворов от 0–0,5 до 0,5 приводит к смене комплексов $SnCl_3^-$, $SnCl_4^{2-}$, Sn_4SiCl_{8-2i} соединениями $Sn(HS)_2^0$, $Sn(H_2S)^{2+}$, $SnCl^+$. Из экспериментальных данных вычислены ΔG_f^0, ΔH_f^0, S_f^0 для SnS_k, $SnCl_{aq}^0$, Sn_{aq}^{2+}. В системе Au–Fe–Sb–S изучены фазовые соотношения между антимонитом, бертьеритом, пиритом, пирротином, гудмундитом, сурьмой, самородным золотом и аурostибитом при 200–550° С. Они отражены на диаграмме системы в координатах T–f_{S_2}. Эти данные позволили определить термодинамические функции аурostибита, бертьерита и шафарцикита ($FeSb_2O_4$). Повышенная растворимость золота в сурьмянисто-сульфидных растворах связана с образованием гетерополиядерных комплексов $H_2AuSbS_3^0$, $HAuSbS_3^-$. В системе Au–Bi–S определены соотношения между мальдонитом, висмутом, висмутином и сульфидом $AuBi_2S_4$ в зависимости от f_{S_2} при 300–500° С.

Табл. 2. Ил. 5. Библиогр. 22 назв.

УДК 550.89 + 541.123.6

Некрасова Р.А. **Экспериментальное изучение гидротермальных систем с редкими землями** // Эксперимент в решении актуальных задач геологии. М.: Наука, 1986.

Приведены экспериментальные данные по изучению системы $La_2O_3–SiO_2–B_2O_3–(H_2O$ + + NaCl) при 300–700° С (1 кбар), молярности NaCl 5,7 и отношении общего количества H_2O к сумме масс компонентов 10–12. Показано, что в изученном интервале условий при указанной солевой нагрузке фазовые соотношения не отличаются от полученных ранее в чистой воде. Эксмериментальное изучение системы $La_2O_3–SiO_2–P_2O_5–H_2O$ проведено при температуре 300–500° С и 1 кбар. Показано уменьшение растворимости SiO_2 с повышением концентрации P_2O_5 и ее возрастание с повышением температуры. Установлено, что $LaPO_4$ (монацит) образуется при всех составах системы, вытесняя силикаты при недостатке лантана относительно их стехиометрии.

Табл. 4. Ил. 6. Библиогр. 35 назв.

УДК 550.89; 550.843; 550.41; 549–1.07

Сорокин В.И., Дадзе Т.П., Осадчий Е.Г. **Геохимия сурьмяно-мышьяково-ртутной гидротермальной минерализации** // Эксперимент в решении актуальных задач геологии. М.: Наука, 1986.

Рассмотрены особенности формирования сурьмяно-ртутного (мышьякового) оруденения с позиций анализа фазовых взаимоотношений в системе Hg–Sb–(As)–S – водный раствор. Приведены данные о P–T взаимоотношениях фаз состава HgS в диапазоне температур 300–1000° С и давлений 0,1–2100 МПа, о растворимости в системе Hg–Sb–S–H_2O при 200° С. Изучены реакция образования ливингстонита $Hg + 2Sb_2S_3 + S = HgSb_4S_8$, распределение цинка и ртути между великитом $Cu_2(Hg, Zn)SnS_4$ и сфалеритом (Zn, Hg)S, определены температуры формирования ртутно-полиметаллического оруденения, условия формирования современной сурьмяно-мышьяковой минерализации в кальдере Узон на Камчатке. Обсуждаются общие закономерности транспорта сурьмы, ртути и мышьяка в гидротермальном процессе и формирования их месторождений.

Табл. 6. Ил. 12. Библиогр. 49 назв.

УДК 539.266.532.74

Горбатый Ю.Е. **Гидротермальный флюид. Влияние температуры и давления на структуру воды** // Эксперимент в решении актуальных задач геологии. М.: Наука, 1986.

Методом энергодисперсионной рентгеновской дифрактометрии исследовано строение воды в интервале температуры 20–500° С при давлениях до 2 кбар. Анализ парных корреляционных функций жидкой воды при нормальных температуре и давлении показал, что вклад тетраэдрически упорядоченных молекул в структуру воды составляет немногим более половины полного числа молекул ближайшего окружения. Температура и давление изменяют ближний порядок в воде сходным образом, уменьшая степень тетраэдрического упорядочения. Определены зависимости вероятности образования сильной водородной связи от температуры и давления. Результаты интерпретированы в рамках перколяционной теории, но при этом показано, что при реальной степени связанности сетки водородных связей в поведении воды должны преобладать черты модели "двух состояний".

Ил. 10. Библиогр. 19 назв.

УДК 550.89

Котельников А.Р., Виноград В.Л., Петухов П.А. **Экспериментальное исследование равновесий скаполита и плагиоклаза в гидротермальных условиях** // Эксперимент в решении актуальных задач геологии. М.: Наука, 1986.

При 500–900° С, P_{fl} = 1–5 кбар экспериментально изучена стабильность скаполитов. Показано, что кислый скаполит устойчив в насыщенных галитом водных растворах при $t \leqslant$ $\leqslant$ 600° С. Основной скаполит устойчив при $t \geqslant$ 900° С. При 600–800° С, P_{fl} = 2 кбар изучено вхождение серы в скаполиты. Содержание серы в скаполитах коррелируется с температурой образования и кальциевостью скаполитов. Рассчитаны значения $\ln(f_{CO_2}/f_{SO_2})$ для ряда метаморфических комплексов, в которых встречается сульфат–скаполит. При 500–800° С, P_{H_2O} = 0,5–6 кбар изучено Al–Si упорядочение плагиоклазов. Определены оптимальные условия упорядочения плагиоклазов и получены степени упорядочения плагиоклазов при 600–800° С. Изучено распределение Ca, Na между флюидом и плагиоклазом при 500, 700° С и P_{fl} = 1 кбар. Обнаружены области несмесимости твердого раствора плагиоклаза. На основании правила Ловенштейна получено уравнение, позволяющее рассчитывать активности альбита и анортита в плагиоклазах в зависимости от температуры, состава и степени упорядочения.

Табл. 5. Ил. 5. Библиогр. 71 назв.

УДК 553.11

Коротаев М.Ю., Матвеева С.С. **Теоретическая модель формирования грейзеновых рудных месторождений** // Эксперимент в решении актуальных задач геологии. М.: Наука, 1986.

Предложена генетическая модель образования гидротермальных месторождений при участии магматогенного двухфазного флюида, газовая фаза которого (разбавленный флюид) представляет собой относительно малоплотный газ, богатый углекислотой и летучими кислотами, а равновесная жидкая фаза – концентрированный водно-солевой раствор–расплав с валовой концентрацией растворенных веществ, в том числе рудных и породообразующих, достигающей десятков массовых процентов. На основе анализа фазовых диаграмм модельных флюидных систем показана неизбежность появления подобных растворов–расплавов при процессах эндогенного минералообразования. Применимость модели обсуждается на примере грейзеновых месторождений Центрального Казахстана. В качестве доказательств гетерогенизации флюида рассматриваются многофазный состав концентрированных флюидных включений, соотношения между жилами и околожильными метасоматитами, закономерности вертикальной зональности рудных жил и месторождений, особенности метасоматических колонок.

Ил. 5. Библиогр. 17 назв.

ЭКСПЕРИМЕНТ
в решении
актуальных
задач
геологии

Утверждено к печати
Институтом экспериментальной минералогии

Редактор
Л.Я. Аранович
Редактор издательства
Т.А. Николаева
Художник
О.В. Камаев
Художественный редактор
М.Л. Храмцов
Технические редакторы
Г.И. Астахова, Л.Н. Богданова
Корректор
Г.В. Дубовицкая

Набор выполнен в издательстве
на наборно-печатающих автоматах

ИБ № 35529

Подписано к печати 14.10.86. Т—15162
Формат 70 X 100 1/16. Бумага офсетная № 1
Гарнитура Пресс-Роман. Печать офсетная
Усл.печ.л. 35,8. Усл.кр.-отт. 35,8. Уч.-изд.л. 41,3
Тираж 1200 экз. Тип. зак. 795. Цена 6 р. 50 к.

Ордена Трудового Красного Знамени
издательство "Наука" 117864 ГСП-7,
Москва В-485, Профсоюзная ул., д. 90

Ордена Трудового Красного Знамени
1-я типография издательства "Наука"
199034, Ленинград В-34, 9-я линия, 12

В ИЗДАТЕЛЬСТВЕ "НАУКА"
готовятся к печати

Э.Н. Баранов. **Эндогенные геохимические ореолы колчеданных месторождений.** 20 а.л.

В книге рассмотрены закономерности распространения и условия формирования эндогенных геохимических ореолов колчеданных месторождений, даны их сравнительные характеристики, исследована история формирования ореолов и показана их полигенность, рассмотрены принципы геохимического прогнозирования скрытого колчеданного оруденения.

С.А. Коренбаум. **Типоморфизм слюд магматических пород.** 11 а.л.

В книге на основе общей формулы для негидратированных слюд рассмотрены закономерности замещений в слюдах магматических пород, включая литиевые разности. Оценены пределы изоморфных замещений в слюдах из пород различной основности нормального и щелочного ряда с учетом формационной принадлежности магматических комплексов. Показана направленность в изменении состава слюд по мере эволюции расплавов, отражена зависимость состава слюд от минеральных парагенезисов.

Магматические горные породы. Кислые и средние породы. 40 а.л.

В книге представлены сведения по петрологии кислых и средних магматических горных пород на формационной основе. Охарактеризованы составы соответствующих пород для всех важнейших тектонических структур Земли, которые разделены на континентальные (щиты, платформы, складчатые пояса), океанические (срединно-океанические хребты, острова, островные дуги, ложе океанов) и переходные между континентом и океаном (активные и пассивные континентальные окраины различных вариантов).

В.И. Смирнов. **Плутонизм и нептунизм в развитии учения о рудных месторождениях.** 7 а.л.

В книге рассмотрено развитие науки о рудных месторождениях в свете противоборства идей плутонизма и нептунизма. Прослежено формирование научных взглядов на природу рудных месторождений от древнейшего до новейшего исторических периодов, связанное с переходом от монистических представлений к диалектическому пониманию рудообразования.

Закономерности метамагматизма, метасоматизма и метаморфизма. 20 а.л.

В сборнике приведены результаты изучения процессов метамагматизма и связи с ними магматогенных рудных месторождений. Экспериментально

и теоретически исследованы закономерности эволюции метасоматической зональности, происхождение скаполитовых кристаллических сланцев, метасоматических кварцитов, генезис различных политипов листовых силикатов. Отражены проблемы эволюции условий зонального метаморфизма во времени и вопросы полиметаморфизма.

ЗАКАЗЫ ПРОСИМ НАПРАВЛЯТЬ ПО ОДНОМУ ИЗ ПЕРЕЧИСЛЕННЫХ АДРЕСОВ МАГАЗИНОВ "КНИГА–ПОЧТОЙ" "АКАДЕМКНИГА"

Магазины "Книга–почтой":

252030 Киев, ул. Пирогова, 4; 197345 Ленинград, Петрозаводская, 7; 117192 Москва Мичуринский пр-т, 12;

Магазины "Академкнига" с указанием отделов "Книга–почтой":

480091 Алма-Ата, ул. Фурманова, 91/97 /"Книга–почтой"/; 370005 Баку, ул. Коммунистическая, 51 /"Книга–почтой"/; 232600 Вильнюс, ул. Университето, 4; 690088 Владивосток, Океанский пр-т, 140/"Книга–почтой"/; 320093 Днепропетровск, пр-т Гагарина, 24 /"Книга–почтой"/; 734001 Душанбе, пр-т Ленина, 95 /"Книга–почтой"/; 375002 Ереван, ул. Туманяна, 31; 664033 Иркутск, ул. Лермонтова, 289 /"Книга–почтой"/; 420043 Казань, ул. Достоевского, 53 /"Книга–почтой"/; 252030 Киев, ул. Ленина, 42; 252142 Киев, пр-т Вернадского, 79; 252030 Киев, ул. Пирогова, 2; 277012 Кишинев, пр-т Ленина, 148 /"Книга–почтой"/; 343900 Краматорск, Донецкой обл., ул. Марата, 1 /"Книга–почтой"/; 660049 Красноярск, пр-т Мира, 84; 443002 Куйбышев, пр-т Ленина, 2 /"Книга–почтой"/; 191104 Ленинград, Литейный пр-т, 57; 199164 Ленинград, Таможенный пер., 2; 196034 Ленинград, В/О, 9 линия, 16; 220012 Минск, Ленинский пр-т, 72 /"Книга–почтой"/; 103009 Москва, ул. Горького, 19-а; 117312 Москва, ул. Вавилова, 55/7; 630076 Новосибирск, Красный пр-т, 51; 630090 Новосибирск, Морской пр-т, 22 /"Книга–почтой"/; 142284 Протвино, Московской обл., ул. Победы, 8; 142292 Пущино, Московской обл., МР, "В", 1; 620161 Свердловск, ул. Мамина-Сибиряка, 137 /"Книга–почтой"/; 700000 Ташкент, ул. Ю. Фучика, 1; 700029 Ташкент, ул. Ленина, 73; 700070 Ташкент, ул. Ш. Руставели, 43; 700185 Ташкент, ул. Дружбы народов, 6 /"Книга–почтой"/; 634050 Томск, наб. реки Ушайки, 18; 634050 Томск, Академический пр-т, 5; 450059 Уфа, ул. Р. Зорге, 10 /"Книга–почтой"/; 450025 Уфа, ул. Коммунистическая, 49; 720000 Фрунзе, бульвар Дзержинского, 42 /"Книга–почтой"/; 310078 Харьков, ул. Чернышевского, 87 /"Книга–почтой"/

63.50к.

4709