науки о земле

Фундаментальные труды зарубежных ученых по геологии, геофизике и геохимии

Р. Мюллер
С. Саксена

ХИМИЧЕСКАЯ ПЕТРОЛОГИЯ



Издательство «Мир»

Р. Мюллер
С. Саксена

ХИМИЧЕСКАЯ ПЕТРОЛОГИЯ



Robert F. Mueller
Surendra K. Saxena

CHEMICAL PETROLOGY

with applications to
The Terrestrial Planets
and Meteorites

Springer-Verlag
New York — Heidelberg —
Berlin 1977

науки
о земле

Фундаментальные
труды
зарубежных
ученых
по геологии,
геофизике
и геохимии

Р. Мюллер
С. Саксена

ХИМИЧЕСКАЯ ПЕТРОЛОГИЯ

3362

Издательство
«Мир»
Москва 1980

Ереванский Научный Центр АН Арм.ССР
Библиотека

УДК 552.1:54

Перевод с английского
канд. геол.-мин. наук **М. А. Богомолова** и
канд. геол.-мин. наук **П. П. Смолина**

Под редакцией
д-ра геол.-мин. наук **А. А. Маракушева**

В книге известных американских ученых Р. Мюллера и С. Саксены рассмотрены основные проблемы петрологии магматических и метаморфических пород Земли, планет Солнечной системы и метеоритов на основе предпосылки об общности процессов минералообразования, обусловленной универсальностью законов химической термодинамики. При изложении использован принцип минеральных фаций, т. е. соответствия минерального состава пород их химическому составу при данных термодинамических параметрах. Рассмотрены вопросы геологического размещения и морфологии магматических тел.

Книга представляет большой интерес для широкого круга геологов, петрологов, геохимиков и геофизиков, а также может быть использована как учебное пособие студентами и аспирантами геологических вузов.

Редакция литературы по геологии

1904020000
М $\frac{0805-397}{041(01)-80}$ подп. изд. 1980

© 1977 by Springer-Verlag New York, Inc. All Rights Reserved. Authorized translation from English language edition published by Springer-Verlag Berlin—Heidelberg—New York
© Перевод на русский язык, «Мир», 1980.

Гансу Рамбергу, который научил нас этому

Предисловие

Химическая петрология — это главным образом физическая химия пород и связанных с ними флюидов, хотя она многое заимствует и из других наук, например минералогии. С точки зрения фундаментальных наук она основана в первую очередь на химической термодинамике и кинетике. В углубленных исследованиях различных земных образований она связана постепенными переходами с седиментологией, геохимией и геофизикой, а для внеземных объектов — с космохимией. Это одна из важнейших отраслей планетологии и метеоритики.

Единство термодинамического и кинетического подходов к природным процессам в их разнообразных проявлениях подчеркивается в данной книге многочисленными примерами, которые подобраны таким образом, чтобы осветить различные стороны предмета. Так, авторы довольно детально рассмотрели такие проблемы, как происхождение основных расслоенных комплексов, известково-щелочных батолитов, хондритовых метеоритов и взаимодействие поверхности планеты Венера с ее атмосферой, потому что эти важные вопросы особенно хорошо иллюстрируют химико-петрологический подход. Значительное внимание было также уделено вулканическим процессам. Нами была предпринята попытка скоррелировать и обобщить огромное количество данных экспериментальных, теоретических и полевых исследований, особенно в разделе, посвященном метаморфизму. Мы не стремились, однако, к исчерпывающему обзору всех известных типов пород или месторождений и не ревизовали все разнообразные взгляды по спорным вопросам происхождения некоторых пород. Напротив, мы решили подчеркнуть те интерпретации, которые, как мы полагаем, наиболее непосредственным образом вытекают из фактов. Мы надеемся, что для читателей, несогласных с нашими интерпретациями, остается достаточно объективной фундаментальной информации, чтобы они могли сделать свои собственные выводы.

Особое внимание мы уделили термодинамическим свойствам твердых растворов и попытались показать, как они связаны с такими факторами, как температура, давление, гравитационный потенциал, состав сопутствующих флюидов и скорости реакции и диффузии, поскольку мы уверены в важности этих аспектов. Мы постарались также подчеркнуть значение процесса окисления-восстановления, интерес к которому в последнее время так сильно возрос. Особенно интригующим предметом является взаимодействие между кислородом, водородом и водой, растворенными в магматических расплавах, и их силикатными компонентами и влияние этого взаимодействия на образование известково-щелочной серии.

Химическая петрология предоставляет обширный арсенал средств для апробации новых концепций и идей, таких, как недавно предложенные модели глобальной тектоники, а также сравнительной планетологии. Идеи о глобальном распределении и движении пород и магм нуждаются в испыта-

нии их на термодинамическую и кинетическую совместимость. Аналогичные критерии применяются для интерпретации и сравнения резко различных свойств поверхности и атмосфер планет Меркурий, Венера, Земля и Марс. Действительно, мы представляем доказательства, что это разнообразие характеристик планет земной группы непосредственно связано с различной степенью проявления кинетических ограничений на тенденцию установления термодинамического равновесия.

За последние годы химическая петрология достигла грандиозных успехов, особенно в области экспериментальных исследований эффектов окисления и гидратации в системах, по сложности приближающихся к природным породам и магмам. Значительный прогресс достигнут также в экспериментальных и теоретических исследованиях свойств твердых и жидких растворов. Мы надеемся, что данная книга отражает эти достижения. Хотя в области приложения химической кинетики к петрологии и проведено несколько значительных исследований, все же экспериментальных работ в этом направлении пока мало. Поэтому, чтобы придать данному вопросу должный вес, мы были вынуждены привлечь большее количество теоретических разработок, чем в случае минеральных равновесий.

Появление этой книги стало возможно благодаря труду большой группы талантливых исследователей, выполнивших полевые, лабораторные и теоретические работы, на которые мы ссылаемся. Мы надеемся, что представили здесь результаты этих работ точно и беспристрастно. Многие из работ, которые легли в основу этой книги, были выполнены в период пребывания одного из авторов (Р. Мюллера) в Калифорнийском и Чикагском университетах, а другого (С. Саксены) — в Университете Упсалы и в Годдардском центре космических полетов. Мы хотим выразить благодарность этим организациям за поддержку. Особенно мы обязаны проф. Р. Крецу за критический разбор рукописи и множество полезных советов. Мы также признательны д-ру Е. Дж. Олсену и проф. С. Бхаттачарджи за просмотр части рукописи и проф. П. Дж. Уилли за помощь при опубликовании этой книги. При подготовке рукописи неоценимой была квалифицированная техническая помощь Моны Саксены.

Р. Мюллер
С. Саксена

Январь 1977 г.

1. ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ

В основе энергетического подхода к минеральным системам лежат законы термодинамики. Эти законы представляют собой широкие обобщения, которые применимы ко всем формам материи, и в принципе не существует систем, слишком сложных для их приложения, если имеются необходимые данные. Однако во многих вопросах химии минералов, имеющей дело со сложными фазами, термодинамические уравнения нельзя использовать непосредственно для получения количественных данных. Причина состоит в том, что они представляют собой соотношения в неявной форме, тогда как нам требуются уравнения состояния фаз, из которых можно получить явные функции, связывающие состав с такими интенсивными переменными, как температура и давление. Уравнения состояния могут быть выведены либо из эмпирических данных, либо из теоретических моделей, основанных обычно на статистической механике. Таким образом, мы будем иметь дело с выведенными коэффициентами активности, которые дают меру отклонения фазы от простейшей модели, каковой является идеальный раствор.

Эти два аспекта энергетики также отражены в уравнениях современной кинетической теории. Здесь важную роль играют термодинамические свойства веществ в активированном состоянии; однако в этом случае для модели более наглядна квантовомеханическая основа. К сожалению, теория скоростей процессов в случае минеральных систем имеет пока лишь ограниченное количественное приложение.

В дальнейшем изложении принимается, что читатель знаком с основными определениями, выводами термодинамических потенциалов и имеет некоторое представление о теории скоростей процессов. Поэтому мы сразу перейдем к обсуждению наиболее полезных соотношений.

Общие соотношения

Здесь для справок приводятся следующие общие соотношения и определения:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P,\,n} = -S, \tag{1.1}$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T,\,n} = V, \tag{1.2}$$

$$\left[\frac{\partial\,(G/T)}{\partial T}\right]_{P,\,n} = -\frac{H}{T^2}, \tag{1.3}$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_{P,\,n} = C_P, \tag{1.4}$$

$$\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{P,\,n} = \alpha, \tag{1.5}$$

$$-\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_{T,\,n} = \varkappa. \tag{1.6}$$

В этих соотношениях используются следующие параметры: G — свободная энергия Гиббса, H — энтальпия, S — энтропия, T — абсолютная температура, P — давление, V — объем, C_P — теплоемкость при постоянном давлении, α — коэффициент термического расширения, $\varkappa$ — коэффициент сжимаемости. Индекс n означает постоянство состава.

Для одного моля любой фазы переменного состава справедливо отношение Гиббса — Дюгема

$$\overline{S}\,dT - \overline{V}\,dP + \sum_i X_i\,d\mu_i = 0, \tag{1.7}$$

где $\overline{S}$ и $\overline{V}$ — мольные энтропия и объем соответственно, X_i — мольная доля компонента i, а μ_i — его химический потенциал. При постоянных давлении и температуре имеем

$$\sum_i X_i\,d\mu_i = 0. \tag{1.8}$$

Уравнения состояния и химический потенциал чистых газов, жидкостей и твердых тел [1]

Общие соотношения. Химический потенциал μ любой чистой фазы можно выразить через мольную энтальпию $\overline{H}\,(T,\ P)$ и энтропию $\overline{S}\,(T,\ P)$:

$$\mu\,(T,\ P) = \overline{H}\,(T,\ P) - T\overline{S}\,(T,\ P). \tag{1.9}$$

В этом выражении буквы с чертой сверху обозначают величины, относящиеся к одному молю чистой фазы, а выражение $(T,\ P)$ означает, что величины являются функциями температуры и давления. В последующих разделах черта сверху как символ мольной принадлежности не употребляется.

Из общего соотношения

$$d\overline{H} = \left(\frac{\partial \overline{H}}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial \overline{H}}{\partial P}\right)_T dP \tag{1.10}$$

интегрированием получаем

$$\overline{H}\,(T,\ P) = \overline{H}\,(T^0,\ P^0) + \int_{T^0}^{T} C_P\,(T,\ P^0)\,dT + \int_{P^0}^{P}\left[\overline{V} - T\left(\frac{\partial \overline{V}}{\partial T}\right)_P\right] dP, \tag{1.11}$$

где верхний индекс 0 обозначает стандартные P и T.

Из соотношения $\left(\frac{\partial \overline{H}}{\partial T}\right)_P = C_P$ получаем $\left(\frac{\partial \overline{H}}{\partial P}\right)_T = \overline{V} - T\left(\frac{\partial \overline{V}}{\partial T}\right)_P$. Здесь мольный объем $\overline{V}$ — функция температуры [2].

Подобным же образом мольная энтропия может быть представлена как функция T и P. Используя соотношение

$$d\overline{S} = \left(\frac{\partial \overline{S}}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial \overline{S}}{\partial P}\right)_T dP, \tag{1.12}$$

получаем

$$\overline{S}\,(T,\ P) = \overline{S}\,(T^0,\ P^0) + \int_{T^0}^{T} \frac{C_P\,(T,\ P^0)}{T}\,dT - \int_{P^0}^{P}\left(\frac{\partial \overline{V}}{\partial T}\right)_P dP. \tag{1.13}$$

---

[1] Это направление развито в значительной степени благодаря работам Пригожина и Дефая [631].

[2] Вывод этого уравнения читатель найдет в работе Пригожина и Дефая [631].

Газы. Приведенные выше выражения применим сначала к идеальному газу, уравнение состояния которого

$$PV = RT. \tag{1.14}$$

Если мы продифференцируем уравнение (1.14) и подставим результат в выражение (1.11), то увидим, что последний член его пропадает. Это согласуется с определением идеального газа как такого, у которого внутренняя энергия и энтальпия зависят от температуры. Если теперь подставить то же уравнение (1.14) в уравнение (1.13), то получим

$$\overline{S}(T, P) = \overline{S}(T^0, P^0) + \int_{T^0}^{T} \frac{C_P(T)}{T}\, dT + R \ln P^0 - R \ln P. \tag{1.15}$$

Если стандартное состояние газа выбрать при $P^0 = 1$ атм, то член $R \ln P^0$ превращается в нуль. Тогда подстановка уравнений (1.15) и (1.11) в уравнение (1.9) дает

$$\mu(T, P) = \mu(T) + RT \ln P, \tag{1.16}$$

которое представляет собой химический потенциал идеального газа относительно химического потенциала $\mu(T)$ в стандартном состоянии при 1 атм.

Выражение (1.16) не имеет общего приложения; однако если P рассматривать как *летучесть*, то это соотношение становится справедливым и для реального газа. Давление неидеального газа связано с летучестью f через *коэффициент летучести* $\gamma(T, P)$ следующим образом:

$$f = P\gamma. \tag{1.17}$$

Иногда неидеальные газы характеризуются с помощью фактора сжимаемости $z = PV/RT$. Чтобы применять его, воспользуемся уравнением (1.2) в виде

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial P}\right)_T = V.$$

Интегрируя, получаем

$$\mu(T, P) = \mu(T) + \int_1^P V\, dP = \mu(T) + RT \int_1^P \left(\frac{z}{P}\right) dP.$$

Таким образом, мы получили эквивалент уравнения (1.16) для неидеального газа:

$$\mu(T, P) = \mu(T) + RT \ln P + RT \int_1^P \left(\frac{z-1}{P}\right)_T dP. \tag{1.18}$$

Сравнение с уравнением (1.17) показывает, что последний член в уравнении (1.18) эквивалентен $RT \ln \gamma$.

Конденсированные фазы. Выше мы дали определения коэффициентам термического расширения и сжимаемости. Если для какого-либо вещества известна зависимость этих величин от T и P, уравнение состояния этого вещества определено. В случае идеального газа α и $\varkappa$ имеют очень простую форму, но для твердых и жидких тел эти функции обычно слишком сложны, чтобы их можно было точно рассчитать. Однако для некоторых интервалов давления и температуры и некоторых веществ α и $\varkappa$ могут считаться независимыми от T и P. Если принять $\varkappa$ независимым от T, то уравнение (1.6) интегрируется в

$$V(T, P) = V(T, P^0) \exp[-\varkappa(P - P^0)] \simeq V(T, P^0)[1 - \varkappa(P - P^0)]. \tag{1.19}$$

В той области, где величина $\varkappa$ достигает существенных значений, разность $P - P^0$ обычно очень велика, так что мы можем принять $P^0 = 0$. Если допустить, что α не зависит от температуры и давления, и подставить уравнения (1.5) и (1.19) в уравнения (1.11) и (1.13), мы получим выражения для молярных энтальпии и энтропии конденсированной фазы:

$$\overline{H}(T, P) = \overline{H}(T^0, 0) + \int_{T^0}^{T} C_P(T, 0)\, dT + P\overline{V}(T, 0)(1 - \alpha T)\left(1 - \frac{1}{2}\varkappa P\right) \quad (1.20)$$

и

$$\overline{S}(T, P) = \overline{S}(T^0, 0) + \int_{T^0}^{T} \frac{C_P(T, 0)}{T}\, dT + \alpha P\overline{V}(T, 0)\left(1 - \frac{1}{2}\varkappa P\right). \quad (1.21)$$

Соответствующее выражение для химического потенциала чистой конденсированной фазы тогда принимает вид

$$\mu(T, P) = \mu(T) + P\overline{V}(T, 0)\left(1 - \frac{1}{2}\varkappa P\right). \quad (1.22)$$

Для большинства петрологических расчетов влияние сжимаемости и термического расширения настолько ничтожно по сравнению с гораздо более сильными зависимостями от температуры, давления и состава, что им можно пренебречь. В этом случае уравнение (1.22) принимает более простую форму:

$$\mu(T, P) = \mu(T) + P\overline{V}(T, 0). \quad (1.23)$$

Фазы переменного состава

Активности и коэффициенты активности. Общее выражение для химического потенциала компонента i в любой многокомпонентной фазе имеет вид

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i. \quad (1.24)$$

В этом выражении μ_i^0 представляет собой ту же величину, что была получена в уравнениях (1.22) и (1.23) [1], и a_i — относительная активность. В значительной части книги большое внимание будет уделено соотношениям a_i с температурой, давлением и валовым составом данной фазы.

В неявной форме это соотношение можно выразить как

$$a_i = f(T, P, c_j \ldots), \quad (1.25)$$

где c_j относится к концентрации различных компонентов. В случае когда стандартное состояние представлено чистым компонентом i, уравнение (1.25) принимает форму

$$a_i = X_i\gamma_i, \quad (1.26)$$

где X_i — мольная доля компонента i в растворе. Величина γ_i представляет собой коэффициент активности компонента i и в общем также является функцией T, P и валового состава фазы.

При анализе минеральных ассоциаций в качестве стандартного состояния часто выбирают чистый конечный член данной серии твердых растворов. Так, для магнезиальной составляющей оливина за стандартное состояние принимают чистый форстерит (Mg_2SiO_4). Здесь, как и вообще для растворов, задача состоит в том, чтобы выразить коэффициент активности в явной форме. Вид, который принимают эти выражения, зависит от нашей информации в области статистической механики растворов. Фундаментальное значение в этой проблеме приобретает определение статистической единицы. В случае

[1] Верхний индекс 0 использован здесь для обозначения чистого компонента.

простых атомных или молекулярных растворов, где энергии взаимодействия не очень сильно зависят от состава, вопрос относительно прост. То же можно сказать и о многих силикатных твердых растворах, в которых явно происходит смешение близких ионов. Так, рентгенометрические данные убеждают нас в том, что Mg^{2+} и Fe^{2+} смешиваются с образованием промежуточных членов оливиновой серии. Если такое смешение происходит по вполне случайному закону и если неодинаковые частицы взаимодействуют между собой в такой же степени, как и одинаковые, уравнение (1.26) принимает форму

$$a_i = X_i, \tag{1.27}$$

что и является определением идеального, или совершенного, раствора.

При решении вопросов петрологии, связанных с изучением сложных силикатных расплавов, часто требуется знание активностей компонентов этих расплавов. В таких случаях проблема значительно усложняется, поскольку статистическая механика таких систем изучена очень слабо. Здесь мы обычно не можем уверенно определить статистические единицы, хотя было показано, что такие расплавы частично состоят из заряженных ионов или комплексов [779]. Единственным выходом будет использование макроскопических переменных, таких, как валовая концентрация переменных компонентов расплава, взятых независимо. Такой подход дает нам возможность вывести соответствующие макроскопические коэффициенты активности, хотя нам не известны микроскопические характеристики, такие, как число частиц каждого данного комплекса и т. д. Мы еще вернемся к этому интересному вопросу при детальном обсуждении силикатных расплавов.

Простейшее выражение в явной форме для γ_i в уравнении (1.26) выводится из модели регулярного раствора, предложенной Гилдебрандом [348] [1]. Для случая бинарных растворов эта модель позволяет вывести особенно простое выражение. Так, для компонентов 1 и 2 имеем

$$a_1 = X_1 \exp\left(\frac{W}{RT} X_2^2\right), \tag{1.28}$$

$$a_2 = X_2 \exp\left(\frac{W}{RT} X_1^2\right). \tag{1.29}$$

Согласно строгому определению, для регулярных растворов W является константой, независимой от T и P. Тогда величины WX_1^2 и WX_2^2 представляют собой парциальные мольные теплоты смешения. Однако иногда статус W неизвестен — такая ситуация возникает при изучении природных минеральных ассоциаций. Если такие системы образовались при существенно изотермических и изобарических условиях в достаточно широком диапазоне составов, мы можем записать

$$a_1 = X_1 \exp(\alpha X_2^2), \tag{1.30}$$

$$a_2 = X_2 \exp(\alpha X_1^2), \tag{1.31}$$

где α — неизвестная функция T и P, но не зависящая от состава.

Для тройных растворов также существуют регулярные модели [631], и в некоторых случаях они оказываются полезными для интерпретации минеральных твердых растворов [548, 698].

Регулярный раствор является простейшей моделью, демонстрирующей несколько интересных свойств природных систем. Наиболее важное из них — явление несмесимости, или распада. Несмесимость проявляется в случае, когда остывающий раствор становится нестабильным и распадается на два раствора различного состава. Это происходит, когда коэффициенты активно-

[1] Подробное изложение статистико-механических основ этой модели читатель найдет в работе Герни [304].

сти значительно превышают единицу. Для регулярного раствора критическая точка определяется условием $W/RT = 2$. Полезно рассмотреть значение молярной свободной энергии Гиббса регулярного раствора, которое можно вывести из уравнений (1.24), (1.28) и (1.29):

$$\overline{G} = X_1\mu_1^0 + (1-X_1)\,\mu_2^0 + [X_1 RT \ln X_1 + (1-X_1)\,RT \ln (1-X_1)] + \\ + WX_1(1-X_1). \quad (1.32)$$

Выражение, заключенное в квадратные скобки, представляет собой свободную энергию смешения; оно всегда отрицательное. Последний член может быть положительным или отрицательным в зависимости от знака величины W. Этот член также относится к избыточной свободной энергии. Диаграмма зависимости $\overline{G}$ от X_1 для различных значений T полезна для иллюстрации различных точек, характеризующих стабильность раствора. Этот вопрос детально излагается в работе Саксены [698].

Константу W иногда называют энергией обмена. Регулярный раствор, описываемый одной энергетической константой W, называют симметричным неидеальным раствором. Для таких бинарных растворов оба ската сольвуса симметричны по отношению к среднему составу. Многие твердые растворы, однако, несимметричны, и для выражения их избыточной свободной энергии требуются две константы, что описано Томпсоном [769]:

$$G^E = [W_{G1}(1-X_1) + W_{G2}X_1]\,X_1(1-X_1). \quad (1.33)$$

Здесь W_{G1} и W_{G2} — энергетические параметры, обычно называемые константами Маргулеса. Оба этих параметра не зависят от состава, но могут изменяться как функции P и T.

Другой тип раствора, имеющий особенно большое значение для петрогенетических исследований,— водный электролит. Стандартные состояния и модели растворов для этих систем существенно отличаются от тех, которые рассматривались выше. Поскольку обсуждение выбора состояний и моделей заняло бы слишком много места, читатель отсылается к соответствующей химической литературе [1]. Тем не менее в дальнейшем изложении по мере необходимости мы будем ссылаться на выбор состояния и соответствующую размерность.

Концепция растворов электролитов имеет особенно важное значение для исследования низкотемпературных водных минеральных систем и оказывает большое влияние на проблемы химического выветривания, химической седиментации, ионообменных процессов в глинистых минералах и диагенеза осадков.

Активность растворенного электролита определяется как произведение активностей его ионов во всех концентрациях. Так, для NaCl имеем

$$a^s_{\mathrm{NaCl}} = a_{\mathrm{Na}}a_{\mathrm{Cl}}. \quad (1.34)$$

Сходным образом для $BaCl_2$

$$a^s_{\mathrm{BaCl_2}} = a_{\mathrm{Ba}}a^2_{\mathrm{Cl}}. \quad (1.35)$$

В этих выражениях верхний индекс обозначает раствор.

При изучении растворов электролитов используется и другая величина, называемая средней активностью, которая для NaCl и $BaCl_2$ имеет следующую форму:

$$a_\pm = (a_{\mathrm{Na}}a_{\mathrm{Cl}})^{1/2}, \quad a_\pm = (a_{\mathrm{Ba}}a^2_{\mathrm{Cl}})^{1/3}. \quad (1.36)$$

Чтобы связать эти активности с концентрациями (выраженными здесь в моляльных количествах), также пользуются ионными коэффициентами

[1] Исчерпывающее и ясное изложение стандартных состояний можно найти у Клоца [410].

активности. Отсюда полное выражение для активности NaCl

$$a^s_{\mathrm{NaCl}} = c_{\mathrm{Na}} c_{\mathrm{Cl}} \gamma_{\mathrm{Na}} \gamma_{\mathrm{Cl}}. \tag{1.37}$$

Оно складывается из следующих элементов:

$$a_{\mathrm{Na}} = c_{\mathrm{Na}} \gamma_{\mathrm{Na}} \quad \text{и} \quad a_{\mathrm{Cl}} = c_{\mathrm{Cl}} \gamma_{\mathrm{Cl}}. \tag{1.38}$$

Однако, поскольку ионные коэффициенты активности γ_{Na} и γ_{Cl} являются величинами, которые нельзя измерить, вводится средний коэффициент активности. Для NaCl это

$$\gamma_{\pm} = (\gamma_{\mathrm{Na}} \gamma_{\mathrm{Cl}})^{1/2} \tag{1.39}$$

и для $BaCl_2$

$$\gamma_{\pm} = (\gamma_{\mathrm{Ba}} \gamma^2_{\mathrm{Cl}})^{1/3}. \tag{1.40}$$

В общем, если электролит с формулой $A_{\nu_+}B_{\nu_-}$ диссоциирует на ν_+ катионов и ν_- анионов, мы имеем следующие выражения:

$$a_{\pm} = [(a_{\mathrm{A}})^{\nu_+} (a_{\mathrm{B}})^{\nu_-}]^{1/\nu_+ + \nu_-} = [(c_{\mathrm{A}} \gamma_{\mathrm{A}})^{\nu_+} (c_{\mathrm{B}} \gamma_{\mathrm{B}})^{\nu_-}]^{1/\nu_+ + \nu_-} =$$
$$= [c_{\mathrm{A}}^{\nu_+} c_{\mathrm{B}}^{\nu_-}]^{1/\nu_+ + \nu_-} \gamma_{\pm}. \tag{1.41}$$

Интересна часть теории электролитов, рассматривающая мембраны Доннэна и осмотические равновесия. Эти равновесия имеют особенно большое значение в исследовании реакций глинистых минералов с водными растворами в геохимической обстановке выветривания, седиментации и диагенеза, или раннего метаморфизма. Общая теория была впервые предложена Доннэном и Гуггенхеймом [157], хотя этому предшествовал ряд работ Доннэна и других.

Теория Доннэна и Гуггенхейма, однако, исследует сжимаемости как константы. Следует рассмотреть равновесия как ионов, так и растворителя. Для нейтрального растворителя, который обозначим как u, уравниваем химические потенциалы по обе стороны мембраны:

$$\mu'_u(T, P, c) = \mu''_u(T, P, c). \tag{1.42}$$

Здесь одинарный и двойной штрихи в верхнем индексе обозначают две разные стороны мембраны. Рассмотрим только случай изотермических условий. Поскольку каждый химический потенциал выражается в форме уравнения (1.22), для осмотического давления получим

$$P' - P'' = \frac{RT}{[V_u]} \ln \frac{c''_u \gamma''_u}{c'_u \gamma'_u}, \tag{1.43}$$

где $V_u = V^*_u \left[1 + \frac{1}{2} \varkappa_u (P' + P'')\right]$, а V^*_u — мольный объем при стандартных условиях.

Аналогичный вывод для электролита приводит к следующему выражению осмотического давления:

$$P' - P'' = \frac{RT}{[V_s]} \ln \frac{(c''_+)^{\nu_+} (c''_-)^{\nu_-} (\gamma''_{\pm})^{\nu_+ + \nu_-}}{(c'_+)^{\nu_+} (c'_-)^{\nu_-} (\gamma'_{\pm})^{\nu_+ + \nu_-}}, \tag{1.44}$$

где $V_s = (\nu_+ V_+) + (\nu_- V_-)$. Позднее мы вернемся к этому интересному вопросу.

Электродные потенциалы [1]. Часто удобно связывать ионную концентра-

[1] Подробное изложение этой темы читатель может найти в специальной литературе, например в работе Клоца [410].

цию с легко измеряемыми электродными потенциалами, такими, как окислительный потенциал и pH. Окислительные потенциалы относятся к полуреакциям элемента, которые сравниваются со стандартной полуреакцией элемента

$$H^+ + e \rightarrow \frac{1}{2} H_2.$$

Потенциал этой реакции считается равным нулю. Изменение стандартной свободной энергии в любой полуреакции элемента связано со стандартным потенциалом E^0 соотношением

$$\Delta G^0 = \nu_e E^0 F, \tag{1.45}$$

где ν_e — число электронов, участвующих в реакции; F — число Фарадея, равное 23,060 кал/V-г·экв.

Реакции и уравнения равновесия

Одним из наиболее полезных понятий при исследовании сложных равновесий в химической петрологии является представление о реакции. Из каждой реакции выводится уравнение равновесия, которое налагает ограничения на переменные параметры системы. Очевидно, что чем большее число реакций может быть найдено в системе, тем она более определенна. Так, одновременное решение всех уравнений равновесия ведет к сокращению числа переменных и выражению некоторых переменных через другие. В редких случаях инвариантности число уравнений становится равным числу переменных, и тогда система полностью определена.

В общей форме реакция может быть записана так:

$$\Sigma\nu_{\mathbf{R}}\mathbf{R} \rightleftharpoons \Sigma\nu_{\mathbf{P}}\mathbf{P}. \tag{1.a}$$

В этом выражении **R** и **P** означают реагенты и продукты реакции, а $\nu_{\mathbf{R}}$ и $\nu_{\mathbf{P}}$ — соответствующие стехиометрические коэффициенты. И реагенты, и продукты реакции могут быть заключены в одной фазе; в этом случае реакция является гомогенной. Но в общем случае некоторые компоненты будут растворяться в жидких или твердых сосуществующих фазах.

Иногда удобно записывать уравнение равновесия данной реакции в экспериментальной форме, т. е. в виде константы равновесия, которая зависит только от температуры и давления. Также удобно помечать константу равновесия внизу индексом реакции, чтобы ее всегда можно было отличить независимо от способа получения. Этой практике мы в основном и будем следовать. Запишем таким образом константу равновесия, соответствующую реакции (1.а):

$$K_a = \frac{\Pi X_{\mathbf{P}}^{\nu_{\mathbf{P}}} \gamma_{\mathbf{P}}^{\nu_{\mathbf{P}}}}{\Pi X_{\mathbf{R}}^{\nu_{\mathbf{R}}} \gamma_{\mathbf{R}}^{\nu_{\mathbf{R}}}}, \tag{1.46}$$

где $K_a = \exp(-\Delta G_a^0/RT)$ [1]. Греческая буква П обозначает здесь произведение всех мольных долей и коэффициентов активностей, возведенных в степень их стехиометрических коэффициентов. Такая форма записи уравнения равновесия удобна для изотермо-изобарных равновесий.

Если требуется выяснить зависимость изменения константы равновесия

[1] При ссылке на константу равновесия реакции из другой главы к нижнему индексу добавляется номер главы, например $K_{(3.a)}$.

от температуры и давления, из уравнений (1.2) и (1.3) можно вывести следующие общие соотношения:

$$\left(\frac{\partial \ln K}{\partial T}\right)_P = \frac{\Delta H^0}{RT^2} \tag{1.47}$$

и

$$\left(\frac{\partial \ln K}{\partial P}\right)_T = -\frac{\Delta V^0}{RT}. \tag{1.48}$$

Здесь интересно разобрать характерный пример — равновесие между Ca-пироксеном, гематитом, кальцитом, кварцем и флюидной фазой. Эта минеральная ассоциация является обычной для многих контактово-метаморфических пород. Рассмотрим реакцию с геденбергитом, железистым компонентом Ca-пироксена. Обычно количество этого компонента в Ca-пироксене, ассоциирующем с гематитом, невелико, и мы можем установить, почему это так. Реакция имеет вид

$$\underset{\text{Ca-пироксен}}{CaFeSi_2O_6} + \underset{\text{газ}}{CO_2} + {}^1/_2\,\underset{\text{газ}}{O_2} \rightleftharpoons {}^1/_2\,\underset{\text{гематит}}{Fe_2O_3} + \underset{\text{кальцит}}{CaCO_3} + 2\underset{\text{кварц}}{SiO_2}. \tag{1.b}$$

Здесь под каждым компонентом подписана фаза, в которую он входит. При анализе таких реакций необходимо выделить термодинамически значимые компоненты, т. е. вещества, которые могут изменяться независимо, будь то химические элементы или соединения. Если рассматривать только реакцию (1.b), то число компонентов этой системы, очевидно, равно пяти. Однако если принять во внимание взаимную растворимость $CaFeSi_2O_6$ и $CaMgSi_2O_6$, последний должен быть взят в качестве компонента. Реальный выбор компонентов может быть различным, поскольку имеет значение только их число. Мы можем, например, в качестве компонентов выбрать элементы Ca, Mg, Fe, Si, O и C или окислы CaO, MgO, FeO, Fe_2O_3, SiO_2 и CO_2. Забегая вперед, приведем правило фаз, вывод которого будет дан позже:

$$v = (n+2) - \phi. \tag{1.49}$$

Здесь v — вариантность, или число степеней свободы системы, n — число компонентов, ϕ — число фаз. Цифра 2 обозначает переменные параметры — температуру и давление. Число фаз, участвующих в реакции (1.b), очевидно, равно пяти, поскольку CO_2 и O_2, несомненно, смешиваются при геологических процессах в любой пропорции. Вариантность, следовательно, оказывается равной трем. Таким образом, при постоянных температуре и общем давлении любые изменения в количественном соотношении компонентов газовой фазы должны отражаться на составе Ca-пироксена. Чтобы показать это подробно, запишем, что для сохранения равновесия общее изменение свободной энергии реакции должно быть равно нулю:

$$\Delta G_{(b)} = 0 = 2\mu_Q + \mu_{Cal} + \frac{1}{2}\,\mu_{Hem} - \mu_{Hed} - \mu_{CO_2} - \frac{1}{2}\,\mu_{O_2}, \tag{1.50}$$

где Q — кварц, Cal — кальцит, Hem — гематит, Hed — геденбергит.

Если теперь уравнения типа (1.16) для газовых компонентов и типа (1.23), (1.24) и (1.26) для твердых компонентов подставить в выражение (1.50), то получим полезное соотношение

$$\Delta G_{(b)} = 0 = \Delta G^0_{(b)} + P\,(2V_Q + V_{Cal} + \frac{1}{2}\,V_{Hem} - V_{Hed}) - \\ - RT\,(\ln P_{CO_2} - \frac{1}{2}\ln P_{O_2}) - RT \ln X^{Ca\text{-}Px}_{Hed}\gamma^{Ca\text{-}Px}_{Hed}, \tag{1.51}$$

где

$$\Delta G^0_{(b)} = 2\mu^0_Q + \mu^0_{Cal} + \frac{1}{2}\,\mu^0_{Hem} - \mu^0_{Hed} - \mu^0_{CO_2} - \frac{1}{2}\,\mu^0_{O_2}.$$

Величины P_{CO_2} и P_{O_2} могут считаться либо давлениями, либо летучестями, если не забывать, что давления относятся только к веществам, которые ведут себя как идеальные газы. На этой стадии, однако, мы не будем принимать во внимание этого усложнения.

Отметим, что второй член в правой части уравнения (1.51) включает мольные объемы твердых фаз, третий член отражает влияние газовых компонентов в виде парциального давления, а последний член принимает во внимание растворимость геденбергита в пироксеновом твердом растворе.

Уравнение равновесия может быть также выражено посредством константы равновесия:

$$K_{(b)}(T, P) = \frac{1}{X_{Hed}^{Ca\text{-}Px} P_{CO_2} P_{O_2}^{1/2} \gamma_{Hed}^{Ca\text{-}Px}}. \qquad (1.52)$$

Эта форма записи наилучшим образом отражает функциональные связи при изменениях состава в условиях постоянства температуры и общего давления. Как будет показано позже, в этом случае коэффициент активности $\gamma_{Hed}^{Ca\text{-}Px}$ равен единице, поскольку Ca-пироксен образует виртуально идеальный раствор магнезиального и железистого конечных членов. Следовательно, увеличение P_{O_2} или P_{CO_2} вызывает в этих условиях понижение железистости пироксена в соответствии с наблюдениями.

Поучительно вернуться теперь к общей форме уравнения равновесия, соответствующего реакции (1.a). В логарифмической форме имеем

$$\Delta G_{(a)} = 0 = \Delta G^0_{(a)} + P[\Sigma \nu_P^c V_P^c - \Sigma \nu_R^c V_R^c] + RT[\Sigma \nu_P^g \ln P_P^g - \Sigma \nu_R^g \ln P_R^g] + \\ + RT[\Sigma \nu_P^c \ln X_P^c \gamma_P^c - \Sigma \nu_R^c \ln X_R^c \gamma_R^c]. \qquad (1.53)$$

В этом уравнении верхние индексы c и g означают соответственно конденсированную и газовую фазы. Члены следуют в том же порядке, что и в уравнении (1.51). Подробное рассмотрение показывает, что при попытках применить уравнение (1.53) к природным силикатным системам возникают некоторые трудности. Затруднения возникают, например, если попытаться представить P_P^g третьего члена уравнения как функцию парциальных давлений. В такой сложной системе, какой является горная порода, мы в общем не можем знать всего набора веществ, присутствующих в период кристаллизации. Кроме того, данных о взаимодействии этих веществ обычно недостаточно. Например, мы даже не знаем отклонения от идеальности смесей H_2O и CO_2 в интересном для петрологии диапазоне давления и температуры. Однако, даже если мы допустим, что все газы ведут себя, как идеальные, некоторые сложности все же останутся. Так, например, P во втором члене уравнения (1.53) часто принимается равным общему давлению на газовую фазу, которое в свою очередь приравнивается к литостатическому давлению нагрузки. Отсюда получаем

$$P = \Sigma (P_R^g + P_P^g). \qquad (1.54)$$

Это означает, что каждый набор уравнений типа (1.53) включает одновременное решение трансцендентных уравнений, возможное лишь в неявной форме. Такие уравнения можно, конечно, решить различными методами аппроксимации.

Еще большие трудности возникают, когда P не может рассматриваться как сумма парциальных давлений, например когда давление нагрузки превышает давление на газовую фазу. Может даже случиться, что давление не имеет прямой связи с литостатической нагрузкой, как при наличии обширных горизонтальных стрессов. Во всяком случае, мы можем тогда иметь

$$\Sigma (P_R^g + P_P^g) < P. \qquad (1.55)$$

В этой ситуации P становится лишней независимой переменной, так что правило фаз (см. следующий раздел) приобретает форму

$$v = (n - 3) - \phi. \tag{1.56}$$

Правило фаз Гиббса

Когда все фазы системы находятся в равновесии, химический потенциал каждого компонента должен быть одинаков во всех фазах. Так, в системе, представленной реакцией (1.b), имеем

$$\mu_{CO_2}\ (\text{газ}) = \mu_{CO_2}\ (\text{кальцит}),$$
$$\mu_{SiO_2}\ (\text{Ca-пироксен}) = \mu_{SiO_2}\ (\text{кварц})\ \text{и т. д.} \tag{1.57}$$

Когда условие равенства потенциалов не выполняется, компоненты переходят из фаз, где они имеют высокий химический потенциал, в фазы с низким потенциалом, пока не будет достигнуто равенство. Следовательно, соотношения, такие, как уравнение (1.57), являются основой правила фаз Гиббса, данного в уравнениях (1.49) и (1.56). Существует $\phi - 1$ отдельных соотношений типа (1.57) для каждого компонента или $n(\phi - 1)$ общих соотношений такого типа. Для каждой фазы также существует соотношение типа $\Sigma X_i = 1$, связывающее мольные доли i компонентов. Таким образом, всего существует $n(\phi - 1) + \phi$ уравнений связи. В дополнение к n переменным состава существуют такие переменные, как температура (общая для всей системы) и различные давления, воздействующие на разные фазы. Как мы видели, давления на разные фазы могут различаться. Дополнительные степени свободы вводятся воздействием внешних полей, но эти усложнения здесь не будут рассматриваться. Если учитывать только один переменный параметр, относящийся к давлению, то можно прийти к уравнению (1.49) вычитанием общего числа уравнений из общего числа переменных:

$$v = n\phi + 2 - [n(\phi - 1) + \phi] = (n + 2) - \phi. \tag{1.49}$$

Очевидно, что, увеличив число независимых переменных, мы придем к уравнению (1.56).

Влияние гравитационного поля

Общие положения. Влияние гравитационного поля на минеральные равновесия наиболее неясное среди всех возможных влияний. Эта неясность в значительной степени объясняется тем, что в твердом материале Земли дифференциация может происходить только в глобальном масштабе, поскольку очевидно, что материал коры большей частью не находится в химическом или механическом равновесии по отношению к полю Земли.

Общепринятые взгляды на строение Земли позволяют предполагать, что некая дифференциация привела к образованию оболочек различной плотности и различного химического состава вокруг центра Земли. Представляется логичным предположение о том, что некоторые процессы этой дифференциации носили характер химических, т. е. представляли собой независимое перемещение частиц путем диффузии.

Наша цель — показать, что наличие гравитационного поля обусловливает существование градиентов химического потенциала, вызывающих непрерывные изменения в составах фаз, равновесных в этом поле. Этот вопрос по отношению к Земле обсуждался Рамбергом [640, 642] и Бруэром [72].

3362

Общее уравнение для изменения химического потенциала компонента i фазы переменного состава в гравитационном поле

$$d\mu_i = \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T}\right)_{P,\,\phi,\,X} dT + \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial P}\right)_{T,\,\phi,\,X} dP + \\ + \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial \phi}\right)_{T,\,P,\,X} d\phi + \sum_{j}^{j-1} \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial X_i}\right)_{T,\,P,\,\phi,\,X_{j-1}} dX_i. \quad (1.58)$$

Мольная доля компонента i связана с мольными долями остальных компонентов следующим образом:

$$X_i = 1 - \sum_{i=1}^{j-1} X_j. \quad (1.59)$$

Величина ϕ в уравнении (1.58) представляет собой гравитационный потенциал, равный интегралу ускорения силы тяжести по высоте h. В условиях относительно постоянного поля, которое существует в поверхностной области Земли, мы имеем

$$d\phi = g\,dh, \quad (1.60)$$

где g — постоянная ускорения силы тяжести.

Бинарные растворы в гравитационном поле. Полезно рассмотреть поведение бинарного раствора, состоящего из веществ A и B. В этом случае уравнение (1.58) для химического потенциала A дает

$$d\mu_A = \left(\frac{\partial \mu_A}{\partial T}\right)_{P,\,h,\,X_A} dT + \left(\frac{\partial \mu_A}{\partial P}\right)_{T,\,h,\,X_A} dP + \\ + \left(\frac{\partial \mu_A}{\partial h}\right)_{T,\,P,\,X_A} dh + \left(\frac{\partial \mu_A}{\partial X_A}\right)_{T,\,P,\,h} dX_A. \quad (1.61)$$

Химический потенциал определяется как

$$\mu_A = \mu_A^0 + RT \ln X_A \gamma_A + M_A g h, \quad (1.62)$$

где M_A — мольный вес A. Если δ_{AB} — плотность раствора, имеем

$$\delta_{AB} = \frac{M_{AB}}{V_{AB}} = \frac{M_A X_A + M_B (1 - X_A)}{V_A X_A + V_B (1 - X_A)}, \quad (1.63)$$

где M и V относятся к конкретным составам и означают соответственно мольные веса и объемы. Давление связано с высотой соотношением

$$dP = -\delta_{AB} g\,dh. \quad (1.64)$$

Из уравнений (1.1), (1.2) и (1.62) получаем

$$\left(\frac{\partial \mu_A}{\partial T}\right)_{P,\,h,\,X_A} = -S_A, \qquad \left(\frac{\partial \mu_A}{\partial P}\right)_{T,\,h,\,X_A} = V_A, \qquad \left(\frac{\partial \mu_A}{\partial h}\right)_{T,\,P,\,X_A} = M_A g$$

и

$$\left(\frac{\partial \mu_A}{\partial X_A}\right)_{T,\,P,\,h} = \frac{RT}{X_A} + RT \frac{\partial \ln \gamma_A}{\partial X_A}.$$

Для достижения равновесия температура по всей массе тела должна быть одинакова; следовательно, $dT = 0$ и уравнение (1.61) принимает вид

$$\partial \mu_A = 0 = \left(M_A g - V_A \frac{M_{AB}}{V_{AB}} g\right) dh + \frac{RT}{X_A} dX_A + RT \frac{\partial \ln \gamma_A}{\partial X_A} dX_A. \quad (1.65)$$

Интересным случаем, к которому можно применить уравнение (1.65), является регулярный раствор, который определен соотношениями (1.28) и (1.29). Так, получаем уравнение

$$\frac{\partial \ln \gamma_A}{\partial X_A} = -\frac{2W}{RT}(1 - X_A), \tag{1.66}$$

подставив которое в уравнение (1.65), имеем

$$\frac{dX_A}{dh} = \frac{[V_A (M_{AB}/V_{AB}) - M_A]\, g}{(RT/X_A) - 2W(2 - X_A)}. \tag{1.67}$$

Здесь полезно ввести некоторое упрощение. Пусть $V_A = V_B = V_{AB}$. Такое упрощение оправдано при рассмотрении многих петрологических вопросов, когда члены некоторых ионных пар имеют близкие радиусы, хотя они могут существенно отличаться по атомному весу. При этом уравнение (1.67) принимает вид

$$\frac{\partial X_A}{\partial h} = \frac{(M_B - M_A)(1 - X_A)\, g}{(RT/X_A) - 2W(1 - X_A)}. \tag{1.68}$$

Рассмотрим теперь колонну регулярного раствора в гравитационном поле. При сохранении равновесия в такой колонне отношение A/B будет монотонно изменяться от вершины к подошве. Чтобы показать это, разделим колонну на много слоев [1], достаточно тонких, чтобы каждый из них имел практически постоянный состав. Можно сравнить два любых таких слоя. Обозначим нижний из них α, а верхний β ($h\hat{\beta} - h\hat{\alpha} \equiv \Delta h$); интегрирование уравнения (1.68) по этим пределам даст

$$\frac{X_A^\beta}{1 - X_A^\beta} = \frac{X_A^\alpha}{1 - X_A^\alpha} \exp\left[\frac{(M_B - M_A)\, g \Delta h}{RT}\right] \exp\left[\frac{2W}{RT}(X_A^\beta - X_A^\alpha)\right]. \tag{1.69}$$

Если $W = 0$, второй экспоненциальный коэффициент становится равным 1, и мы получаем случай идеального раствора. При таком варианте мы видим, что, если $M_B > M_A$ и $\Delta h > 0$, вещество A концентрируется в верхнем слое β. Однако, если $W < 0$, что соответствует притяжению между частицами A и B, превышающему притяжение между одинаковыми частицами, мы видим, что X_A^β может приблизиться к X_A^α, несмотря на большую разницу масс. Позже мы вернемся к этому вопросу.

Кинетика

Сохранение пород, образовавшихся на глубине, связано почти исключительно с неспособностью этих пород реагировать химически со скоростью, достаточной, чтобы прийти в соответствие с новой обстановкой, поскольку фактически не существует плутонических минеральных ассоциаций, стабильных в условиях поверхности. Так что самим существованием химической петрологии мы обязаны кинетическим факторам.

В применении к общему случаю гетерогенных систем кинетика имеет три основных аспекта — диффузию, реакции и нуклеацию. Эти процессы включают движение отдельных частиц: атомов, молекул, ионов или комплексов. Однако в сферу кинетики входит также исследование явлений массопереноса, таких, как гидродинамический поток газов и жидкостей и пластическое течение твердых тел, поскольку эти движения — результат направленного потока отдельных частиц. Диффузия также тесно связана с потоком

[1] Очевидно, что эти слои α и β не могут считаться фазами в обычном смысле, поскольку колонна раствора реально имеет непрерывно изменяющийся состав.

тепла и электричества, и, возможно, существенное значение для петрологии имеет сорбционный эффект.

Теория абсолютных скоростей реакции. Основы этой теории изложены в фундаментальной работе Гласстона и др. [250]. Очень четкое краткое изложение ее можно также найти в работе Даркена и Гёрри [148]. Здесь мы изложим лишь общие положения и приведем основные уравнения для ссылок.

Во всех типах межатомных, или химических, процессов предполагается существование некоего промежуточного, или *активированного*, состояния, в котором реагенты принимают форму, предшествующую форме конечных продуктов. Отсюда запись реакции (1.а) в общей форме:

$$\Sigma \nu_R R \rightleftharpoons A \rightarrow \Sigma \nu_P P, \tag{1.c}$$

где A представляет собой активированный комплекс. Нужно отметить, что на этой первой ступени считается, что реагенты находятся в равновесии с активированным комплексом. Следовательно, как это принято в термодинамике равновесных процессов, константу равновесия можно записать через активности реагентов и активированного комплекса следующим образом:

$$K^{\dagger} = \frac{a^{\dagger}}{\Pi a_R^{\nu_R}} = \left(\frac{c^{\dagger}}{\Pi c_R^{\nu_R}}\right)\left(\frac{\gamma^{\dagger}}{\Pi \gamma_R^{\nu_R}}\right). \tag{1.70}$$

Крестиком здесь помечен активированный комплекс. Концентрации обычно выражены в молекулах или молях на единицу объема, а смысл других символов был объяснен выше.

Вторая ступень реакции (1.с) характеризуется наблюдаемой скоростью реакции, которая прямо пропорциональна концентрации активированного комплекса. Из теории механической волны эта скорость определяется следующим образом:

$$\text{скорость реакции} = r = c^{\dagger}\left(\frac{RT}{Nh}\right). \tag{1.71}$$

В этом уравнении R и T означают, как обычно, газовую постоянную и абсолютную температуру соответственно, N — число Авогадро, h — постоянная Планка. Нужно отметить, что выражение в скобках не зависит от природы системы и единственной переменной в нем является температура T. Это соотношение также показывает, что скорость реакции при любой данной температуре зависит только от концентрации активированного комплекса. Для обычных температур член RT/Nh равен приблизительно $10^{13} - 10^{14}$ с$^{-1}$. Обратная величина Nh/RT представляет собой, следовательно, среднюю продолжительность жизни активированного комплекса. Если величину $c^{\dagger}$ из уравнения (1.70) подставить в уравнение (1.71), получим соотношение

$$r = \left(\frac{RT}{Nh} K^{\dagger} \frac{\Pi \gamma_R^{\nu_R}}{\gamma^{\dagger}}\right) \Pi c_R^{\nu_R}. \tag{1.72}$$

Выражение в скобках здесь представляет собой константу удельной скорости K [1].

Константу равновесия $K^{\dagger}$ можно также выразить через стандартную свободную энергию образования активированного комплекса $\Delta G^{\dagger}$ из реа-

[1] В этом выводе опущен переходный коэффициент, который эквивалентен поправочному.

гентов в их стандартных состояниях. $\Delta G^{\dagger}$ также может быть выражена как функция энтропии и энтальпии. Таким образом, имеем

$$K^{\dagger} = \exp(-\Delta G^{\dagger}/RT) = \exp(-\Delta H^{\dagger}/RT)\exp(\Delta S^{\dagger}/\mathrm{R}). \quad (1.73)$$

Второй член в уравнении (1.72) — произведение концентраций определяет порядок реакции. Так, двухмолекулярная реакция A + B → C может быть представлена через $r = Kc_{\mathrm{A}}c_{\mathrm{B}}$, где интервал времени образования вещества C пропорционален концентрациям A и B. Однако наблюдаемый порядок не обязательно должен совпадать с молекулярностью при записи реакции. Порядок данной реакции можно установить только экспериментально.

Диффузия. Класическая теория диффузии основана на законах Фика, выведенных в 1855 г. Математическое выражение первого закона Фика

$$J = -D\frac{\partial c}{\partial s}. \quad (1.74)$$

Здесь J — поток частиц, пересекающий 1 см^2/с поверхности, ориентированной перпендикулярно направлению диффузии s. Величина D известна как коэффициент диффузии, а dc/ds — как градиент концентрации. Знак минус ставится, чтобы сделать J положительным, поскольку c уменьшается с увеличением s в направлении диффузии. Очевидно, что уравнение (1.74) отвечает случаю, когда градиент концентрации зависит только от направления s. В общем случае, когда существует градиент в направлении координат x, y и z, закон Фика принимает вид

$$\mathbf{J} = -D\overline{\nabla}c. \quad (1.75)$$

Второй закон Фика может быть выведен из уравнения (1.74), если ввести изменение $\mathbf{J}$ от s [1]. Это приводит к выражению

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D\frac{\partial^2 c}{\partial s^2}. \quad (1.76)$$

Для стационарного состояния имеем $dc/dt = 0$; тогда $dc/ds = \mathrm{const}$. В литературе приводится много решений этих уравнений для условий нестабильного состояния и различной геометрии. Для большинства этих решений допускается, что D не зависит от состава. Однако в общем это не так, и для большей части петрологически важного материала можно ожидать больших отклонений. Это особенно хорошо видно на примере растворов с областью несмесимости, как будет показано ниже.

Уравнение (1.74) можно вывести также из теории скоростей реакции. Так, если λ_s — расстояние между последовательными равновесными положениями диффундирующей частицы, то для движущегося вперед потока получим

$$J_{\mathrm{f}} = c\lambda_s K. \quad (1.77)$$

Здесь c, как обычно, концентрация, а K — константа удельной скорости. Теперь концентрация в соседней равновесной позиции будет $c + \lambda_s\,(dc/ds)$ в первом приближении. Следовательно, поток в обратном направлении

$$J_{\mathrm{b}} = \left(c + \lambda_s\frac{\partial c}{\partial s}\right)\lambda_s K. \quad (1.78)$$

Разность между уравнениями (1.77) и (1.78) представляет собой результирующий поток в прямом направлении:

$$J = -\lambda^2 K\frac{\partial c}{\partial s}. \quad (1.79)$$

[1] См., например, вывод, данный Даркеном и Гёрри [148].

Отсюда, сравнивая с уравнением (1.74), получаем

$$D_1^0 = \lambda^2 K \text{ (для идеального раствора)}. \tag{1.80}$$

Можно отметить, что для реакций первого порядка уравнения (1.77) и (1.78) имеют вид, подобный уравнению (1.72); скорость «реакции» диффузии пропорциональна концентрации.

Исходя из теории абсолютных скоростей реакции, можно также исследовать интересный случай диффузии в неидеальных системах, если сделать некоторые упрощающие допущения. Отметим, что в идеальных системах константа удельной скорости K остается одинаковой для обоих противоположных направлений потока. Для неидеальных систем константы разные, и в этом случае выражение, соответствующее уравнению (1.79), принимает вид

$$J = c\lambda_s K_f - \left(c + \lambda \frac{\partial c}{\partial s}\right) \lambda_s K_b. \tag{1.81}$$

В этом выражении K_f и K_b — константы удельной скорости для потока в прямом и обратном направлениях соответственно.

Разница между идеальными и неидеальными системами может быть проиллюстрирована графиком свободной энергии Гиббса по координате реакции (диффузии). На рис. 1.1 показана разница в величине свободной энергии Гиббса между начальной равновесной позицией A и конечной равновесной позицией B, разделенных расстоянием λ_s. Сплошной кривой показано изменение свободной энергии в идеальной системе, для которой равновесные положения характеризуются одинаковым уровнем, а $\Delta G_0^{\ddagger}$ — свободная энергия активации. Эта диффузия контролируется исключительно градиентом концентрации. Пунктирная кривая показывает соотношения для неидеального раствора, в котором свободная энергия активации для диффузии вправо равна $\Delta G_0^{\ddagger} + \frac{1}{2}\Delta G$, а для диффузии влево $\Delta G_0^{\ddagger} - \frac{1}{2}\Delta G$. Член ΔG представляет собой разницу в избыточной свободной энергии между двумя равновесными позициями и, следовательно, связан с изменением коэффициента активности следующим образом:

$$\Delta G = \lambda_s RT \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial s}. \tag{1.82}$$

Изменение избыточной свободной энергии с расстоянием s, конечно, вызывается статистической разницей в концентрациях между этими двумя пози-

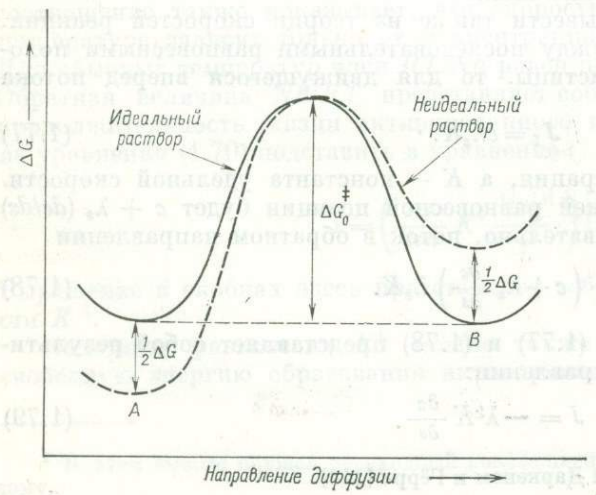


РИС. 1.1. Соотношение свободных энергий Гиббса идеальной и неидеальной систем.

$\Delta G_0^{\ddagger}$ — стандартная свободная энергия активации диффузии [250].

циями. Если коэффициент активности в любой части системы превышает критическую величину, раствор становится метастабильным или нестабильным и происходит распад. Уравнение (1.81) может быть выражено через коэффициент активности и мольную долю [1] следующим образом:

$$J_i = -D_i^0 \left(1 + X_i \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial X_i}\right) \frac{\partial c}{\partial s}, \tag{1.83}$$

где D_i^0 — коэффициент диффузии для идеального раствора.

Интересно исследовать уравнение (1.83) для случая диффузионной нестабильности. Условиями стабильности для бинарного раствора, состоящего из компонентов 1 и 2, являются

$$\frac{\partial \mu_1}{\partial X_2} < 0, \quad \frac{\partial \mu_2}{\partial X_1} < 0,$$
$$\frac{\partial \mu_1}{\partial X_1} > 0, \quad \frac{\partial \mu_2}{\partial X_2} > 0. \tag{1.84}$$

Для компонента 1 имеем

$$\frac{\partial \mu_1}{\partial X_1} = \frac{RT}{X_1} + RT \frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial X_1}. \tag{1.85}$$

Можно видеть, что если последний член представляет собой достаточно большую отрицательную величину, то $(\partial \mu_1 / \partial X_1) < 0$ и раствор становится нестабильным. В этих условиях происходит обратная диффузия, т. е. частицы двигаются против градиента концентрации, образуя зародыши выпавшей из раствора фазы. Для случая регулярного раствора это можно проиллюстрировать с помощью коэффициентов активности в уравнениях (1.30) и (1.31):

$$\frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial X_1} = -2\alpha (1 - X_1). \tag{1.86}$$

Видно, что для $\alpha > 0$ это выражение всегда отрицательно и что для $\alpha = 2$ мы имеем

$$1 + X_1 \frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial X_1} = 0$$

и близок распад. Эти соотношения показаны на рис. 1.2, диаграмме активности в растворе, где $\alpha = 3$. На этой диаграмме метастабильные и нестабильные участки кривых активности показаны пунктиром, а область несмесимости — сплошной горизонтальной линией. Области слева от A и справа от B являются областями стабильности и метастабильности. В нестабильной области между A и B диффузия против градиента концентрации вызывает несмесимость.

Образование зародышей. Рассмотрение диффузионной нестабильности приводит, естественно, к проблемам образования и роста зародышей. К этому вопросу удобно подходить путем последовательного изучения все более сложных случаев. Можно, например, выбрать такую последовательность:

1) образование зародышей жидкости из пара в однокомпонентной системе;

2) образование зародышей кристаллов из пара в однокомпонентной системе;

3) образование зародышей одной жидкости в другой в бинарной системе, имеющей область несмесимости;

4) образование зародышей в бинарном твердом растворе с областью несмесимости;

5) образование зародышей в многокомпонентных гетерогенных системах.

[1] Вывод прост, хотя несколько длинен. Он приведен в книге Гласстона и др. [250].

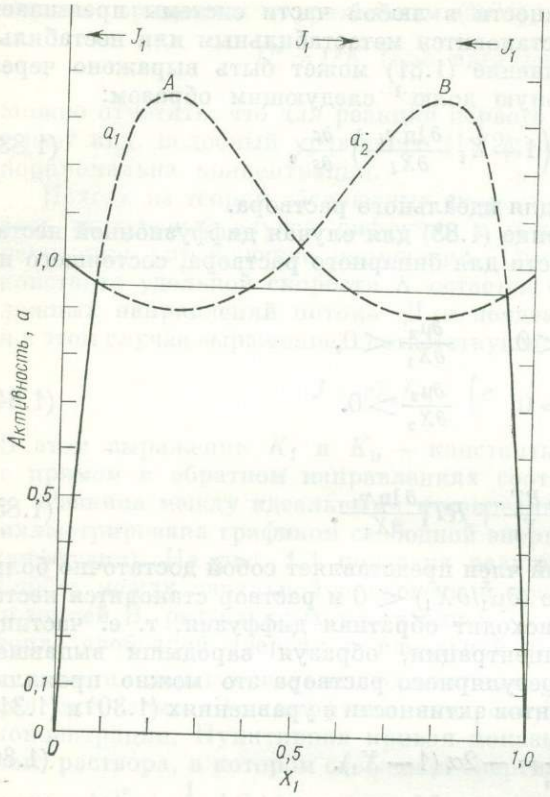


РИС. 1.2. Область несмесимости бинарного раствора с $\alpha\ (=W/PT)$, равным 3,0.

Метастабильные и нестабильные части кривых активности показаны пунктирными линиями. a_1 и a_2 — активности. J_1 указывает направление диффузии.

В петрологических системах наиболее часто реализуется последний вариант.

При образовании жидких капельных зародышей из однокомпонентной паровой фазы должно быть выполнено условие пересыщения, потому что первые маленькие зародыши, которые должны образоваться, имеют высокую поверхностную энергию, что делает их нестабильными даже при небольшой степени пересыщения. Величина необходимого давления пересыщения P_i, требуемого для стабилизации зародыша радиусом r_i, с поверхностной энер-

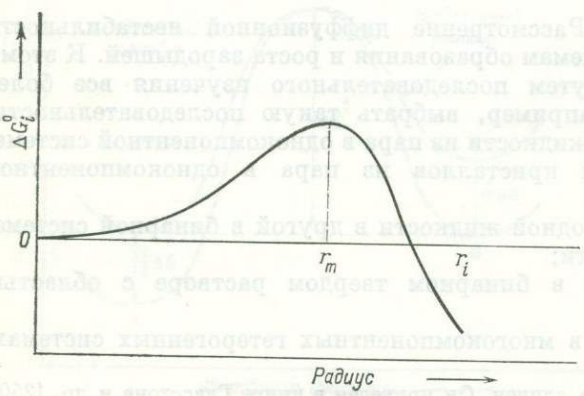


РИС 1.3. График зависимости стандартной свободной энергии ΔG_i^0 от радиуса зародыша r_i; r_m соответствует максимуму ΔG_i^0.

гией σ, мольным объемом V_E и давлением насыщения P_∞, определяется следующим соотношением:

$$RT \ln \frac{P_i}{P_\infty} = \frac{2\sigma V_E}{r_i}, \tag{1.87}$$

которое обсуждалось Даннингом [163].

Если мы рассматриваем равновесие между веществом А и зародышем, состоящим из i частиц А, то реакцию образования зародыша мы можем записать следующим образом:

$$iA \rightleftharpoons A_i. \tag{1.d}$$

Очевидно, что реакция (1.d) требует флуктуации или обратной диффузии, чтобы собрать вместе i молекул. Константу равновесия для этой реакции можно записать как

$$K_{(d)} = \frac{c_{A_i}}{c_A^i} = \exp\left(-\frac{\Delta G_i^0}{RT}\right), \tag{1.88}$$

где c_{Ai} и c_A — концентрации эмбрионов и частиц А соответственно, а ΔG_i^0 — стандартная свободная энергия образования эмбриона. Можно показать, что для отдельной капли в состоянии покоя

$$\Delta G_i^0 = i(\mu_\infty^L - \mu_i) + 4\pi\sigma r_i^2, \tag{1.89}$$

где μ_∞^L — химический потенциал А в жидкой капле бесконечно большого размера (макроскопическая капля), а μ_i — химический потенциал молекулы пересыщенного пара.

Критический размер зародыша для роста капельки такой, при котором ΔG_i^0 достигает максимума. Чтобы показать это, подставим $i = 4\pi r_i^3/3V_E$ в уравнение (1.89) и продифференцируем по r_i. В максимуме $r_i = r_m$, и тогда имеем

$$r_m = \frac{2\sigma V_E}{\mu_i - \mu_\infty^L} = \frac{2\sigma V_E}{RT \ln (P_i/P_\infty)}. \tag{1.90}$$

Сравнение уравнений (1.90) и (1.87) показывает, что для каждой степени пересыщения существует критический размер. ΔG_i^0 может быть выражена через

$$\Delta G_i^0 = 4\pi\sigma\left(r_i^2 - \frac{2r_i^3}{3r_m}\right). \tag{1.91}$$

На рис. 1.3 показано изменение ΔG_i^0 в зависимости от r_i. По-видимому, в начале роста радиуса эмбриона член r_i^2 благодаря поверхностной энергии преобладает, но при $r_i = r_m$ этот эффект исчезает вследствие увеличения размеров эмбриона. Как следствие этого, всякий эмбрион с радиусом больше r_m может расти, поскольку ΔG_i^0 понижается.

Дальнейший рост эмбриона можно описать реакцией следующего типа:

$$\begin{aligned} &A_i + A \rightarrow A_{i+1}, \\ &A_{i+1} + A \rightarrow A_{i+2} \text{ и т. д.} \end{aligned} \tag{1.e}$$

Кинетика образования зародышей в конденсированных системах была исследована Тернбаллом и Фишером [783]. Они установили, что если c_{A_i} представляет устойчивую концентрацию зародышей, то «прямая» скорость r_f, или скорость реакций типа (1.e), может быть записана как

$$r_f = c_{A_i}(a_1 i^{2/3})\left(\frac{RT}{Nh}\right)\exp\left(-\frac{\Delta G_1^+}{RT}\right). \tag{1.92}$$

Здесь $(a_1 i^{2/3})$ — число молекул A в контакте с зародышем, а $\Delta G_1^{\ddagger}$ — свободная энергия активации. Скорость обратной реакции $A_{i+1} \rightarrow A_i + A$ можно записать как

$$r_b = c_{A_{i+1}} (a_2 i^{2/3}) \left(\frac{RT}{Nh}\right) \exp\left(-\frac{\Delta G_2^{\ddagger}}{RT}\right). \quad (1.93)$$

Чистая скорость образования A_{i+1} зародышей будет, следовательно,

$$r = r_f - r_b. \quad (1.94)$$

Для свободной энергии образования кристаллического зародыша также можно записать выражение, аналогичное уравнению (1.89):

$$\Delta G_i^0 = i(\mu_\infty^0 - \mu_i) + \sum_n \sigma_n O_n. \quad (1.95)$$

Здесь μ_∞^0 — химический потенциал A в бесконечно большом кристалле, а μ_i — химический потенциал в паре. O_n в этом случае — структурный коэффициент для каждой из n граней кристаллического зародыша, пропорциональный общей площади граней.

2. РАВНОВЕСИЯ МИНЕРАЛЬНЫХ СИСТЕМ

Одна из главных целей химической петрологии — познание гетерогенных реакций в природных химических системах. Значительный прогресс в этом направлении был достигнут в областях применения методов экспериментальных фазовых равновесий и теоретической интерпретации данных эксперимента и наблюдений природных систем. Эта глава посвящена главным образом теоретической интерпретации некоторых хорошо известных систем и применению теории к нескольким менее известным, но важным природным системам. При анализе более сложных систем особое преимущество теоретико-аналитического подхода иллюстрируется методом, который позволяет сделать выводы относительно интересующих нас переменных, и четко определенным путем, при котором можно проследить пределы, граничные условия и допущения. Другое достоинство аналитического подхода состоит в том, что он позволяет обойтись без большого количества диаграмм, а те, которые используются, представляют собой простые поверхности или объемы в многокомпонентном пространстве.

Авторы полагают, что приведенный набор минеральных систем достаточно полно представляет то разнообразие систем, с которым мы сталкиваемся в природе, в широком диапазоне условий от выветривания до магматизма. Эти примеры отобраны либо вследствие их значения, либо в связи с тем, что они иллюстрируют некоторые частные типы взаимодействия переменных. При разборе этих разнообразных систем сделана попытка унифицировать подход к уравнениям равновесия, которые всегда имеют одинаковую форму, хотя участвующие в равновесии фазы могут быть очень разными по своим физическим характеристикам.

Однокомпонентные переходы

Реакции этого типа имеют особое значение, поскольку они моновариантны по давлению и температуре, т. е. сосуществование двух фаз фиксирует одну из этих переменных исключительно в зависимости от другой.

Лучший пример систем подобного типа — это системы, где компоненты представлены чистыми элементами, как в переходе

$$\text{графит} \rightleftharpoons \text{алмаз}, \qquad (2.a)$$

который изучен Берманом и Симоном [39]. Почти таким же хорошим примером является система SiO_2, всесторонне исследованная Моземаном и Питцером [544]. Последняя система фактически однокомпонентна благодаря сильным связям между кремнием и кислородом.

Особый интерес представляют простые моновариантные переходы, при которых фазы остаются независимыми от более сложных ассоциаций, среди которых они существуют. Возникновение связей происходит, когда компо-

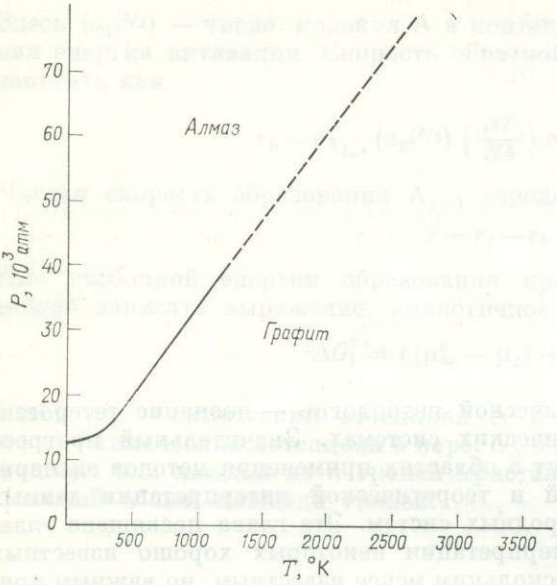


РИС. 2.1. Моновариантная кривая равновесия графит — алмаз, рассчитанная Берманом и Симоном ([39], см. также [90]).

нент при простом фазовом переходе каким-либо образом взаимодействует с другими компонентами. Так происходит, по-видимому, с некоторыми из высокотемпературных форм SiO_2. Среди более сложных силикатов связывание является скорее правилом, чем исключением, как, например, для перехода

$$\text{ромбический пироксен} \rightleftharpoons \text{моноклинный пироксен},$$

в котором важную роль играет твердый раствор Mg и Fe^{2+}. Очевидно, что связь такого рода может обесценить значение перехода как геотермометра или геобарометра.

Если взять в качестве иллюстрации реакцию (2.а), то удобной общей формой уравнения равновесия будет

$$RT \ln K_{(a)}(T, P) = \mu_C^{0G} - \mu_C^{0D} - \int_0^P \Delta V_{(a)}\, dP = 0, \qquad (2.1)$$

где μ_C^{0D} и μ_C^{0G} — стандартные химические потенциалы углерода в алмазе и графите соответственно, а $\Delta V_{(a)}$ — объемный эффект реакции (2.а). В этом случае вследствие высоких давлений необходимо учитывать влияние сжимаемостей. Согласно Берману и Симону [39], сжимаемость алмаза можно принять постоянной, и для химического потенциала можно применить аналог уравнения (1.22). Однако сжимаемость графита изменяется в значительной степени; чтобы оценить вклад графита в последний член уравнения (2.1), был использован графический метод. Член $\mu_C^{0G} - \mu_C^{0D}$ можно, конечно, оценить по стандартным термохимическим данным. Результаты расчета показаны на рис. 2.1. Для ознакомления с последним экспериментальным и теоретическим исследованием графит-алмазного равновесия читателю следует обратиться к работе Банди [90].

Твердофазовые моновариантные превращения

Рассмотрим теперь тип реакции сложнее простого перехода. Хорошо известным примером является реакция

$$\underset{\text{альбит}}{\frac{1}{2}\,NaAlSi_3O_8} + \underset{\text{нефелин}}{\frac{1}{2}\,NaAlSiO_4} \rightleftharpoons \underset{\text{жадеит}}{NaAlSi_2O_6}. \qquad (2.b)$$

Теоретическое исследование этой реакции было выполнено Адамсом [1]. Благодаря большому объемному эффекту (—34,9 см³) значительное влияние на равновесие должно оказывать давление. Однако исследования Йодера и Уира [864] показали, что в этом случае суммарный эффект сжимаемости и термического расширения имеет относительно малую величину и им вполне можно пренебречь. Если составы альбита, нефелина и жадеита считать стехиометрическими, то уравнение равновесия принимает форму

$$\ln K_{(b)}(T, P) = -\Delta G^0_{(b)} - P\Delta V_{(b)} = 0. \qquad (2.2)$$

По Адамсу, термохимические данные дают следующее выражение для изменения стандартной свободной энергии:

$$\Delta G^0_{(b)} = -6120 + 14{,}7T. \qquad (2.3)$$

Тогда уравнение (2.2) принимает вид

$$-6120 + 14{,}7T = -P\Delta V_{(b)}, \qquad (2.4)$$

где $\Delta V_{(b)}$ считается константой.

Необходимо иметь в виду, что непосредственная применимость этого равновесия к породам несколько ограничена. Наличие кальция или калия требует рассмотрения энергетики распределения этих элементов между тремя фазами, участвующими в реакции, а это является трудной задачей вследствие неидеального характера твердых растворов. Использование уравнения (2.4) и экспериментальных данных Ньютона и Кеннеди [578] приводит к выражению P [бар] $= 25T$ [°C] $- 4000$, что означает значительный сдвиг равновесия в сторону более высоких давлений.

Моновариантные реакции с участием газов

Обратимся теперь к процессам более высокой степени сложности — к гетерогенным реакциям с участием одной газовой фазы. В качестве иллюстрации возьмем хорошо известную волластонитовую реакцию

$$\underset{\text{кальцит}}{CaCO_3} + \underset{\text{кварц}}{SiO_2} \rightleftharpoons \underset{\text{волластонит}}{CaSiO_3} + \underset{\text{газ}}{CO_2}. \qquad (2.c)$$

Термодинамика этой реакции была детально исследована Даниэлсоном [147] для случая стехиометрических кристаллических фаз, которым мы и ограничим это обсуждение. Следуя нашим выводам уравнений (1.17), (1.46) и (1.52), уравнение равновесия можно записать как

$$\ln K_{(c)} = \ln f_{CO_2}. \qquad (2.5)$$

Используя уравнения (1.17) и (1.18), получаем

$$-\Delta G^0_{(c)} - P\Delta V_{(c)} = RT \ln P_{CO_2} + \int_1^P \left(\frac{z-1}{P}\right) dP, \qquad (2.6)$$

где $-\Delta G^0_{(c)} - P\Delta V_{(c)} = RT \ln K_{(c)}$, а $\Delta V_{(c)}$ — как обычно, объемный эффект по твердым фазам реакции (2.c). Поскольку $\Delta G^0_{(c)}$ известна по термо-

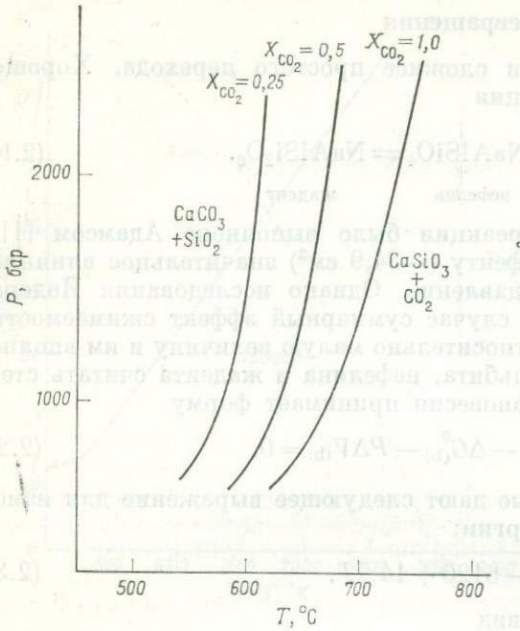


РИС. 2.2. Зависимость равновесия кальцит — волластонит от P, T и X_{CO_2} [282].

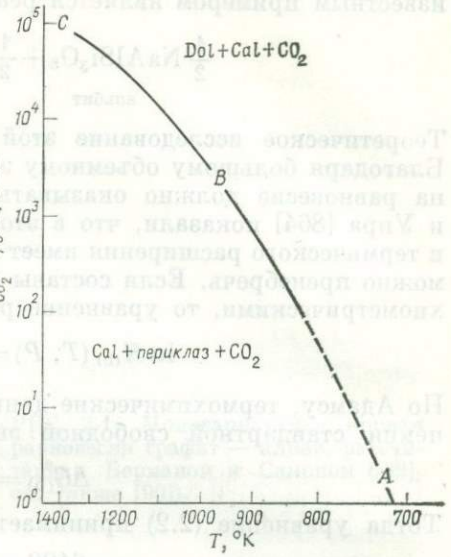


РИС. 2.3. Система CaO — MgO — CO_2. Кривая ABC — проекция пространственной кривой ABC на рис. 2.5 [264].

химическим данным, а интегральный член можно вычислить из универсальных свойств газов, уравнения (2.6) можно решить последовательной аппроксимацией.

Рамберг [639] и Даниэлсон [147] использовали реакцию (2.c), чтобы проиллюстрировать влияние литостатического давления. На рис. 2.2 показаны кривые волластонит-кальцитового равновесия. Эти кривые сдвигаются в зависимости от мольной доли CO_2 во флюидной фазе. Очевидно, что присутствие другого газа увеличивает общее давление на твердые фазы, тогда как парциальное давление CO_2 снижается. Таким образом, реакция протекает при более низкой температуре, чем в случае отсутствия других газов, и этот эффект подобен влиянию литостатического давления.

Система CaO—MgO—CO_2

Эта система очень интересна с теоретической точки зрения и, кроме того, представляет очень полезный геологический термометр, поскольку она достаточно широко распространена в известняках или же может быть успешно выделена, когда она существует как подсистема в более сложных породах. Основные данные по изучению системы были получены Графом и Голдсмитом [264] и дополнены Харкером и Таттлом [317].

На рис. 2.3 изображена кривая распада доломита по реакции (2.f). Эта кривая имеет такой же характер, как и кривая на рис. 2.2, с той лишь разницей, что для удобства изображения взят нелинейный масштаб. Первоначально составы всех минералов, участвующих в реакции разложения доломита, рассматривались как стехиометрические, и по термохимическим данным Холл и Маркус [308] вычислили качественно сходную кривую. Затем, однако, было обнаружено, что состав кальцита в равновесии с доломитом зависит от температуры. Эмпирические соотношения показаны на рис. 2.4. На диаграм-

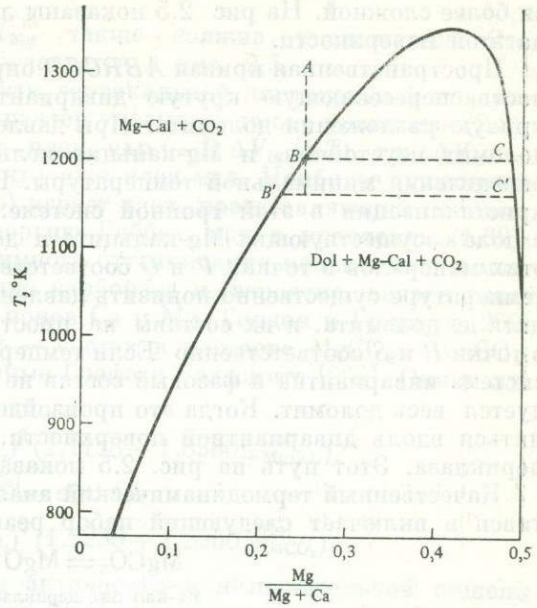


РИС. 2.4. Система $CaCO_3$ — $MgCO_3$.
Кривая представляет проекцию вдоль оси P_{CO_2}, как показано на рис. 2.5 [265, 253].

ме видно, что Mg-кальцит состава A при охлаждении до точки B на кривой разлагается по реакции (2.e) с образованием доломита состава C. Дальнейшее охлаждение ведет к образованию более богатого Ca кальцита (B') и сосуществующего с ним доломита (C').

Рис. 2.5 показывает, что кривые на рис. 2.3 и 2.4 являются просто проекциями трехмерных соотношений в тройной системе. Кривая на рис. 2 3 изображена здесь пространственной кривой $ABRCSD$, которая определяет желоб, образованный пересечением дивариантных поверхностей Рис. 2.4 является, разумеется, сечением наиболее крутой из этих поверхностей и представляет собой верхнюю плоскость блок-диаграммы. Крутизна этой поверхности обусловлена малым объемным эффектом реакции (2.e), так что давление, согласно соотношению (1.2), мало влияет на равновесие этой реакции. Это свойство повышает ценность системы как геотермометра.

Другая дивариантная поверхность представляет равновесие между твердыми растворами Mg-кальцита, периклаза и CO_2 (по реакции (2. d)) и являет-

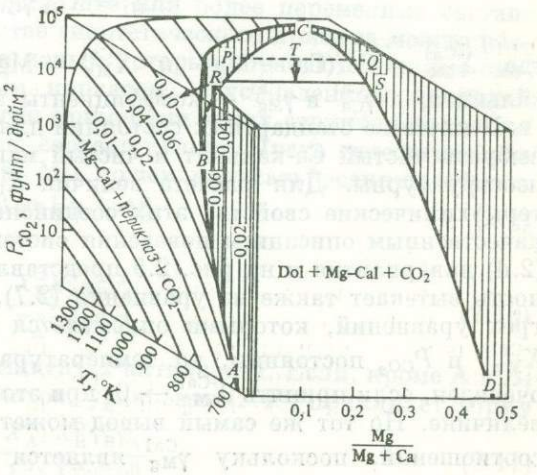


РИС. 2.5. Блок-диаграмма системы CaO — MgO — CO_2.
Построена по данным Графа и Голдсмита [265] и Голдсмита и Херда [253]. Пояснения см. в тексте.

ся более сложной. На рис 2.5 показаны линии равного состава Mg-кальцита на этой поверхности.

Пространственная кривая *ABRCSD* определяет также наклонную поверхность, пересекающую крутую дивариантную поверхность и образующую кривую разложения доломита. При давлениях CO_2 ниже этой поверхности доломит неустойчив, и Mg-кальцит нельзя использовать, кроме как для определения минимальной температуры. На рис 2.5 показан типичный ход кристаллизации в этой тройной системе: фигуративная точка T попадает в поле сосуществующих Mg-кальцита и доломита с равновесными составами этих минералов в точках P и Q соответственно Если теперь при постоянной температуре существенно понизить давление, начнется разложение Mg-кальцита и доломита, и их составы на пространственной кривой переместятся в точки R и S соответственно Если температура поддерживается постоянной, система инвариантна и фазовый состав не может меняться, пока не израсходуется весь доломит. Когда это произойдет, состав Mg-кальцита начнет изменяться вдоль дивариантной поверхности, обусловленной сосуществованием периклаза. Этот путь на рис. 2.5 показан стрелкой.

Качественный термодинамический анализ этой системы прост и информативен и включает следующий набор реакций:

$$\underset{\text{Mg-кальцит}}{MgCO_3} \rightleftharpoons \underset{\text{периклаз}}{MgO} + \underset{\text{газ}}{CO_2}, \tag{2.d}$$

$$\underset{\text{доломит}}{CaMgC_2O_6} \rightleftharpoons \underset{}{CaCO_3} + \underset{\text{Mg-кальцит}}{MgCO_3}, \tag{2.e}$$

$$\underset{\text{доломит}}{CaMgC_2O_6} \rightleftharpoons \underset{\text{Mg-кальцит}}{CaCO_3} + \underset{\text{периклаз}}{MgO} + \underset{\text{газ}}{CO_2}. \tag{2.f}$$

Примем, что доломит и периклаз имеют стехиометрические составы, а CO_2 ведет себя как идеальный газ. Первое допущение подтверждается рис. 2.5 для области температур метаморфизма ниже 700 °C. Второе допущение может осуществляться только для чистого CO_2 при температурах выше 500 °C и давлениях ниже 700 бар, когда z не превышает 1,17. Следовательно, для этих реакций мы можем записать следующие константы равновесия:

$$K_{(d)} = \frac{P_{CO_2}}{X_{Mg}^{Cal}\gamma_{Mg}^{Cal}}, \tag{2.7}$$

$$K_{(e)} = X_{Ca}^{Cal} X_{Mg}^{Cal} \gamma_{Ca}^{Cal} \gamma_{Mg}^{Cal}, \tag{2.8}$$

$$K_{(f)} = X_{Ca}^{Cal} \gamma_{Ca}^{Cal} P_{CO_2}, \tag{2.9}$$

где $X_{Ca}^{Cal} = Ca/(Ca + Mg)$ и $X_{Mg}^{Cal} = Mg/(Ca + Mg)$ для магнезиального кальцита, а γ_{Ca}^{Cal} и γ_{Mg}^{Cal} — коэффициенты активности для той же фазы.

В качестве стандартных состояний для компонентов Mg-кальцита удобно выбрать чистый Ca-кальцит и чистый магнезит, поскольку эти компоненты изоструктурны. Для расчета величин $K_{(a)}$, $K_{(e)}$ и $K_{(f)}$ можно использовать термохимические свойства этих соединений. Однако здесь мы ограничимся качественным описанием поведения системы. Как уже отмечалось, реакция (2.d) дивариантна и на рис. 2.5 представлена поверхностью. Эта дивариантность вытекает также из уравнения (2.7), которое является лишь одним из трех уравнений, которыми описывается эта поверхность. Например, если X_{Mg}^{Cal} и P_{CO_2} постоянны, то температура определена. Этот вывод наиболее очевиден, если принять $X_{Mg}^{Cal} \to 0$, при этом γ_{Mg}^{Cal} приближается к постоянной величине. Но тот же самый вывод может быть сделан на основании общих соотношений, поскольку γ_{Mg}^{Cal} является неявной функцией T, P и X_{Ca}^{Cal}.

При понижении P_{CO_2} величина X_{Mg}^{Cal} также должна уменьшаться. Это заключение, разумеется, вполне согласуется с рис. 2.5.

Уравнение (2.8) относится к почти вертикальной дивариантной поверхности рис. 2.5. На дивариантный характер указывает также уравнение (2.8), если вспомнить, что $K_{(e)}$ содержит член $\exp(-P\,\Delta V_{(e)}/RT)$, где $\Delta V_{(e)}$ — объемный эффект. Уже отмечалось, что этот член мал. Наиболее существенную роль в равновесии реакции (2.e) играет член, представляющий положительную избыточную свободную энергию Гиббса, как в уравнении (1.32). Этот член возникает вследствие взаимного отталкивания кальциевого и магнезиального компонентов в кристалле карбоната и, вероятно, связан главным образом с разницей в размере ионов Ca и Mg. Гордон и Гринвуд [262] вычислили соотношения активность — состав в растворе $MgCO_3$ — $CaCO_3$, использовав экспериментальные данные Графа и Голдсмита [264]. Они получили следующие уравнения:

$$\ln \gamma_{MgCO_3}^{Cal} = (1 - X_{MgCO_3}^{Cal})^2 (2{,}1718 - 1{,}8960 X_{MgCO_3}^{Cal}),$$

$$0 \leqslant X_{MgCO_3}^{Cal} \leqslant 0{,}18,$$

$$\ln \gamma_{CaCO_3}^{Cal} = (1 - X_{CaCO_3}^{Cal})^2 (1{,}2238 + 1{,}8960 X_{CaCO_3}^{Cal}).$$

В этих выражениях коэффициенты активности в незначительной степени зависят от P и T. Голдсмит и Ньютон [254] недавно показали, что давление оказывает лишь небольшое влияние на кальцит-доломитовый сольвус.

Обменные равновесия

Горные породы в большинстве случаев состоят из по крайней мере трех или четырех сложных минералов переменного состава. Если в процессе кристаллизации достигнуто равновесие, то для такой ассоциации можно написать обширный набор реакций и соответствующих констант равновесия. Для большинства метаморфических пород, кроме нескольких минеральных фаз, в уравнениях нужно учитывать и флюидную или газовую фазу. Можно ожидать, что эти реакции обнаружат соотношения, аналогичные только что обсуждавшимся для системы CaO — MgO — CO_2, с той лишь разницей, что они могут оказаться еще более сложными. Некоторые реакции будут, однако, связаны друг с другом линейными функциями, так что все они редко будут независимыми.

Если по крайней мере два минерала образуют твердые растворы, можно написать реакции обмена, связывающие две или более переменные составляющие двух или более фаз. В качестве гипотетического примера можно рассмотреть вещества A и B (атомы или ионы), которые образуют сложные смешанные кристаллы со структурным каркасом, обусловленным природой фаз α и β. Известными из минералогии примерами таких структур являются SiO_3^{2-} и SiO_4^{4-} в пироксене и оливине соответственно. Пусть гипотетические формулы будут (A, B) α и (A, B) β. Мы можем написать реакцию обмена

$$A\alpha + B\beta \rightleftharpoons B\alpha + A\beta, \tag{2.g}$$

для которой константа равновесия

$$K_{(g)} = \frac{X_B^\alpha X_A^\beta \gamma_B^\alpha \gamma_A^\beta}{X_A^\alpha X_B^\beta \gamma_A^\alpha \gamma_B^\beta} \tag{2.10}$$

выражена в мольных долях и коэффициентах активности. Если, кроме A и B, нет других смешивающихся компонентов, уравнение (2.10) принимает форму

$$K_{(g)} = \frac{(1 - X_A^\alpha)\, X_B^\beta \gamma_B^\alpha \gamma_A^\beta}{(1 - X_A^\beta)\, X_A^\alpha \gamma_A^\alpha \gamma_B^\beta}. \tag{2.11}$$

При постоянных температуре и давлении коэффициенты активности будут зависеть от мольных долей X и возможно решение одной X через другую, по крайней мере в неявной форме. Мы увидим, что такие изотермо-изобарические распределения широко используются при исследовании природных ассоциаций.

Поскольку функции равновесного распределения, выведенные в уравнениях (2.10) и (2.11), подразумевают регулярность раствора, наблюдаемые распределения элементов в сосуществующих фазах горных пород должны служить хорошими критериями равновесия. Тот факт, что распределения отражают фундаментальные энергетические свойства твердых растворов, придает им дополнительную ценность как химическим данным.

Зависимость констант распределения от температуры и давления представляет большой интерес, но, к сожалению, эту зависимость трудно оценить, поскольку фактическое влияние состава на коэффициенты активности может легко замаскировать сравнительно слабые эффекты влияния этих параметров. Как будет показано в дальнейшем для конкретных систем, ΔV в твердофазовых реакциях обмена, подобных реакции (2.g), обычно настолько мало, что можно уловить только очень большие перепады давления. Конечно, этот факт увеличивает ценность тех же систем как геотермометров.

В системах, где переменные компоненты образуют друг с другом идеальные растворы, соотношения распределения имеют особенно простую форму. В уравнениях (2.10) и (2.11) это соответствует одновременному равенству единице всех коэффициентов активности.

Обратимся теперь к некоторым примерам распределения среди природных минеральных ассоциаций. Общий характер этих распределений был впервые установлен Рамбергом [637, 638, 644] и Рамбергом и Де-Вором [651]. Однако первое решающее доказательство для многих элементов было получено Крецем [428] в его ставшем классическим исследовании сосуществующих гранатов, биотитов и роговых обманок из гнейсов Квебека. Крец также выполнил первое исследование влияния на распределение третьего элемента. Рассмотрим вначале распределения в богатых железом метаморфизованных докембрийских хемогенных осадках, известных как железорудные формации. Эти породы широко распространены в докембрии, и в восточном Квебеке они метаморфизованы в условиях амфиболитовой и гранулитовой фаций. Геологическая обстановка и детальная минералогия этих метаморфизованных железорудных формаций описаны Мюллером [546], Батлером [99] и Кранком [423]. Некоторые примеры взяты также из работы Хауи [360] по чарнокитовым гнейсам Индии и из работ Клавана и др. [123] и Нортона и Клавана [594] по породам Пенсильвании и Делавэра.

Интересны две следующие минеральные ассоциации из железистых формаций: Ca-пироксен — ортопироксен — куммингтонит и актинолит — куммингтонит — Ca-пироксен.

Актинолит, по-видимому, не встречается совместно с ортопироксеном, что является интересным фактом, которого мы коснемся позже. Начнем с записи реакций обмена Mg^{2+} и Fe^{2+} между силикатами:

$$\underset{\text{Ca-пироксен}}{CaFeSi_2O_6} + \frac{1}{5}\underset{\text{актинолит}}{Ca_2Mg_5Si_8O_{22}(OH)_2} \rightleftharpoons$$

$$\underset{\text{Ca-пироксен}}{CaMgSi_2O_6} + \frac{1}{5}\underset{\text{актинолит}}{Ca_2Fe_5Si_8O_{22}(OH)_2}, \qquad (2.h)$$

$$\underset{\text{Ca-пироксен}}{CaFeSi_2O_6} + \underset{\text{ортопироксен}}{MgSiO_3} \rightleftharpoons$$

$$\underset{\text{Ca-пироксен}}{CaMgSi_2O_6} + \underset{\text{ортопироксен}}{FeSiO_3}, \qquad (2.i)$$

$$\underset{\text{Са-пироксен}}{CaFeSi_2O_6} + \frac{1}{7}\underset{\text{куммингтонит}}{Mg_7Si_8O_{22}(OH)_2} \rightleftharpoons$$

$$\underset{\text{Са-пироксен}}{CaMgSi_2O_6} + \frac{1}{7}\underset{\text{куммингтонит}}{Fe_7Si_8O_{22}(OH)_2}, \qquad (2.j)$$

$$\frac{1}{5}\underset{\text{актинолит}}{Ca_2Fe_5Si_8O_{22}(OH)_2} + \frac{1}{7}\underset{\text{куммингтонит}}{Mg_7Si_8O_{22}(OH)_2} \rightleftharpoons$$

$$\frac{1}{5}\underset{\text{актинолит}}{Ca_2Mg_5Si_8O_{22}(OH)_2} + \frac{1}{7}\underset{\text{куммингтонит}}{Fe_7Si_8O_{22}(OH_2)}, \qquad (2.k)$$

$$\underset{\text{ортопироксен}}{FeSiO_3} + \frac{1}{7}\underset{\text{куммингтонит}}{Mg_7Si_8O_{22}(OH)_2} \rightleftharpoons$$

$$\underset{\text{ортопироксен}}{MgSiO_3} + \frac{1}{7}\underset{\text{куммингтонит}}{Fe_7Si_8O_{22}(OH)_2}. \qquad (2.l)$$

Константы равновесия, соответствующие этим реакциям,

$$K_{(h)} = \frac{(1-X_{Mg}^{Act})\, X_{Mg}^{Ca\text{-}Px} \gamma_{Fe}^{Act} \gamma_{Mg}^{Ca\text{-}Px}}{(1-X_{Mg}^{Ca\text{-}Px})\, X_{Mg}^{Act} \gamma_{Fe}^{Ca\text{-}Px} \gamma_{Mg}^{Act}}, \qquad (2.12)$$

$$K_{(l)} = \frac{(1-X_{Mg}^{Opx})\, X_{Mg}^{Ca\text{-}Px} \gamma_{Fe}^{Opx} \gamma_{Mg}^{Ca\text{-}Px}}{(1-X_{Mg}^{Ca\text{-}Px})\, X_{Mg}^{Opx} \gamma_{Fe}^{Ca\text{-}Px} \gamma_{Mg}^{Opx}}, \qquad (2.13)$$

$$K_{(j)} = \frac{(1-X_{Mg}^{Cum})\, X_{Mg}^{Ca\text{-}Px} \gamma_{Fe}^{Cum} \gamma_{Mg}^{Ca\text{-}Px}}{(1-X_{Mg}^{Ca\text{-}Px})\, X_{Mg}^{Cum} \gamma_{Fe}^{Ca\text{-}Px} \gamma_{Mg}^{Cum}}, \qquad (2.14)$$

$$K_{(k)} = \frac{(1-X_{Mg}^{Cum})\, X_{Mg}^{Act} \gamma_{Fe}^{Cum} \gamma_{Mg}^{Act}}{(1-X_{Mg}^{Act})\, X_{Mg}^{Cum} \gamma_{Fe}^{Act} \gamma_{Mg}^{Cum}}, \qquad (2.15)$$

$$K_{(l)} = \frac{(1-X_{Mg}^{Cum})\, X_{Mg}^{Opx} \gamma_{Fe}^{Cum} \gamma_{Mg}^{Opx}}{(1-X_{Mg}^{Opx})\, X_{Mg}^{Cum} \gamma_{Fe}^{Opx} \gamma_{Mg}^{Cum}}. \qquad (2.16)$$

Здесь X — мольная доля $Mg/(Mg + Fe^{2+})$; верхние индексы: Cum — куммингтонит; Act — актинолит; Opx — ортопироксен; Ca-Px — кальциевый пироксен. Компонент конечного члена показан нижним индексом, например коэффициент активности $Ca_2Mg_5Si_8O_{22}(OH)_2$ будет γ_{Mg}^{Act}. Важно не забывать, что эти индексы не относятся ни к мольным долям, ни к коэффициентам активности отдельных ионов. Очевидно, однако, что ионное отношение $Mg/(Mg + Fe^{2+})$ равно мольной доле соответствующего конечного члена.

Точки, изображенные на рис. 2.6—2.9, представляют наблюдаемые соотношения составов исследуемых сосуществующих минералов. На этих диаграммах каждая точка обозначает анализированную пару указанных минералов. Очевидно, что распределение для актинолита и Са-пироксена может быть уверенно изображено прямой линией с наклоном 45°, что эквивалентно соотношению $X_{Mg}^{Act} = X_{Mg}^{Ca\text{-}Px}$. Сопоставление с уравнением (2.12) показывает, что из этого также следует соотношение

$$\frac{\gamma_{Fe}^{Act} \gamma_{Mg}^{Ca\text{-}Px}}{\gamma_{Fe}^{Ca\text{-}Px} \gamma_{Mg}^{Act}} = K_{(h)}. \qquad (2.17)$$

Имея это соотношение в виду, рассмотрим теперь рис. 2.7, на котором показана серия точек распределения для сосуществующих Са-пироксенов и орто-

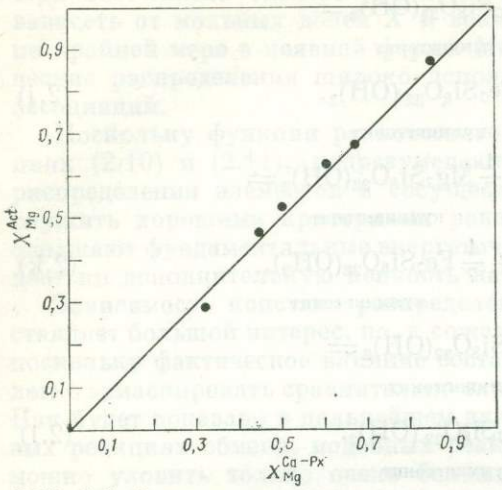


РИС. 2.6. Распределение Fe^{2+} и Mg^{2+} между сосуществующими Са-пироксеном (Са-Рх) и актинолитом в метаморфических породах.

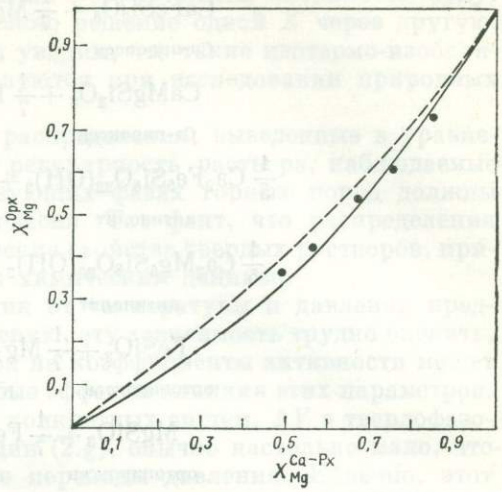


РИС. 2.7. Распределение Fe^{2+} и Mg^{2+} между сосуществующими пироксенами в чарнокитах [360].

Пунктирная линия — то же распределение в магматических породах [430].

пироксенов. Следует отметить, что изображенные здесь кривые симметричны относительно диагонали графика. Эти кривые описываются уравнением

$$K = \frac{(1 - X^{Opx}_{Mg})\, X^{Ca\text{-}Px}_{Mg}}{(1 - X^{Ca\text{-}Px}_{Mg})\, X^{Opx}_{Mg}}, \qquad (2.18)$$

где K, как обычно, константа равновесия, зависящая только от температуры и давления. Но из уравнения (2.13) тогда имеем

$$\frac{\gamma^{Opx}_{Fe}\gamma^{Ca\text{-}Px}_{Mg}}{\gamma^{Ca\text{-}Px}_{Fe}\gamma^{Opx}_{Mg}} = K', \qquad (2.19)$$

где K' обозначает другую константу. Следовательно, $KK' = K_{(1)}$. Теперь коэффициенты активности бинарного раствора связаны друг с другом естественным следствием уравнения Гиббса — Дюгема (1.8). Так, при постоянных температуре и давлении для Са-пироксена имеем

$$(1 - X^{Ca\text{-}Px}_{Mg}) \frac{\partial \ln \gamma^{Ca\text{-}Px}_{Fe}}{\partial X^{Ca\text{-}Px}_{Mg}} + X^{Ca\text{-}Px}_{Mg} \frac{\partial \ln \gamma^{Ca\text{-}Px}_{Mg}}{\partial X^{Ca\text{-}Px}_{Mg}} = 0 \qquad (2.20)$$

и аналогично для других бинарных твердых растворов.

Судя по свойствам бинарных твердых растворов, равенство (2.19) едва ли может сохраняться при других условиях, кроме равенства единице всех коэффициентов активности или постоянства K'. Это можно видеть из анализа таких соотношений, как $\gamma^{Ca\text{-}Px}_{Mg}/\gamma^{Ca\text{-}Px}_{Fe}$, через уравнение (2.20), так как для сохранения значения $X^{Ca\text{-}Px}_{Mg}$ при понижении $\gamma^{Ca\text{-}Px}_{Mg}$ величина $\gamma^{Ca\text{-}Px}_{Fe}$ должна возрастать.

Саксена и Гоус [701], используя данные по распределению Fe^{2+} и Mg между кристаллографическими позициями M1 и M2 в структуре ортопироксена, определили для этого минерала соотношение активность — состав. Их исследования показывают, что ортопироксен, умеренно неидеальный при 600 °С (положительное отклонение), при повышении температуры становится идеальным [698]. По результатам исследований, приведенным здесь (рис. 2.7) и в других источниках [697], можно предполагать, что Са-пироксены также должны быть несколько неидеальны при 600 °С и величина K' должна оста-

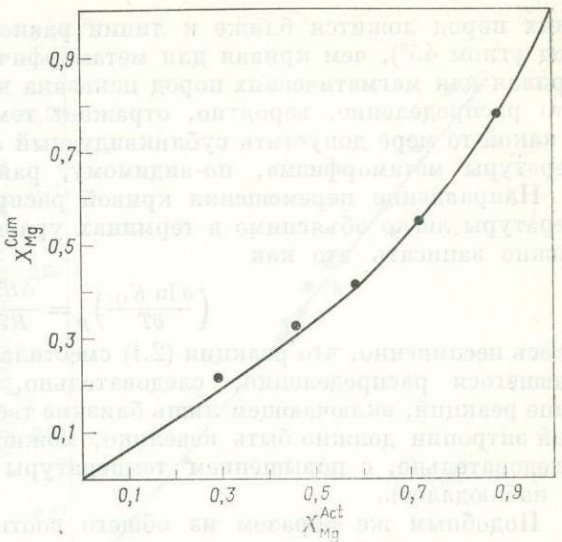


РИС. 2.8. Распределение Fe^{2+} и Mg^{2+} в сосуществующих куммингтонитах и актинолитах [546].

Кривая проведена от руки, чтобы подчеркнуть асимметрическую форму распределения.

ваться почти постоянной вследствие соответствующего баланса коэффициентов активности. Конечно, всегда необходимо иметь в виду, что эти заключения основаны на химических данных, содержащих значительные ошибки, которые часто трудно оценить.

Если рассмотреть разделение Mg и Fe^{2+} между сосуществующими куммингтонитом и актинолитом (рис. 2.8), то окажется, что распределение точек несколько асимметрично. Это распределение нельзя, следовательно, аппроксимировать такой функцией, как в уравнении (2.18). Если минералы представлены широким диапазоном составов, можно подобрать параметр неидеальности, такой, как W, решая уравнение

$$\ln K_{(k)} = \ln K'_{(k)} + \frac{W^{Act}}{RT}(1 - 2X^{Act}_{Mg}) - \frac{W^{Cum}}{RT}(1 - 2X^{Cum}_{Mg}), \qquad (2.21)$$

где $K_{(k)}' = K_{(k)}$, когда все коэффициенты активности равны единице. Поскольку число точек на кривой невелико, здесь не делается попытки вычислить W.

Распределение Fe и Mg между сосуществующими ортопироксеном и Сапироксеном в метаморфических породах изучено Крецем [430]. Результаты показывают, что величина $K_{(1)}$, вычисленная по уравнению (2.18), в породах высокой степени метаморфизма близка к 1,82. Некоторые из этих пород содержат различные минеральные ассоциации и, следовательно, могут иметь различный валовой состав. Таким образом, влияние различий в валовом химическом составе неощутимо, и распределение, по существу, не зависит от общей минеральной ассоциации, в которой находится данная пара минералов. Детальное обсуждение этого аспекта коэффициентов распределения было проведено Саксеной [698].

В предшествующем изложении мало было сказано о влиянии температуры и давления на равновесия распределения. При анализе данных природных наблюдений мы исходили из изотермо-изобарических условий. Основанием для этого допущения явилась видимая близость степени метаморфизма всех рассмотренных ассоциаций. Не следует, однако, ожидать полной идентичности, и для некоторых из обсуждавшихся минеральных пар разница в температурах может достигать 100 °С. Влияние температуры на реакцию (2.i) было изучено Крецем [429, 430], сравнившим породы очень различного происхождения. Он обнаружил, что кривая распределения для магматиче-

ских пород ложится ближе к линии равного распределения (проходящей под углом 45°), чем кривая для метаморфических пород. Приблизительная кривая для магматических пород показана на рис. 2.7 пунктирной линией. Это распределение, вероятно, отражает температуры около 1000 °С, если в какой-то мере допустить субликвидусный отжиг, тогда как типичные температуры метаморфизма, по-видимому, равны примерно 500—600 °С.

Направление перемещения кривой распределения при повышении температуры легко объяснимо в терминах уравнения (1.47). Для реакция (2.i) можно записать это как

$$\left(\frac{\partial \ln K_{(i)}}{\partial T}\right)_P = \frac{\Delta H^0_{(i)}}{RT^2}. \qquad (2.23)$$

Здесь несомненно, что реакция (2.i) сместилась вправо от фактически наблюдавшегося распределения; следовательно, $\Delta G^0_{(i)} < 0$. Поскольку в этом типе реакций, включающем лишь близкие твердые фазы, изменение стандартной энтропии должно быть невелико, можно ожидать также, что $\Delta H^0_{(i)} < 0$. Следовательно, с повышением температуры $K_{(i)}$ должна уменьшаться, что и наблюдалось.

Подобным же образом из общего соотношения (1.48) можно оценить влияние давления:

$$\left(\frac{\partial \ln K_{(i)}}{\partial P}\right)_T = -\frac{\Delta V^0_{(i)}}{RT}. \qquad (2.24)$$

При стандартных условиях $\Delta V^0_{(i)} \approx -1{,}9$ см³. Это очень маленькая величина, но из уравнения (2.24) видно, что она будет влиять на смещение кривой от линии равного распределения (45°) при увеличении давления в направлении, противоположном влиянию роста температуры.

Распределение элементов-примесей

Законы, управляющие распределением элементов-примесей, разумеется, идентичны тем, которые мы только что обсудили для главных элементов. Однако вследствие того, что при малых концентрациях химический потенциал резко возрастает в зависимости от состава, распределения компонентов-примесей чувствительны к изменениям концентраций главных элементов. Это особенно справедливо, когда распределение главных элементов между двумя фазами очень неравное, как, например, распределение Mg между сосуществующими ортопироксенами и Ca-пироксенами (рис. 2.7). С другой стороны, при равном распределении главных элементов, как в сосуществующих Ca-пироксенах и актинолитах (рис. 2.6), распределение элементов-примесей может обнаруживать интересные закономерности. На рис. 2.9

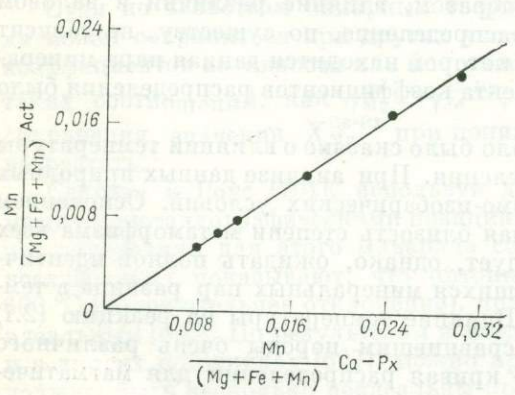


РИС. 2.9. Распределение Mn между сосуществующими Ca-пироксеном и актинолитом [546].

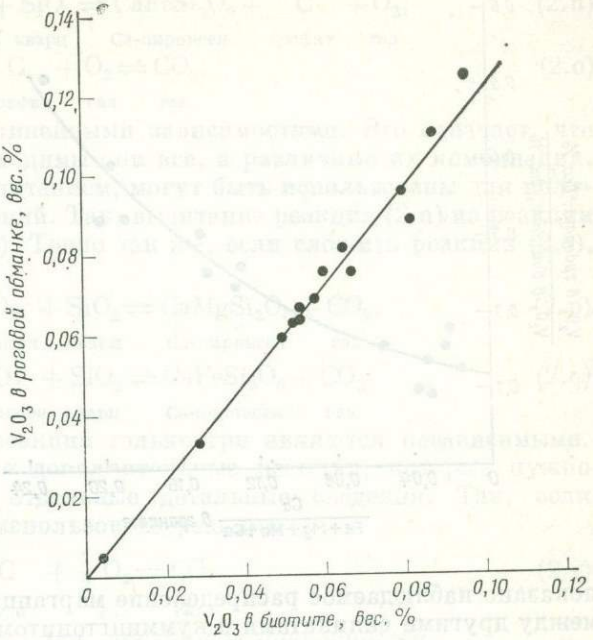


РИС. 2.10. Распределение V_2O_3 между сосуществующими биотитом и роговой обманкой [428].
Воспроизводится по Journ. Geol., 67, 371—402, с разрешения Чикагского университета.

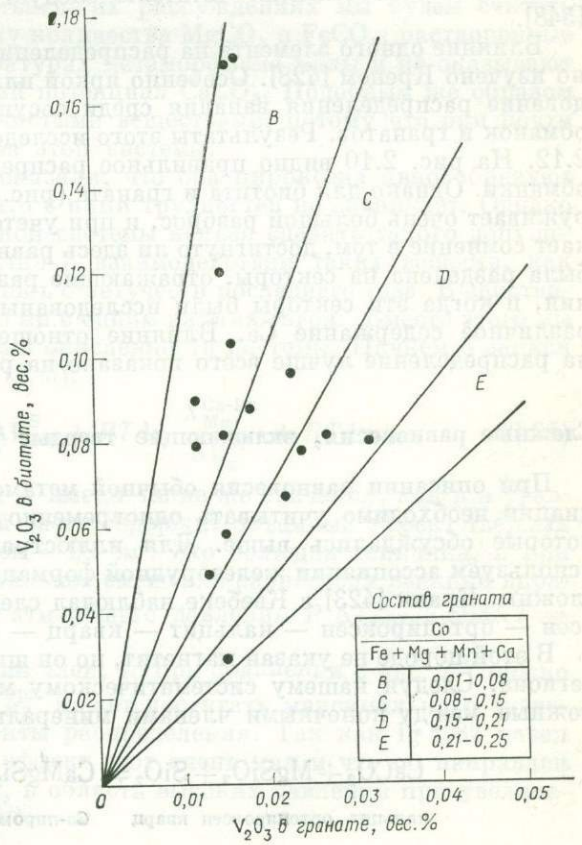


РИС.2.11. Распределение V_2O_3 между сосуществующими гранатом и биотитом [428].
Печатается с разрешения Чикагского университета.

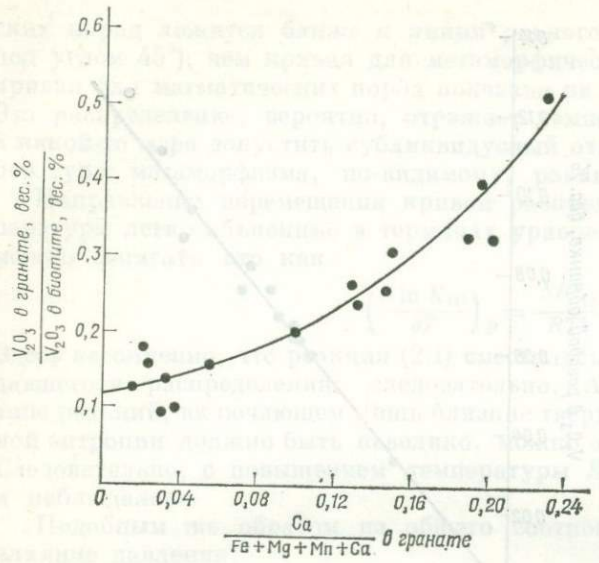


РИС. 2.12. Влияние концентрации Ca на распределение V_2O_3 между биотитом и гранатом [428].
Печатается с разрешения Чикагского университета.

показано наблюдаемое распределение марганца. В случае распределения Mn между другими силикатами и куммингтонитом наблюдается еще более сложная картина вследствие неидеального поведения последнего минерала. Подробное обсуждение этих вопросов выходит за рамки данной работы; для детального ознакомления читателю следует обратиться к первоисточнику [548].

Влияние одного элемента на распределение другого впервые было детально изучено Крецем [428]. Особенно яркой иллюстрацией является его исследование распределения ванадия среди сосуществующих биотитов, роговых обманок и гранатов. Результаты этого исследования показаны на рис. 2.10—2.12. На рис. 2.10 видно правильное распределение для биотита и роговой обманки. Однако для биотита и граната (рис. 2.11) распределение явно обнаруживает очень большой разброс, и при учете только одного ванадия возникает сомнение в том, достигнуто ли здесь равновесие. Диаграмма на рис. 2.11 была разделена на секторы, отражающие различные диапазоны распределения, и когда эти секторы были исследованы, оказалось, что они отражают различное содержание Ca. Влияние отношения Ca/(Fe + Mg + Mn + Ca) на распределение лучше всего показано на рис. 2.12.

Сложные равновесия, включающие твердые растворы и газы

При описании равновесия обычной метаморфической минеральной ассоциации необходимо учитывать одновременно все различные типы реакций, которые обсуждались выше. Для иллюстрации такого равновесия снова используем ассоциации железорудной формации, поскольку они не слишком сложны. Кранк [423] в Квебеке наблюдал следующую ассоциацию: Ca-пироксен — ортопироксен — кальцит — кварц — графит.

В этой породе не указан магнетит, но он широко распространен в породах региона. Следуя нашему систематическому методу, запишем реакции, возможные между конечными членами минеральных составов:

$$CaCO_3 + MgSiO_3 + SiO_2 \rightleftharpoons CaMgSi_2O_6 + C + O_2, \qquad (2.m)$$

кальцит ортопироксен кварц Ca-пироксен графит газ

$$\underset{\text{кальцит}}{CaCO_3} + \underset{\text{ортопироксен}}{FeSiO_3} + \underset{\text{кварц}}{SiO_2} \rightleftharpoons \underset{\text{Ca-пироксен}}{CaFeSi_2O_6} + \underset{\text{графит}}{C} + \underset{\text{газ}}{O_2}, \qquad (2.n)$$

$$\underset{\text{графит}}{C} + \underset{\text{газ}}{O_2} \rightleftharpoons \underset{\text{газ}}{CO_2}. \qquad (2.o)$$

Эти три реакции не связаны линейными зависимостями. Это означает, что для определения системы необходимы они все, а различные их комбинации, полученные сложением или вычитанием, могут быть использованы для получения других важных соотношений. Так, вычитание реакции (2.n) из реакции (2.m) дает реакцию обмена (2.i). Точно так же, если сложить реакции (2.o), (2.m) и (2.n), получим

$$\underset{\text{кальцит}}{CaCO_3} + \underset{\text{ортопироксен}}{MgSiO_3} + \underset{\text{кварц}}{SiO_2} \rightleftharpoons \underset{\text{Ca-пироксен}}{CaMgSi_2O_6} + \underset{\text{газ}}{CO_2}, \qquad (2.p)$$

$$\underset{\text{кальцит}}{CaCO_3} + \underset{\text{ортопироксен}}{FeSiO_3} + \underset{\text{кварц}}{SiO_2} \rightleftharpoons \underset{\text{Ca-пироксен}}{CaFeSi_2O_6} + \underset{\text{газ}}{CO_2}. \qquad (2.q)$$

Из всего этого набора шести реакций только три являются независимыми.

Конечно, существуют также дополнительные реакции, которые нужно рассмотреть, если требуются отдельные детальные сведения. Так, если необходимо знать f_{CO}, можно использовать реакцию

$$\underset{\text{графит}}{C} + \frac{1}{2}\underset{\text{газ}}{O_2} \rightleftharpoons \underset{\text{газ}}{CO}. \qquad (2.r)$$

Здесь мы, однако, не станем касаться такого рода подробностей.

Мы видели, что при попытках исследования более сложных систем возникают трудности, связанные с неидеальностью фаз, будь то газы, жидкости или твердые растворы. При дальнейших рассуждениях мы будем считать кальцит чистым $CaCO_3$, поскольку количества $MgCO_3$ и $FeCO_3$, растворенные в кальците, при обычных температурах метаморфизма малы и не оказывают заметного влияния на химический потенциал $CaCO_3$. Подобным же образом графит и кварц можно считать чистыми веществами, потому что они почти не содержат других компонентов этой системы.

В предыдущем разделе мы показали, что оба пироксена явно образуют почти идеальные растворы, так что с ними трудностей не возникает. Однако для газовой фазы любой природной системы нельзя сделать такого допущения. Поскольку мало что известно о взаимодействии таких веществ, как H_2O и CO_2, мы можем говорить лишь о летучести последнего газа. В действительности мы не будем иметь дело ни с одним из этих газов. Вместо этого мы рассмотрим летучесть O_2 и степень окисленности системы. Начнем с записи уравнения равновесия реакции (2.m):

$$\Delta G_{(m)} = 0 = \Delta G^0_{(m)} + P\Delta V^S_{(m)} + RT \ln \frac{X^{Ca\text{-}Px}_{Mg}}{X^{Opx}_{Mg}} + RT \ln f_{O_2}, \qquad (2.25)$$

где f_{O_2} — летучесть кислорода, а X имеют такие же значения, как и в уравнении (2.13). Второй член правой части содержит объемный эффект твердых фаз, который в этом случае равен —20 см³. Это большая величина, и при высоких давлениях она вызовет сильное смещение равновесия реакции вправо. Например, при 600 °K и 10 атм общего давления $P\,\Delta V^S_{(m)}/2{,}303RT = 1{,}74$.

Если рассмотреть теперь третий член, то при сравнении с рис. 2.7 можно видеть, что отношение $X^{Ca\text{-}Px}_{Mg}/X^{Opx}_{Mg}$ может достигать максимального значения 1,82, т. е. величины константы распределения. Так как lg 1,82 равен всего лишь 0,26, мы видим, что эффект этот очень мал и что он направлен в сторону смещения кривой $\lg f_{O_2}$ в область высоких давлений при увеличении мольной доли $Mg/(Mg + Fe^{2+})$.

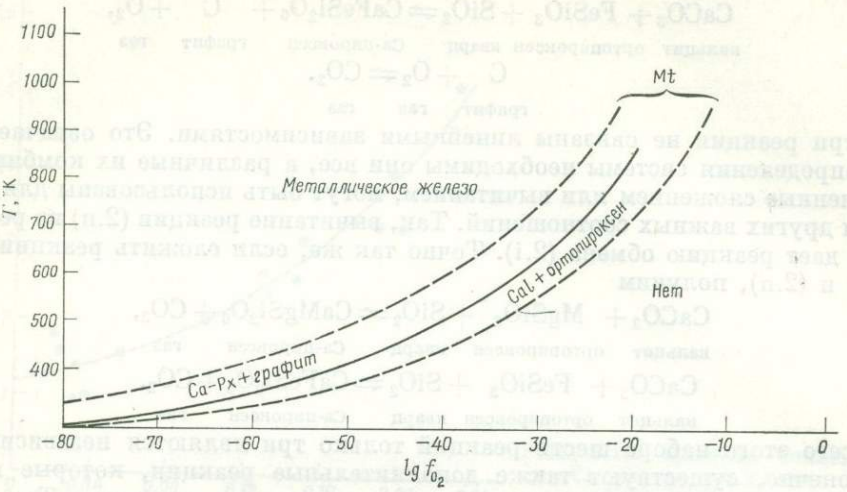


РИС.2.13. Зависимость летучести O_2 от температуры в ассоциации Са-пироксен — ортопироксен — кальцит — кварц — графит при $X_{Mg}^{Opx} = 0{,}305$, $P = 1$ атм.
Поля окислов железа разграничены пунктиром.

При стандартных условиях ($P = 1$ атм, $X_{Mg}^{Ca\text{-}Px} = X_{Mg}^{Opx} = 1$) мы получаем T как функцию $\lg f_{O_2}$. Эта функция показана на рис. 2.13, где кривая реакции (2.m) наложена на диаграмму полей стабильности железоокисных минералов. Видно, что равновесие реакции (2.m) попадает в поле стабильности магнетита, что вполне закономерно, если учитывать присутствие этого минерала в регионе [423].

Мы видели, что второй член в уравнении (2.25) может вызывать существенный сдвиг на кривой рис. 2.13. Однако абсолютная величина этого сдвига в масштабе давления кислорода незначительна. В отношении же f_{CO_2} в реакции (2.p), равновесие которой также должно выдерживаться, это неверно. По приближенным подсчетам f_{CO_2} при 600 °К лежит в диапазоне 10^3 — 10^4 атм. В этом случае мы должны учитывать и третий член в уравнении (2.25), который может значительно смещать кривую, особенно для высоких давлений CO_2. Мы увидим в дальнейшем, что этот контраст в летучестях главных и второстепенных газов также тесно связан с их подвижностью и их отношением к геолого-структурным условиям

Внутренняя и внешняя стабильность

Твердые растворы могут характеризоваться внутренней или внешней стабильностью. Внутренняя стабильность определяется знаком и величиной избыточной свободной энергии и является, таким образом, собственным свойством раствора. Если избыточная свободная энергия смешения положительна по знаку, возникает несмесимость, как в случае Mg-кальцита (пример внутренней нестабильности). Идеальные растворы, конечно, всегда внутренне стабильны, так как они не имеют избыточной свободной энергии. Некоторые растворы, имеющие отрицательную избыточную свободную энергию, обладают дополнительной внутренней стабильностью по сравнению с идеальными растворами.

Идеальные растворы могут быть, однако, внутренне нестабильными, поскольку эта форма нестабильности связана исключительно с нестабильностью компонентов конечных членов по отношению к некоторым продуктам

реакции. Так, мы увидим позже, что ферросилит $FeSiO_3$ внешне нестабилен по отношению к фаялиту Fe_2SiO_4 и кремнезему. Судя по опыту авторов, эти две формы стабильности обычно не различаются.

Ионные процессы

Тенденция минеральных фаз к диссоциации на ионы в водной среде вызывает очень важные эффекты во всем диапазоне петрологических явлений. Интервал условий, для которых ионные процессы понятны наилучшим образом, лежит вблизи стандартных давления и температуры. При высоких температурах и давлениях эти процессы менее изучены, и для описания систем обычно применяют более традиционные неионные параметры. Однако многие черты силикатных расплавов не могут быть поняты без учета их ионного характера, и это в будущем, несомненно, приведет к обособлению важного направления петрологических исследований. Ионные процессы в низкотемпературной области в последние годы привлекают к себе большое внимание главным образом благодаря блестящим работам Гаррелса, который детально исследовал поля стабильности многочисленных окислов, карбонатов и сульфидов в таких легко измеримых параметрах, как окислительный потенциал Eh и отрицательный логарифм концентрации ионов водорода pH.

Соотношение между этими переменными и знакомыми уже летучестями или парциальными давлениями можно показать, рассмотрев поля устойчивости окислов железа. Моновариантной реакцией окисления магнетита в гематит является реакция

$$2Fe_3O_4 + \frac{1}{2}O_2 \rightleftharpoons 3Fe_2O_3, \qquad (2.s)$$

магнетит газ гематит

которая при любых заданных температуре и давлении, конечно, инвариантна. Для рассмотрения полей устойчивости в водной среде мы можем по традиции заменить f_{O_2} на два параметра (Eh и pH) с целью перевести наше моновариантное соотношение в эти стандартные условия. Чтобы сделать это, сначала запишем важную реакцию:

$$H_2O \rightarrow 2H^+ + e. \qquad (2.t)$$

Если прибавить ее к реакции (2.s), получим

$$2Fe_3O_4 + H_2O \rightarrow 3Fe_2O_3 + 2H^+ + 2e. \qquad (2.u)$$

магнетит раствор гематит раствор

Чтобы подчеркнуть, что они не представляют собой равновесий, мы обозначили их однонаправленными стрелками. Если воспользоваться теперь определением (1.45), получаем

$$Eh_{(u)} = E^0_{(u)} + \frac{RT}{F}\ln a_H, \qquad (2.26)$$

или

$$Eh_{(u)} = E^0_{(u)} - \frac{2{,}303RT}{F}\,pH. \qquad (2.27)$$

Таким же способом другие ионы, например Fe^{3+}, можно связать с полями устойчивости твердых тел. Это можно записать следующим образом:

$$Fe_3O_4 + 8H^+ \rightarrow 3Fe^{3+} + 4H_2O + e, \qquad (2.v)$$

магнетит раствор раствор раствор

$$Fe_2O_3 + 6H^+ \rightarrow 2Fe^{3+} + 3H_2O. \qquad (2.w)$$

гематит раствор раствор раствор

Соответствующие уравнения будут

$$Eh_{(v)} = E^0_{(v)} + 3RT\ln a_{Fe^{3+}} + (2{,}303)(8)\,RT\,pH, \qquad (2.28)$$

$$\lg K_{(w)} = 2\lg a_{Fe^{3+}} - 6pH. \qquad (2.29)$$

Уравнение (2.29) — обычное уравнение равновесия для ионных веществ Fe^{3+} и H^+, содержащее константу равновесия $K_{(w)}$. Уравнение (2.28) не является уравнением равновесия, поскольку потенциал $Eh_{(v)}$ в общем имеет конечную величину по сравнению с водородным полуэлементом. Однако $a_{Fe^{3+}}$ и pH уравнения (2.28) могут быть равновесными величинами по отношению к другим фазам и веществам системы, в которой они измерены.

Уравнения типа (2.27), (2.28) и (2.29) можно использовать для определения границ полей устойчивости твердых фаз на диаграммах. Для оконтуривания полей веществ, состоящих преимущественно из ионов, также можно применить диаграммы. Эти графические методы широко использованы Гаррелсом [245].

Рассмотрим теперь класс минералов, в которых ионные процессы происходят в геологических масштабах. Это по большей части силикаты, известные как глинистые минералы, в меньшей степени — цеолиты, и в самом широком смысле — все силикаты, обнаруживающие способность к диссоциации на ионы и к ионному обмену. Представителями последней группы являются полевые шпаты, при умеренных температурах обнаруживающие обменные свойства [608]. Здесь мы рассмотрим главным образом глинистые минералы.

Геологи уделяли мало внимания физической химии ионных процессов в силикатах. Заметный вклад в это направление внесли лишь Гаррелс и Крист [246]. Электрохимия глин явилась предметом интенсивных исследований почвоведов и физикохимиков. Особо следует отметить многочисленные работы Маршалла с сотрудниками в Университете Миссури, посвященные основам ионных процессов в глинах. В обзорной работе Маршалла [492] детально рассматриваются теоретические основы различных методов исследования, которые могут быть разделены на термодинамические, квазитермодинамические и нетермодинамические.

Прежде чем рассматривать проблему ионных процессов в глинах, желательно обсудить вопрос о минералогической среде, или «субстрате», этих процессов. Наиболее важная группа глинистых минералов — группа монтмориллоноидов. Структуру этих минералов можно получить из структуры слюды, введя избыточный заряд в тетраэдрические или октаэдрические слои слюды. Например, чтобы получить монтмориллонит из натровой слюды парагонита, можно заменить Al^{3+} на Si^{4+}:

$$\underset{\text{парагонит}}{NaAl_2(Si_3Al)O_{10}(OH)_2},$$

$$\underset{\text{монтмориллонит}}{Na_{0,33}Al_2(Si_{3,67}Al_{0,33})O_{10}(OH)_2}.$$

Монтмориллоноиды характеризуются дефицитом натрия между слоями, прямым следствием которого является способность к поглощению воды и разбуханию. Следовательно, в отношении энергетических свойств глины имеют двойственный характер. Процессы осмоса и ионного обмена, имеющие низкие энергии активации и происходящие за короткие промежутки времени, зависят от характера каркаса в тетраэдрах Si — O и октаэдрах Al — O и Mg — O, свойства которых изменяются весьма медленно, поскольку для этого требуются высокие энергии активации. Как следствие этого, ионные процессы могут рассматриваться сравнительно независимо от процессов перекристаллизации при диагенезе и собственно метаморфизме. Последние процессы ведут к исчезновению монтмориллоноидов, так как вновь становится устойчивой структура настоящей слюды. Конечно, при диагенезе и метаморфизме происходит также непрерывное изменение ионных свойств.

Для полного понимания ионных процессов в глинах необходимо ознакомиться с общей теоретической моделью равновесия Доннэна. Основные

соотношения были уже показаны в уравнениях (1.42—1.44) [1]. Эти уравнения определяют условия, налагаемые на две системы или фазы, разделенные мембраной, так что по крайней мере одно из заряженных веществ не может проходить через мембрану. Это препятствие вызывает неравное распределение как нейтральных, так и ионных веществ между двумя фазами. Мембрана не должна быть физической мембраной в обычном смысле; этот эффект может быть вызван любым ограничением подвижности заряженных частиц. По-видимому, способные к разбуханию глинистые минералы удовлетворяют этим требованиям, так как между слоями в них содержатся фиксированные отрицательные заряды. Таким образом, можно считать, что межслоевые объемы отделены «мембраной» от внешнего раствора, в котором взвешены глинистые частицы. Общие соотношения показаны на рис. 2.14, на котором схематически изображена вызванная мембраной разница в концентрациях ионов. Поскольку в этом случае внутренние заряды отрицательны, для нейтрализации данного количества диссоциированных катионов с внутренней стороны мембраны требуется меньше анионов. Поэтому концентрация ионов во внутреннем растворе больше, чем во внешнем. Гипотетическая «мембрана» показана на рисунке пунктиром. Конечно, в действительности в этой «мембране» нет никаких отверстий, а существует только непрерывный градиент концентрации ионов.

На рис. 2.14 показано также, что могут присутствовать и положительные фиксированные заряды. Реальные глинистые минералы, несомненно, гораздо сложнее схемы.

В традиционной модели мембранных равновесий значительную роль играет осмотическое давление, и если на открытом воздухе мембраной разделены две жидкости, то благодаря этому давлению одна из них устанавливается на более высоком уровне, чем другая. Однако, очевидно, что наша модель глины представляет собой другую картину, поскольку внешний флюид всегда передает гидростатическое давление на глинистый минерал. Следовательно, мы имеем дополнительное ограничение, а именно, что осмотическое

[1] Разнообразные примеры применения этой теории можно найти в работе [55].

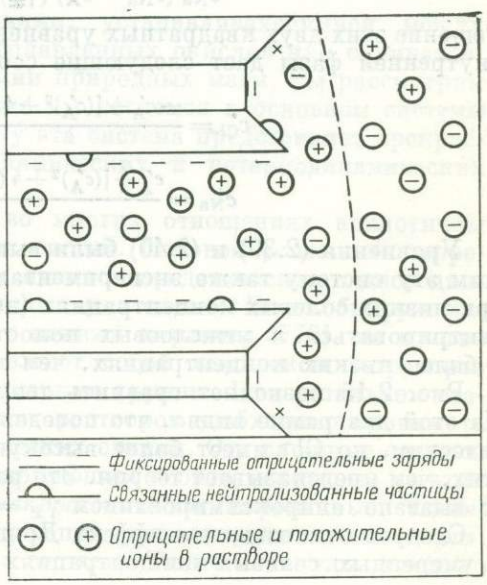


РИС. 2.14. Влияние мембраны (показана пунктиром) на ионные концентрации; объяснение см. в тексте.

давление равно нулю или что реальные давления во внутреннем и внешнем растворах равны.

Уравнению (1.43) соответствует следующее соотношение: осмотическое давление $= P' - P'' =$

$$= \frac{RT}{[V_{H_2O}]} \ln \left[\frac{c''_{H_2O}\gamma''_{H_2O}}{c'_{H_2O}\gamma'_{H_2O}} \right], \tag{2.30}$$

где $P' - P'' = 0$.

Внутренний раствор можно обозначить одним штрихом, а наружный — двумя. Отсюда получаем

$$c''_{H_2O}\gamma''_{H_2O} = c'_{H_2O}\gamma'_{H_2O}. \tag{2.31}$$

Аналогичное соотношение для ионной формы можно вывести из уравнения (1.44):

$$(c'_+)^{\nu_+}(c'_-)^{\nu_-}(\gamma'_\pm)^{\nu_+ + \nu_-} = (c''_+)^{\nu_+}(c''_-)^{\nu_-}(\gamma''_\pm)^{\nu_+ + \nu_-}. \tag{2.32}$$

Для распределения NaCl между внутренней и наружной фазами получаем

$$c'_{Na}c'_{Cl}(\gamma'_\pm)^2 = c''_{Na}c''_{Cl}(\gamma''_\pm)^2 \tag{2.33}$$

и для $CaCl_2$

$$c'_{Ca}(c'_{Cl})^2(\gamma'_\pm)^3 = c''_{Ca}(c''_{Cl})^2(\gamma''_\pm)^3. \tag{2.34}$$

Рассмотрим теперь случай внешнего водного раствора NaCl в равновесии с внутренним раствором того же вещества в межслоевых пространствах натрового монтмориллонита с фиксированными зарядами ретикулярной концентрации c'_A. Соответствующее уравнение ионного равновесия — (2.33). Если концентрацию NaCl во внешнем растворе обозначить c''_{NaCl}, имеем также условие

$$c''_{Na} = c''_{Cl} = c \tag{2.35}$$

и для внутренней фазы

$$c'_{Na} = c'_A + c'_{Cl}. \tag{2.36}$$

Если подставить уравнение (2.36) в уравнение (2.34) и использовать уравнение (2.35), получим выражения

$$c'_{Cl}(c'_{Cl} + c'_A)(\gamma'_\pm)^2 = (c''_{NaCl})^2(\gamma''_\pm)^2, \tag{2.37}$$

$$c'_{Na}(c'_{Na} - c'_A)(\gamma'_\pm)^2 = (c''_{NaCl})^2(\gamma''_\pm)^2. \tag{2.38}$$

Решение этих двух квадратных уравнений в отношении ионных концентраций внутренней фазы дает следующие соотношения:

$$c'_{Cl} = \frac{-c'_A + [(c'_A)^2 + 4(c''_{NaCl})^2(\gamma''_\pm/\gamma'_\pm)^2]^{1/2}}{2}, \tag{2.39}$$

$$c'_{Na} = \frac{c'_A + [(c'_A)^2 + 4(c''_{NaCl})^2(\gamma''_\pm/\gamma'_\pm)^2]^{1/2}}{2}. \tag{2.40}$$

Уравнения (2.39) и (2.40) были выведены Бернштейном [41], исследовавшим эту систему также экспериментально. Эти уравнения показывают, что при низких солевых концентрациях (ионных силах) Na^+ должен сильно концентрироваться в межслоевых полостях глин, а Cl^- должен находиться в более низких концентрациях, чем во внешнем растворе.

Рис. 2.15 позволяет сравнить теорию с экспериментальными данными. На этой диаграмме видно, что поведение Na^+ в основном совпадает с теоретическим, но Cl^- имеет более высокую концентрацию в межслоевых полостях, чем предсказывает теория. Это расхождение по Cl^- может быть частично вызвано аппроксимированием $\gamma'_\pm = \gamma''_\pm$ по методу Бернштейна.

Следует отметить, что эффект Доннэна проявляется только при низких и умеренных солевых концентрациях и исчезает при высоких. Рис. 2.15

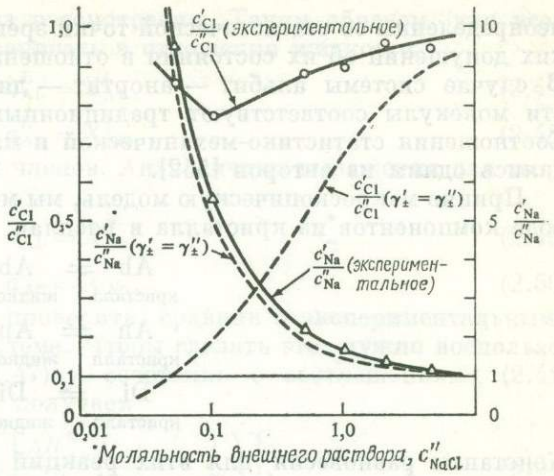


РИС. 2.15. Экспериментальное (сплошные линии) и теоретически предсказанное (пунктир) поведение Na^+ и Cl^- в растворе [41].

показывает, что при моляльности, соответствующей ионной силе морской воды, Na^+ должен иметь концентрацию в глине, вдвое превышающую таковую порового раствора.

Многочисленные эксперименты позволили установить, что катионы легко замещаются на H^+, образуя гидрогенные глины, обладающие свойствами слабых кислот. Этой несклонностью к диссоциации гидрогенные глины резко отличаются от Na^+-глин, которые ведут себя как соли сильных кислот. Эффект Доннэна, конечно, зависит от этой диссоциации. Представляется вероятным, что гидролиз глин, протекающий по схеме

$$Na^+ + \text{глина} + H_2O \rightleftharpoons \text{H-глина} + Na^+ + (OH)^-, \qquad (2.x)$$

играет очень важную роль, контролируя pH многих природных вод. Это должно быть особенно справедливым для морской воды, где имелось достаточно много времени на завершение реакций.

Равновесия кристалл — расплав

Познакомимся теперь с равновесиями, устанавливающимися между кристаллами и сложным раствором расплавленных окислов или силикатов. Позже, при изложении физической химии природных магм, мы рассмотрим множество систем такого рода. Здесь же мы коснемся в основном системы альбит — анортит — диопсид, поскольку эта система представляет прекрасный пример взаимодействия термодинамических и нетермодинамических факторов.

Проблемы силикатных расплавов во многих отношениях аналогичны уже обсуждавшимся проблемам ионных систем. Основой успешного теоретического исследования ионных систем явилось представление о диссоциированном ионе как статистической единице таких систем. Было обнаружено, что силикатные расплавы также имеют ионный характер [779], но многие из ионов в действительности представляют собой комплексы тетраэдров SiO_4, образующие цепи, кольца и полимерные группы. При детальном статистико-механическом исследовании таких растворов необходимо принимать во внимание все разнообразие статистических единиц. Эти сложные системы можно также исследовать методом, позволяющим обойти некоторые из этих трудностей. Этот метод использует *макроскопические* переменные, такие, как давление, температура и концентрации гипотетических «молекул», адекватно представляющих все фазовые составы. Такие молекулы довольно

неопределенны со статистической точки зрения, поскольку не делается никаких допущений об их состоянии в отношении диссоциации или ассоциации. В случае системы альбит — анортит — диопсид просто принимается, что эти молекулы соответствуют традиционным формулам каждого минерала. Соотношения статистико-механической и макроскопической моделей обсуждались одним из авторов [552].

Приняв макроскопическую модель, мы можем записать три реакции перевода компонентов из кристалла в расплав:

$$\underset{\text{кристалл}}{\text{Ab}} \rightleftharpoons \underset{\text{жидкость}}{\text{Ab}}, \tag{2.y}$$

$$\underset{\text{кристалл}}{\text{An}} \rightleftharpoons \underset{\text{жидкость}}{\text{An}}, \tag{2.z}$$

$$\underset{\text{кристалл}}{\text{Di}} \rightleftharpoons \underset{\text{жидкость}}{\text{Di}}. \tag{2.aa}$$

Константы равновесия для этих реакций будут

$$K_{\text{Ab}} = \frac{a^L_{\text{Ab}}}{a^C_{\text{Ab}}}, \tag{2.41}$$

$$K_{\text{An}} = \frac{a^L_{\text{An}}}{a^C_{\text{An}}}, \tag{2.42}$$

$$K_{\text{Di}} = \frac{a^L_{\text{Di}}}{a^C_{\text{Di}}}, \tag{2.43}$$

где верхний индекс L означает принадлежность к жидкости, а индекс C — к кристаллу. Здесь полезно рассмотреть вопрос о статистических единицах, принимающих участие в этих реакциях. Мы можем, например, считать, что «молекулы» альбита и анортита разбиты на группы ионов или комплексы, подобные следующим:

$$\text{An: } \text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 = [\text{CaAl}]^{5+} + [\text{AlSi}_2\text{O}_8]^{5-},$$

$$\text{Ab: } \text{NaAlSi}_3\text{O}_8 = [\text{NaSi}]^{5+} + [\text{AlSi}_2\text{O}_8]^{5-}.$$

Эти комплексы затем формально рассматриваются как единицы, образующие как жидкие, так и твердые растворы. Причина выбора именно этих единиц состоит в том, что они имеют одинаковый заряд, что позволяет им смешиваться, не вызывая местных дисбалансов заряда. Теперь можно подставить их в выражение, аналогичное равенству (1.37) для электролитов. Сделав дополнительное допущение об идеальности растворов, для бинарной системы Ab — An получаем

$$a_{\text{Ab}} = \frac{N_{\text{NaSi}} N_{\text{AlSi}_2\text{O}_8}}{(N_{\text{NaSi}} + N_{\text{CaAl}} + N_{\text{AlSi}_2\text{O}_8})^2}, \tag{2.44}$$

где N означает число молей, участвующих в реакции. Аналогичное выражение получается и для a_{An}. Выдерживается также следующее соотношение:

$$N_{\text{NaSi}} + N_{\text{CaAl}} = N_{\text{AlSi}_2\text{O}_8}. \tag{2.45}$$

Подстановка уравнения (2.45) в (2.44) дает выражение

$$a_{\text{Ab}} = \frac{N_{\text{NaSi}}}{4\,(N_{\text{NaSi}} + N_{\text{CaAl}})}, \tag{2.46}$$

которое выдерживается как для жидкости, так и для кристаллов. Мы видим, таким образом, что активности прямо пропорциональны мольным долям конечных членов, поскольку ионные группы NaSi и CaAl эквивалентны последним. Мы видим также, что комплекс AlSi_2O_8, представляющий бо́ль-

шую часть каркаса, выпадает из рассмотрения. Таким образом, для всех практических целей мы можем записать в отношении жидкости

$$a^L_{\mathrm{Ab}} = X^L_{\mathrm{Ab}}, \tag{2.47}$$

$$a^L_{\mathrm{An}} = X^L_{\mathrm{An}}, \tag{2.48}$$

где X — мольные доли конечных членов. Аналогичные выражения для твердых растворов

$$a^C_{\mathrm{Ab}} = X^C_{\mathrm{Ab}}, \tag{2.49}$$

$$a^C_{\mathrm{An}} = X^C_{\mathrm{An}}. \tag{2.50}$$

Эти соотношения можно теперь проверить, сравнив с экспериментальными данными Боуэна [58] по этой системе. Чтобы сделать это, нужно воспользоваться общим соотношением (1.47) в сочетании с соотношениями (2.41) и (2.42). После интегрирования получаем

$$\frac{X^L_{\mathrm{Ab}}}{X^C_{\mathrm{Ab}}} = \exp\left[\frac{\Delta H^f_{\mathrm{Ab}}}{R}\left(\frac{1}{T^0_{\mathrm{Ab}}} - \frac{1}{T}\right)\right], \tag{2.51}$$

$$\frac{X^L_{\mathrm{An}}}{X^C_{\mathrm{An}}} = \exp\left[\frac{\Delta H^f_{\mathrm{An}}}{R}\left(\frac{1}{T^0_{\mathrm{An}}} - \frac{1}{T}\right)\right]. \tag{2.52}$$

В этих выражениях ΔH^f_{Ab} и ΔH^f_{An} — молярные теплоты плавления чистых альбита и анортита, а T^0_{Ab} и T^0_{An} — температуры плавления тех же чистых компонентов. Совместное решение уравнений (2.51) и (2.52) дает моновариантную кривую типа сплошной кривой на рис. 2.16. Установив ΔH^f_{Ab} и ΔH^f_{An}, можно добиться достаточно хорошего совпадения расчетных кривых с экспериментальными точками, как это было первоначально сделано Боуэном. Приближенные значения констант

$$T^0_{\mathrm{Ab}} = 1370^\circ\,\mathrm{K}, \qquad \Delta H^f_{\mathrm{Ab}} = 12\,720 \text{ кал/моль},$$

$$T^0_{\mathrm{An}} = 1823^\circ\,\mathrm{K}, \qquad \Delta H^f_{\mathrm{An}} = 29\,000 \text{ кал/моль}.$$

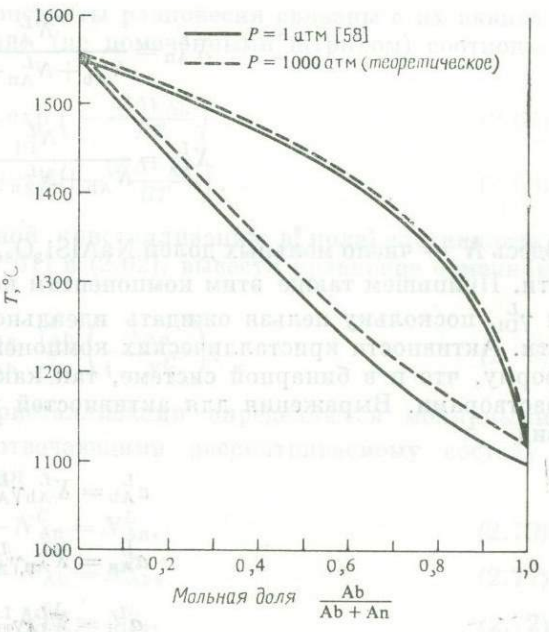


РИС. 2.16. Теоретически рассчитанное влияние давления на соотношения при плавлении плагиоклазов (с использованием упрощающих допущений); объяснение см. в тексте.

Влияние давления на эту систему также можно оценить. Для этого надо воспользоваться уравнением (1.48) и интегрировать его от нулевого давления (принятого здесь равным 1 атм) до любого интересующего нас давления. Таким путем получаем

$$\left(\frac{X^L_{Ab}}{X^C_{Ab}}\right)_P = \left(\frac{X^L_{Ab}}{X^C_{Ab}}\right)_0 \exp\left(-\frac{P\Delta V_{Ab}}{RT}\right), \tag{2.53}$$

$$\left(\frac{X^L_{An}}{X^C_{An}}\right)_P = \left(\frac{X^L_{An}}{X^C_{An}}\right)_0 \exp\left(-\frac{P\Delta V_{An}}{RT}\right). \tag{2.54}$$

В этих выражениях коэффициенты $(X^L_{Ab}/X^C_{Ab})_0$ и $(X^L_{An}/X^C_{An})_0$ — величины, полученные в уравнениях (2.51) и (2.52), а ΔV_{Ab} и ΔV_{An} — объемные эффекты реакций (2.y) и (2.z). Совместное решение уравнений (2.53) и (2.54) дает пунктирную кривую на рис. 2.16 при $P = 1000$ атм. Очевидно, что механическое давление будет мало влиять на эту систему. При расчете здесь использованы величины объемных эффектов $\Delta V_{Ab} = 9{,}0$ см³/моль, $\Delta V_{An} = 2{,}5$ см³/моль, которые в действительности представляют собой разницу в объеме между кристаллами и соответствующими стеклами при комнатной температуре. Этот расчет, таким образом, не слишком корректен, поскольку мы не принимаем во внимание величины α и $\varkappa$, определенные в уравнениях (1.5) и (1.6).

В тройной системе Ab — An — Di или в более сложных системах обычно невозможно определить статистические единицы, участвующие в реакции, и для таких систем единственно возможным остается макроскопический подход. Начнем, следовательно, с определения следующих тройных мольных долей:

$$X^L_{Ab} = \frac{N^L_{Ab}}{N^L_{Ab}+N^L_{An}+N^L_{Di}}, \tag{2.55}$$

$$X^L_{An} = \frac{N^L_{An}}{N^L_{Ab}+N^L_{An}+N^L_{Di}}, \tag{2.56}$$

$$X^L_{Di} = \frac{N^L_{Di}}{N^L_{Ab}+N^L_{An}+N^L_{Di}}. \tag{2.57}$$

Здесь N — число мольных долей $NaAlSi_3O_8$, $CaAl_2Si_2O_8$ и $CaMgSi_2O_6$ в жидкости. Припишем также этим компонентам коэффициенты активности γ^L_{Ab}, γ^L_{An} и γ^L_{Di}, поскольку нельзя ожидать идеального поведения от тройной жидкости. Активности кристаллических компонентов будут, конечно, иметь ту же форму, что и в бинарной системе, так как кристаллы остаются бинарными растворами. Выражения для активностей в тройной жидкости будут иметь вид

$$a^L_{Ab} = X^L_{Ab}\gamma^L_{Ab}, \tag{2.58}$$

$$a^L_{An} = X^L_{An}\gamma^L_{An}, \tag{2.59}$$

$$a^L_{Di} = X^L_{Di}\gamma^L_{Di}. \tag{2.60}$$

Ограничимся рассмотрением поля кристаллизации плагиоклаза. Константы равновесия, отвечающие переходным реакциям (2.y) и (2.z), будут

$$K_{\mathrm{Ab}}=\frac{X^L_{\mathrm{Ab}}\gamma^L_{\mathrm{Ab}}}{X^C_{\mathrm{Ab}}}, \tag{2.61}$$

$$K_{\mathrm{An}}=\frac{X^L_{\mathrm{An}}\gamma^L_{\mathrm{An}}}{X^C_{\mathrm{An}}}. \tag{2.62}$$

Очевидно, что K_{Ab} и K_{An} должны быть такими, как и в бинарной системе, поскольку они зависят только от T и P.

На ликвидусной поверхности существуют три главных типа изобарических пространственных кривых: 1) изотермы, 2) путь равновесной кристаллизации и 3) трехфазная граница. Мы коснемся главным образом первых двух типов кривых.

На тройном ликвидусе выдерживаются следующие соотношения:

$$X^L_{\mathrm{Di}}=1-X^L_{\mathrm{An}}-X^L_{\mathrm{Ab}}, \tag{2.63}$$

а для кристаллов

$$X^C_{\mathrm{An}}+X^C_{\mathrm{Ab}}=1. \tag{2.64}$$

Подставив уравнения (2.61) и (2.62) в уравнение (2.63), получим общее уравнение изотермы в поле плагиоклаза

$$X^L_{\mathrm{Di}}=1+X^C_{\mathrm{An}}\left\{\left(\frac{K_{\mathrm{Ab}}}{K_{\mathrm{An}}}\right)-\left(\frac{K_{\mathrm{An}}}{\gamma^L_{\mathrm{An}}}\right)\right\}-\frac{K_{\mathrm{Ab}}}{\gamma^L_{\mathrm{Ab}}}. \tag{2.65}$$

Если тройной раствор идеален, это уравнение становится линейным, а изотермы — прямыми линиями.

Если система идеальная, можно также вычислить влияние давления на тройной ликвидус. При некотором произвольном высоком давлении уравнение (2.65) принимает вид

$$X^L_{\mathrm{Di}}=1+X^C_{\mathrm{An}}(K'_{\mathrm{Ab}}-K'_{\mathrm{An}})-K'_{\mathrm{Ab}}, \tag{2.66}$$

в котором отмеченные штрихом константы равновесия связаны с их эквивалентами для стандартного давления (не помеченными штрихом) соотношениями

$$K'_{\mathrm{Ab}}=K_{\mathrm{Ab}}\exp\left(-\frac{P\Delta V_{\mathrm{Ab}}}{RT}\right), \tag{2.67}$$

$$K'_{\mathrm{An}}=K_{\mathrm{An}}\exp\left(-\frac{P\Delta V_{\mathrm{An}}}{RT}\right). \tag{2.68}$$

Чтобы рассчитать путь равновесной кристаллизации в поле плагиоклаза, следует, комбинируя уравнения (2.61) и (2.62), вывести уравнение обменной реакции

$$\frac{N^L_{\mathrm{An}}}{N^L_{\mathrm{Ab}}}=\frac{K_{\mathrm{An}}}{K_{\mathrm{Ab}}}\frac{\gamma^L_{\mathrm{Ab}}}{\gamma^L_{\mathrm{An}}}\left(\frac{X^C_{\mathrm{An}}}{1-X^C_{\mathrm{An}}}\right). \tag{2.69}$$

Исходные координаты начала кристаллизации определяются молярными количествами N^{0L}_{Ab}, N^{0L}_{An} и N^{0L}_{i}, отвечающими рассматриваемому составу. На любой стадии имеем выражения

$$N^{0L}_{\mathrm{An}}-N^C_{\mathrm{An}}=N^L_{\mathrm{An}}, \tag{2.70}$$

$$N^{0L}_{\mathrm{Ab}}-N^C_{\mathrm{Ab}}=N^L_{\mathrm{Ab}}, \tag{2.71}$$

$$N^{0L}_{\mathrm{Di}}=N^L_{\mathrm{Di}}, \tag{2.72}$$

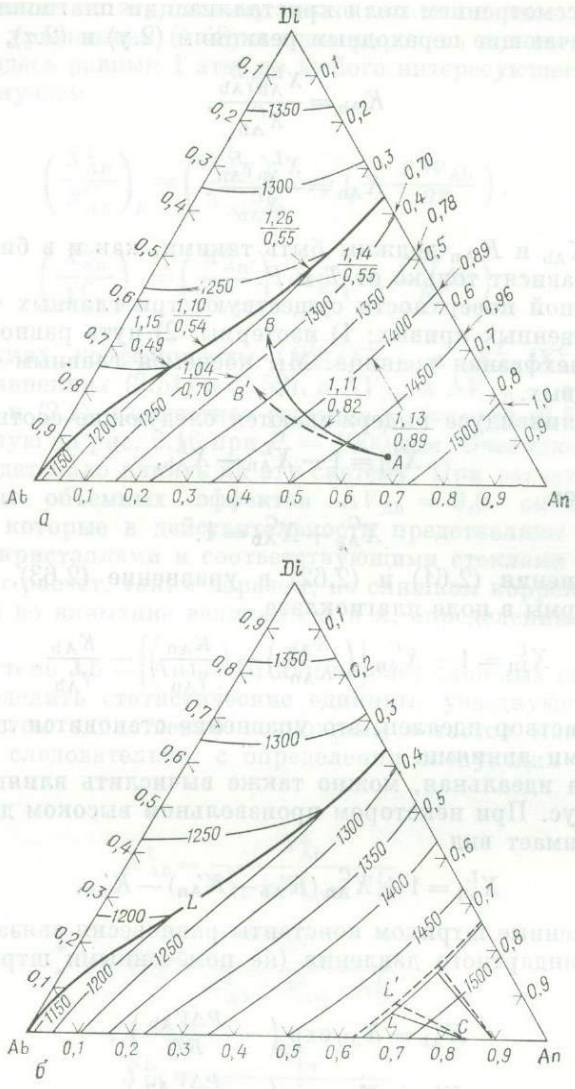


РИС. 2.17. Мольная диаграмма плавкости системы альбит — анортит — диопсид [58, 552].
а — дробные числа в поле диаграммы — значения коэффициентов активности альбита (в числителе) и анортита (в знаменателе); координаты, к которым относятся эти значения, указаны стрелками. Числовые значения γ^L_{An} для различных изотерм показаны также на стороне анортит — диопсид. Кривые *AB* и *AB'* — теоретические пути кристаллизации (обсуждение см. в тексте); *б* — соединительные линии *CL* для 1 атм и *CL'* для 1000 атм показывают сдвиг изотермы 1450 °С в зависимости от давления.

которые дают числа молей каждого компонента, остающегося в жидкости в любой момент времени. Если сопоставить уравнения (2.69), (2.70) и (2.71) с определением $X^C_{An} = N^C_{An}/(N^C_{An} + N^C_{Ab})$, придем к двум следующим соотношениям:

$$N^L_{An} = \frac{N^{0L}_{An} - X^C_{An}(N^{0L}_{An} + N^{0L}_{Ab})}{\left(1 - \dfrac{K_{Ab}\gamma^L_{An}}{K_{An}\gamma^L_{Ab}}\right)(1 - X^C_{An})}, \qquad (2.73)$$

$$N^L_{Ab} = \frac{N^{0L}_{Ab} - (1 - X^L_{An})(N^{0L}_{An} + N^{0L}_{Ab})}{\left(1 - \dfrac{K_{An}\gamma^L_{Ab}}{K_{Ab}\gamma^L_{An}}\right) X^C_{An}}. \quad (2.74)$$

Если эти уравнения подставить в уравнение (2.57), получим путь равновесной кристаллизации для данных исходных условий. Такие кривые часто обсуждаются в связи с экспериментальными данными. Результаты такого анализа изображены на рис. 2.17, представляющем собой молярную диаграмму этой системы.

Из уравнений (2.65), (2.73) и (2.74) легко можно вывести различные черты ликвидусных диаграмм, а из соотношений (2.61) и (2.62), используя экспериментальные данные Боуэна [58], определить коэффициенты активности. Эти данные также приведены на диаграмме рис. 2.17. Можно отметить, что главным фактором, влияющим на направление выпуклости изотерм к анортитовому углу, является, по-видимому, условие $\gamma^L_{An} < 1$. На линии хода кристаллизации (рис. 2.17, *а*) можно также видеть влияние неидеальности. Отношение $K_{An}/K_{Ab} < 1$, а поскольку $\gamma^L_{Ab}/\gamma^L_{An} > 1$, то термальный фактор и фактор состава для An имеют тенденцию противодействовать друг другу. В качестве иллюстрации на рис. 2.17, *а* показаны два гипотетических пути кристаллизации — AB и AB'. По линии AB отношение $K_{An}\gamma^L_{Ab}/K_{Ab}\gamma^L_{An}$ произвольно взято равным 0,265, соответствующим точке A. На кривой AB' отношение $\gamma^L_{Ab}/\gamma^L_{An}$ произвольно принято равным единице, а отношение K_{An}/K_{Ab} изменяется с температурой, как в бинарной системе. Эта кривая была получена последовательными аппроксимациями путем подбора изотерм от заданных исходных координат в точке A. Реальный путь равновесной кристаллизации, когда учтены как чисто термальные эффекты, так и коэффициенты активности, должен лежать между этими двумя кривыми. На рис. 2.17, *б* видно, как при давлении 1000 атм изотерма 1480 °С отодвигается от анортитового угла и как увеличение давления увеличивает наклон соединительных линий, соответствующих более высокому содержанию An в жидкости по сравнению с кристаллической фазой. Последний эффект согласуется с принципом Ле-Шателье, как можно видеть по изменению объема при плавлении. Более детальные сведения читатель может найти в работах Мюллера [551, 552].

Пути равновесной и фракционной кристаллизации, подобные кривым AB и AB', часто обсуждаются в литературе, и обычно такие кривые связаны с бинарными твердыми растворами. Недавно, впрочем, Рёддер [681] выполнил геометрическое исследование путей кристаллизации в системах с тройными твердыми растворами.

Система альбит — анортит — диопсид представляет собой интересный пример идеального и неидеального поведения в силикатных расплавах. Кудо и Вейль [438], Дрейк и Вейль [159] и Дрейк [160] исследовали распределение главных элементов и элементов-примесей между кристаллами плагиоклаза и сосуществующим с ними расплавом и получили много интересных данных. В большинстве таких данных, включая данные количественных экспериментов с тройными и четверными системами, еще требуется осмыслить соотношения активность — состав, составляющие основу магматической дифференциации.

3. КИНЕТИКА МИНЕРАЛЬНЫХ СИСТЕМ

Общие положения

При попытках осмыслить происхождение и эволюцию горных пород мы на каждом шагу сталкиваемся с вопросами кинетики. Если мы задались целью выяснить величины термодинамических переменных физико-химической среды, где происходит кристаллизация, то сначала мы должны установить, что наши измерения относятся к равновесному состоянию предмета исследования. Концепция равновесия тесно связана с объемными и геометрическими свойствами системы. Это является следствием всеобщей зависимости химических и многих «физических» процессов от диффузии частиц. Так, объем, в котором устанавливается равновесие, всегда имеет ограниченный размер и зависит от временны́х масштабов происходящих событий. Кинетическое ограничение равновесия было отчетливо осознано Харкером [316], исследования которого позволили прийти к заключению, что вообще состав всякого минерала, образовавшегося в данной точке породы, зависит от локального состава области радиусом «в малую долю дюйма». Эта концепция локального равновесия была развита Коржинским [414] и получила название *мозаичного равновесия*. Этот термин, однако, представляется не вполне удачным, поскольку вызывает представление о некой прерывистости, тогда как в действительности мы должны ожидать непрерывного изменения интенсивных параметров с расстоянием.

Существование градиентов химического потенциала обнаруживается по градиентам состава в данной минеральной фазе, и это является чувствительным показателем эффективности диффузии [546]. Но градиенты химического потенциала не проявляются в изменении валового состава или в негомогенности на межфазовых границах, что существенно облегчает задачу петролога, поскольку точно определить количественные соотношения минералов обычно гораздо труднее, чем составы минералов. Непропорционально большое внимание, уделяемое в петрологической литературе модальным анализам, показывает, что это последнее обстоятельство многими не понято.

Помимо выявления пространственных границ равновесия градиенты состава минералов также в принципе могут дать информацию о кинетических механизмах в процессе кристаллизации. Так, градиент состава некоторых веществ может возрастать вследствие ограниченной скорости диффузии другого вещества. Некоторые детали этого вопроса мы обсудим ниже.

Петрологи имеют дело также с факторами, управляющими массопереносом в геологическом масштабе, такими, например, как поток или диффузия химических веществ сквозь большие толщи пород или между различными слоями коры планет. Этот крупномасштабный массоперенос бывает двух типов: 1) механический перенос вдоль градиентов механического потенциала и 2) химический перенос диффузией под действием градиентов химического потенциала. При приближении к равновесию оба типа, конечно, становятся идентичными. Следует отметить также, что полное химическое или механи-

ческое равновесие может быть достигнуто только с участием обоих факторов переноса. Чисто механический перенос, такой, как гидромеханический поток флюидов, может полностью не соответствовать требованиям химического равновесия, а это вызовет рост градиентов химического потенциала. Рассмотрим, например, магму, внедрившуюся в толщу пород в ответ на повышение давления на глубине. Эта магма немедленно оказывается в химическом неравновесии с вмещающими породами. Кроме того, она может быть также и механически неравновесна с ними, как это будет наблюдаться в случае, если основной расплав внедряется в слой кислого состава. Возникшие неравновесия могут оказать контактово-метаморфическое и метасоматическое воздействие на боковые породы и вызвать эндоморфические эффекты в кристаллизующейся магме. Все эти эффекты обусловлены градиентами химических потенциалов, возникших вследствие различий в температуре, давлении и составе, что также ведет к механическим нарушениям благодаря изменению плотностей.

Процессы консолидации и диагенеза, происходящие в осадочных отложениях, также включают значительный массоперенос. Частично он заключается в выжимании воды и освобождении гравитационной энергии. Однако реликтовые воды обычно представляют собой рассолы, и, следовательно, в процессе диагенеза должен происходить интенсивный обмен растворенными компонентами с осадочными минералами. Подобным же образом при повышении степени метаморфизма дополнительно сжатые и нагретые флюиды и газы находят путь к поверхности. Поскольку в метаморфических породах фактически отсутствует макроскопическая пористость, летучие компоненты должны двигаться посредством межгранулярной диффузии или путем диффузии и гидродинамического потока по случайным трещинам и дефектам. Возможность протекания процессов крупномасштабного переноса с какой-либо существенной скоростью зависит, таким образом, как от скоростей самого переноса, так и от скоростей реакций, при которых выделяются летучие.

Хотя массоперенос в породах может происходить за счет движения вдоль межгранулярных швов и трещинок, в любом значительном метасоматическом изменении минералов важную роль должна играть также диффузия сквозь кристаллическую решетку. Вообще скорости межгранулярной диффузии или диффузии вдоль внутренних дефектов решетки должны сильно превосходить скорость чистой диффузии сквозь решетку, хотя для эффективности последней и не требуется высоких скоростей. Вопросы массопереноса, а в особенности диффузионного переноса, как показывает анализ петрологической литературы, вызывают множество споров.

Следующий вопрос, касающийся проблемы скоростей массопереноса, это наиболее важный вопрос о скорости самих гетерогенных химических реакций. Механизм большинства из них едва ли можно себе представить, а следовательно, едва ли можно предложить для них теоретические уравнения. Исключением являются сравнительно простые реакции разложения типа $Mg(OH)_2 \rightarrow$ $\rightarrow MgO + H_2O$, для которой мы построим сильно идеализированную модель. Для более сложных реакций мы можем, впрочем, принять метод простейших гипотез. Применив этот метод, Гринвуд [280] пришел к выводу, что разложение талька и антофиллита описывается реакцией первого порядка, и имеющиеся данные, по-видимому, удовлетворяют этой простой модели. Однако едва ли можно ожидать, что этот удивительный результат удастся распространить на многие другие системы. Причина заключается в том, что, хотя сами по себе реакции разложения могут быть первого порядка, скорости образования сложных продуктов должны сильно зависеть от скоростей образования и роста зародышей. Хельгессон [324] пришел к заключению, что скорость многих гетерогенных реакций определяется главным образом диффузией.

С проблемой скоростей реакций и диффузии тесно связана сущность кинетики деформаций горных пород. Мы не имеем здесь в виду деформацию, связанную с трещиноватостью или дислокациями в кристаллах и имеющую механическую природу. Тесная аналогия с химическими реакциями и диффузией обнаруживается в деформации, происходящей путем перекристаллизации в форме «пластического потока», характеризующего глубинные деформации коры и внутренних частей планет. Этот тип деформации зависит от теплового преодоления энергетического барьера, причем сам энергетический барьер бывает искажен влиянием стрессового поля [250]. Тепловая диффузия, таким образом, получает предпочтительное направление, в результате чего возникает деформация. Такие эффекты требуют сравнительно небольших стрессов, но действующих в течение длительного времени. Представляется очевидным, что большинство локальных равновесий, наблюдаемых в породах высоких ступеней метаморфизма, должны быть результатом такой перекристаллизации или «динамического отжига», способствующего гомогенности растущего кристалла и приспособлению его к соседним кристаллам, так же как и разгрузке внешнего стресса. Поскольку выражение скорости такого типа деформации должно содержать коэффициент $\exp(-\Delta E/RT)$, где ΔE — энергия активации, следует предполагать сильную его зависимость от температуры. Этот вопрос относится уже к области стыка химической и структурной петрологии, и изучение деформации пород касается обоих этих направлений. Это станет особенно очевидным, когда мы рассмотрим связи между структурным поведением пород и их химическими составами.

Квазиравновесные процессы в условиях градиента температуры

Концепция квазиравновесия предоставляет нам гибкую теоретическую модель для исследования разнообразных явлений массопереноса. В этой модели сравниваются два отдельных пространственных, внутренне равновесных участка, каждый из которых характеризуется определенными величинами термодинамических переменных. Вследствие различия химических потенциалов между этими двумя участками возникает массоперенос.

Перенос может быть вызван разницей в температуре двух участков, и в этом случае имеет место перенос как массы, так и теплоты. Классическим петрологическим примером этого является контактовый метасоматоз вокруг интрузивных тел (гл. 13). Перенос может быть также связан с градиентом состава в случае химического вещества, летучесть которого контролируется присутствием определенной фазы в данном участке. Такие градиенты обычны в разнообразной петрогенетической обстановке.

Квазиравновесная модель была применена Менделом [490] и Левером и Менделом [465] к переносу твердых веществ посредством газовой фазы. Приведем здесь математические выкладки Мендела.

Рассмотрим класс реакций, представленный следующими двумя реакциями:

$$\underset{\text{куприт}}{Cu_2O} + \underset{\text{газ}}{2HCl} \rightleftharpoons \underset{\text{газ}}{2CuCl} + \underset{\text{газ}}{H_2O}, \qquad (3.a)$$

$$\underset{\text{гематит}}{Fe_2O_3} + \underset{\text{газ}}{6HCl} \rightleftharpoons \underset{\text{газ}}{2FeCl_3} + \underset{\text{газ}}{3H_2O}. \qquad (3.b)$$

В результате реакции с летучей HCl окислы переводятся в газовую фазу. Если изменение энтальпии в этих реакциях будет положительным, окислы будут переноситься в участки с более низкой температурой и, если условия будут благоприятными, отлагаться там снова в виде окислов. В том, что для протекания такого процесса необходим положительный знак изменения энтальпии, можно убедиться, вернувшись к соотношению (1.47), которое

показывает, что соответствующие этим реакциям константы равновесия $K_{(a)}$ и $K_{(b)}$ уменьшаются с понижением температуры, если $\Delta H_{(a)}$ и $\Delta H_{(b)}$ больше нуля.

Чтобы исследовать этот вопрос более систематически, представим себе, что наши участки (1 и 2), находящиеся при температурах T_1 и T_2 соответственно, соединены между собой линейными порами одинакового сечения A и длины L. Рассмотрим обобщенную реакцию, представляющую любую из реакций типа (3.a) и (3.b):

$$\underset{\text{твердое вещество}}{\mathrm{S}} + a\underset{\text{газ}}{\mathrm{A}} \rightleftharpoons b\underset{\text{газ}}{\mathrm{B}} + c\underset{\text{газ}}{\mathrm{C}} + d\underset{\text{газ}}{\mathrm{D}} + \ldots, \tag{3.c}$$

где a, b, c и d — обычные молярные стехиометрические коэффициенты. Теперь на одном конце предварительно эвакуированной трубки к M_0 молям твердого вещества (соответствующего окислу) добавим N_0 молей газа (отвечающего HCl). Константа равновесия реакции (3.c) будет

$$K = \frac{P_{\mathrm{B}}^{b} P_{\mathrm{C}}^{c} P_{\mathrm{D}}^{d}}{P_{\mathrm{A}}^{a}}. \tag{3.1}$$

Поток каждого компонента принят в соответствии с первым законом Фика (уравнение (1.74)), и для случая установившегося процесса отдельные потоки будут связаны следующим образом:

$$-\frac{1}{a}\frac{D_{\mathrm{A}}}{RT}\frac{\partial P_{\mathrm{A}}}{\partial x} = \frac{1}{b}\frac{D_{\mathrm{B}}}{RT}\frac{\partial P_{\mathrm{B}}}{\partial x} = \frac{1}{c}\frac{D_{\mathrm{C}}}{RT}\frac{\partial P_{\mathrm{C}}}{\partial x} = \ldots, \tag{3.2}$$

где x — переменная расстояния, а D — коэффициент диффузии. Вообще D будет зависеть как от состава, так и от температуры газовой фазы.

Если температурный градиент между участками 1 и 2 достаточно невелик, а свойства газов, такие, как плотность и состав, не слишком различны, коэффициенты диффузии можно считать практически постоянными [1]. Тогда, в первом приближении, мы можем определить константы типа α, γ и δ как

$$\frac{D_{\mathrm{B}}}{D_{\mathrm{A}}} = \alpha, \qquad \frac{D_{\mathrm{B}}}{D_{\mathrm{C}}} = \gamma, \qquad \frac{D_{\mathrm{B}}}{D_{\mathrm{D}}} = \delta. \tag{3.3}$$

Интегрируя затем уравнение (3.2), получаем

$$\begin{aligned} P_{\mathrm{A}} &= K_{\mathrm{A}} - \frac{a}{b}\alpha P_{\mathrm{B}}, \\ P_{\mathrm{C}} &= K_{\mathrm{C}} + \frac{c}{b}\gamma P_{\mathrm{B}}, \\ P_{\mathrm{D}} &= K_{\mathrm{D}} + \frac{d}{b}\delta P_{\mathrm{B}}, \end{aligned} \tag{3.4}$$

где K — константы интегрирования. Для оценки этих констант используются следующие охранительные условия:

$$\frac{1}{b}\int_0^L \frac{P_{\mathrm{B}}}{RT} A\,dx = \frac{1}{c}\int_0^L \frac{P_{\mathrm{C}}}{RT} A\,dx = \frac{1}{d}\int_0^L \frac{P_{\mathrm{D}}}{RT} A\,dx = \ldots, \tag{3.5}$$

$$\frac{1}{a}\int_0^L \frac{P_{\mathrm{A}}}{RT} A\,dx = \frac{N_0}{a} - \frac{1}{b}\int_0^L \frac{P_{\mathrm{B}}}{RT} A\,dx = \ldots. \tag{3.6}$$

Первоначальное давление определяется как

$$P_0 = \frac{N_0 R\bar{T}}{AL}, \tag{3.7}$$

где $\bar{T}$ — средняя температура.

[1] Детально вопрос о температурном градиенте разобран в оригинальной работе Мендела [490].

Используя соотношения (3.5) и (3.6), преобразуем уравнения (3.4):

$$P_A = \bar{P}_A + \frac{a}{b}\alpha(\bar{P}_B - P_B),$$
$$P_C = \bar{P}_C + \frac{c}{b}\gamma(\bar{P}_B - P_B), \quad (3.8)$$
$$P_D = \bar{P}_D + \frac{d}{b}\delta(\bar{P}_B - P_B).$$

Черта сверху означает здесь средние значения парциальных давлений. Они определяются следующим образом:

$$\bar{P}_B = \frac{R\bar{T}}{L}\int_0^L \frac{P_B}{RT}\,dx,$$

$$\bar{P}_A = \frac{R\bar{T}}{L}\int_0^L \frac{P_A}{RT}\,dx$$

и т. д.

Когда одно из веществ (обозначенное здесь B) намного тяжелее, чем любое другое, и присутствует в большом количестве, и если, кроме того, константа равновесия мала, мы получаем следующие аппроксимации уравнений (3.8):

$$P_A = P_0,$$
$$P_C = \bar{P}_C = \frac{c}{b}\bar{P}_B, \quad (3.9)$$
$$P_D = \bar{P}_D = \frac{d}{b}\bar{P}_B.$$

Уравнение для установившейся скорости переноса B будет

$$R_T = -\frac{1}{b}\frac{\bar{D}_B}{RT}\frac{(P_{B_2} - P_{B_1})}{L}A, \quad (3.10)$$

в котором средние величины снова обозначены верхней чертой.

Если сопоставить теперь отношения (3.1), (3.9) и (3.10), получим скорость переноса в измеримых величинах:

$$R_T = \frac{\bar{D}_B}{R\bar{T}}\frac{P_0^{a/M}(K_1^{1/b} - K_2^{1/b})}{b^{b/M}c^{c/M}d^{d/M}\ldots[(K_1^{1/b} + K_2^{1/b})/2]^{[1-(b/M)]}}\frac{A}{L}, \quad (3.11)$$

где $M = b + c + d \ldots$, а K_1 и K_2 — константы равновесия в участках 1 и 2 соответственно.

В уравнении (3.11) сделано дополнительное допущение о том, что скорость реакции (3.c) велика по сравнению со скоростью диффузии.

Аналогичным образом можно вывести выражения скоростей переноса для случая большой константы равновесия и для реакций, удельные константы скорости которых должны быть заключены в члене R_T [490].

Квазиравновесные процессы в изотермических условиях

В предыдущем разделе мы описали массоперенос между двумя участками, в которых данная константа равновесия имеет различную величину благодаря разнице температур. Однако заметные температурные градиенты, по-видимому, редко встречаются в природе и ограничены лишь такими участками, как зоны контактов интрузивных пород. Концепция квазиравновесия может быть распространена также и на случай изотермо-изобарических условий, преобладающих при региональном метаморфизме. В такой ситуации данная

константа равновесия имеет повсюду одинаковые значения, но некоторые интенсивные переменные вследствие кинетических барьеров для диффузии в соседних участках различаются по величине. Это особенно ярко проявляется для таких веществ, как CO_2, CO, H_2O, O_2 и H_2, подвижность которых в земной коре может сильно различаться. Чтобы убедиться в этом, достаточно рассмотреть решение уравнения (1.76), являющегося выражением второго закона Фика. Для случая постоянного коэффициента диффузии решение дано Даркеном и Гёрри [148]. Это решение устанавливает, что общее количество диффундирующего вещества, которое пересекает единицу площади пограничной поверхности за время t, пропорционально $(Dt)^{1/2}$ $(c_s - c_0)$, где c_s и c_0 — самая низкая и самая высокая начальные концентрации диффундирующих веществ. Тот же результат получается более просто для установившегося (стационарного) потока, как можно видеть из уравнения (3.10).

Изложенные выше основные положения лучше всего проиллюстрировать на конкретных системах, хотя петрология располагает пока скудными данными в этом плане. Примером может служить система, изученная одним из авторов, которая представлена минеральными ассоциациями железорудной формации Квебека [546]. В этом случае резкие различия ассоциаций могут быть объяснены разницей в окислительном состоянии примыкающих типов пород. Следовательно, по крайней мере некоторые из веществ — H_2O, CO_2, CO и H_2 (кроме O_2) должны были иметь градиенты химического потенциала и концентрации во время кристаллизации. Характерны следующие соседствующие контрастные ассоциации:

Относительно окисленная ассоциация	Относительно восстановленная ассоциация
Гематит	Магнетит
Магнетит	Куммингтонит
Актинолит	Актинолит
Тальк	Са-пироксен
Куммингтонит	Кальцит
Кальцит	Доломит
Доломит	Кварц
Кварц	

Не все из перечисленных минералов каждой ассоциации всегда наблюдаются вместе. Мы коснемся лишь нескольких минералов из этих ассоциаций.

Присутствие или отсутствие гематита, конечно, сразу делает очевидным окислительное состояние данной ассоциации. Летучесть кислорода в окисленной ассоциации фиксируется сосуществованием обоих окислов железа. Независимые данные показывают также, что во всей изученной части железорудной формации летучести H_2O и CO_2 были постоянны [546]. Это ограничивает колебания летучестей H_2, O_2 и CO лишь восстановленной частью железорудной формации, содержащей из окисных фаз один только магнетит. Принимая во внимание высокую кинетическую скорость и малый размер молекул водорода, можно ожидать, что именно H_2 будет являться буферным веществом, определяющим степень окисленности, поскольку он может диффундировать быстрее, чем O_2 и CO. Однако, как мы уже видели, скорости диффузионного переноса также зависят от абсолютных концентраций; следовательно, полезно посмотреть, что́ эти концентрации собой представляют.

Равновесие гематит — магнетит регулируется реакцией (2.s). Если считать равновесную летучесть кислорода примерно пропорциональной концентрации, то при 800 °K (реальная оценка температуры кристаллизации

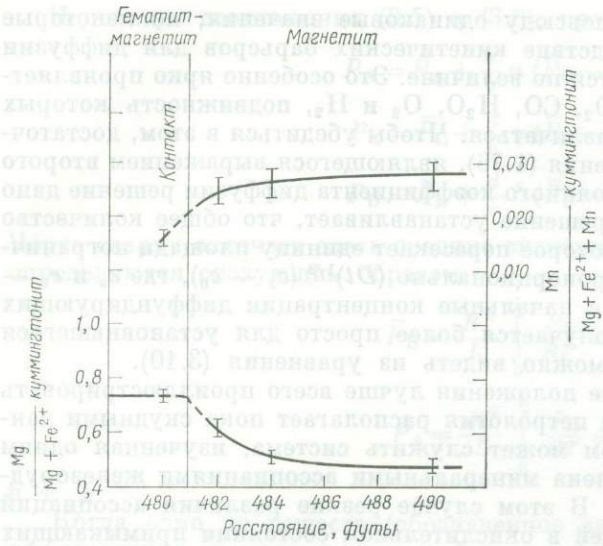


РИС. 3.1. Изменение величины мольных долей $Mg/(Mg + Fe^{2+})$ и $Mn/(Mg + Fe^{2+} + Mn)$ в куммингтоните с глубиной по скважине, пробуренной в породах железистой формации Квебека [546, 555].
Длина вертикальных отрезков соответствует интервалу неопределенности аналитических данных.

этих пород) находим, что $f_{O_2} \approx 10^{-17}$ атм. Константа равновесия реакции

$$H_2 + {}^1/_2O_2 \rightleftharpoons H_2O \qquad (3.d)$$

равна при этой температуре $10^{13,7}$. Если летучесть воды составляет 1000 атм, получаем $f_{H_2} = 10^{-1,8}$ атм, а при $f_{H_2O} = 1$ атм $f_{H_2} = 10^{-4,8}$ атм. Поскольку едва ли можно ожидать, чтобы f_{H_2O} над силикатами была на много порядков ниже этой величины, можно заключить, что концентрация водорода будет величиной, на много порядков более высокой, чем концентрация кислорода, но обе они будут гораздо ниже концентрации H_2O. Подобный анализ для CO и CO_2 дает $f_{CO} = 10^{-2,4}$ атм при $f_{CO_2} = 1000$ атм и $f_{CO} = 10^{-5,4}$ атм при $f_{CO_2} = 1$ атм. Величина $f_{CO_2} = 1000$ атм наиболее вероятна при наличии доломита и кварца, как можно видеть из данных Уикса [823]. Таким образом, буферирующим веществом в процессе диффузионного переноса, по всей вероятности, служил водород.

Имеющиеся данные по материалу из контакта двух вышеупомянутых членов железорудной формации приведены на рис. 3.1, представляющем собой диаграмму изменения мольных долей $Mg/(Mg + Fe^{2+})$ и $Mn/(Mg + Fe^{2+} + Mn)$ в куммингтоните [1] из керна скважины, пробуренной грубо перпендикулярно контакту. Видно, что по мере удаления от контакта с окисленной пачкой магнезиальность куммингтонита заметно падает. Одно из возможных объяснений этого состоит в следующем.

Рассмотрим реакцию, которая должна находиться в состоянии равновесия в обеих ассоциациях:

$$\underset{\text{куммингтонит}}{\frac{3}{7}Fe_7Si_8O_{22}(OH)_2} + \square\frac{4}{7}\underset{\text{флюид}}{H_2O} \rightleftharpoons \underset{\text{магнетит}}{Fe_3O_4} + \underset{\text{кварц}}{\frac{24}{7}SiO_2} + \underset{\text{флюид}}{H_2}. \qquad (3.e)$$

При допущении идеальности куммингтонита константа равновесия этой реакции имеет вид

$$K_{(e)} = \frac{f_{H_2}}{(1 - X_{Mg}^{Cum})^3 f_{H_2O}^{4/7} (\gamma_{Mg\ i}^{Cum})^3}. \qquad (3.12)$$

[1] В действительности куммингтонит не обнаружен в этом месте в составе окисленной ассоциации, но состав гипотетического куммингтонита, который мог бы здесь существовать, может быть определен по составу имеющегося в породе актинолита.

Так как f_{H_2O} считается постоянной, а $\gamma_{Mg}^{Cum} \sim 1$, получаем приближение

$$K'_{(e)} \approx \frac{f_{H_2}}{(1 - X_{Mg}^{Cum})^3}, \tag{3.13}$$

которое показывает функциональную зависимость между составом куммингтонита и летучестью водорода. Если допустить теперь, что летучесть H_2 приблизительно соответствует его парциальному давлению и что соблюдается первый закон Фика, можно подставить выражение (3.13) в уравнение (1.74) и получить поток водорода как функцию состава куммингтонита и градиента этого состава:

$$J_{H_2} = -\frac{3D_{H_2}K'_{(e)}}{RT}(1 - X_{Mg}^{Cum})^2 \frac{dX_{Mg}^{Cum}}{dx}. \tag{3.14}$$

В предыдущих рассуждениях принималось, что подвижности всех других компонентов, таких, как Mg, Fe, Si и O, пренебрежимо малы по сравнению с подвижностью водорода, но что реакция (3.e) протекает быстрее диффузии водорода. Таким образом, в пределах каждого небольшого локального объема, отвечающего точкам взятия проб на рис. 3.1, достигается равновесие и применяются уравнения (3.12) и (3.13).

Влияние Mn может быть приблизительно таким же, хотя летучесть кислорода, необходимая для окисления Mn^{2+} в Mn^{3+}, значительно выше при стандартных концентрациях Mn^{2+}. Однако, поскольку количества Mn^{3+} и Mn^{2+}, растворенных в минералах, неизвестны, этот фактор нельзя оценить. Очевидно также, что отдельное рассмотрение Mn^{2+} вносит в систему дополнительную степень свободы. Следовательно, градиент по Mn зависит от большего числа факторов, чем градиент по Mg и Fe^{2+}. Аналогичные проблемы обсуждались Фишером [220] с позиций термодинамики неравновесных процессов. Керрик [404] сделал исчерпывающий обзор равновесий со сложным флюидом $H_2O - CO_2$.

Кинетика кристалла

Рассмотрим кинетику перекристаллизации и диффузии в приложении к отдельным кристаллам. Экспериментальные данные по этому вопросу весьма немногочисленны, но в качественных наблюдениях над природными минеральными ассоциациями нет недостатка. Особенно это касается семейства полевых шпатов, члены которого обнаруживают четкие оптические и рентгеновские эффекты, связанные с градиентами химической концентрации, обусловленными диффузией (или ее отсутствием) и перекристаллизацией.

Тенденция плагиоклазов образовывать зональные кристаллы хорошо известна, как и явление несмесимости у щелочных полевых шпатов. Явления несмесимости в плагиоклазовом ряду гораздо менее очевидны, но представляют интересный объект для будущих исследований.

Кинетические свойства плагиоклазового и щелочно-полевошпатового рядов резко противоположны. В плагиоклазах зональность обычно представляет собой хорошо различимую концентрическую структуру, отражающую внешнюю морфологию кристалла. Содержание анортита в отдельных зонах может быть постоянным или обнаруживает небольшие постепенные изменения. Нормально среднее содержание анортита от центра кристалла к его периферии падает. Нормальная зональность с постепенным понижением содержания анортита легко объясняется с помощью рис. 2.17, если считать, что порода кристаллизовалась из остывающего расплава. В этих условиях ранее образовавшиеся богатые анортитом кристаллы обрастают затем слоями с последовательно понижающимся содержанием анортита — продуктом обед-

ненного анортитом расплава. В статических условиях, т. е. когда кристаллы не подвергаются дроблению, гомогенизация не может происходить вследствие высокой энергии активации, необходимой для диффузии Si^{4+} и Al^{3+}, которая должна сопровождаться обменом Na^+ и Ca^{2+}. В статических условиях, таким образом, равновесная кристаллизация в этой системе, по-видимому, никогда не происходит.

Обратное явление, или тенденция к обогащению анортитом наружных зон, также легко объяснимо в изменяющихся условиях. Например, содержание анортита в расплаве может увеличиться за счет растворения магмой основных включений, и этот избыток анортита осаждается в виде зоны вокруг ранее образовавшихся кристаллов.

Упомянутая выше зависимость процесса диффузии в плагиоклазе от одновременного обмена Si^{4+} и Al^{3+}, сопровождающегося обменом Na^+ и Ca^{2+}, была обнаружена Голдсмитом [252]. Такие движения сопровождаются разрывом связей Si—O и Al—O. Энергия одинарной связи Si—O составляет примерно 90 ккал/моль [615], и естественно предположить, что энергия активации для диффузии тетраэдрически координированных ионов Si^{4+} и Al^{3+} может быть в несколько раз больше. Мы должны ожидать также, что энтропия активации этого процесса, включающего сравнительно сложные движения, имеет значительную величину.

В щелочных полевых шпатах мы сталкиваемся с совершенно иной ситуацией. Хорошо известно, что пертиты, двухфазовые продукты распада высокотемпературных гомогенных полевых шпатов, легко образующиеся в геологической обстановке, до сих пор не были получены в лабораторных условиях. Структуры пертитового типа известны также во множестве других минеральных систем. Очевидно, что в щелочных полевых шпатах кинетический барьер для диффузии должен быть значительно ниже, чем в плагиоклазах. Этот факт, конечно, легко объясняется тем обстоятельством, что в процессе диффузии требуется обмен лишь Na^+ и K^+, и энергия активации составляет, как мы увидим, величину всего порядка 40 ккал/моль.

Сиппел [728] количественно исследовал диффузию Na^+ в анальциме, содалите, нефелине, ортоклазе, альбите, акмите и в вулканическом стекле (обсидиане). Измеряемым веществом был радиоактивный изотоп Na^{24}. В табл. 3.1 приведены результаты исследований Сиппела в виде измеренных

Таблица 3.1

Коэффициенты диффузии [728]

Вещество	Температура, °С	D, см²/с
Обсидиан	357	$4{,}9\cdot10^{-10}$
	458	$6{,}2\cdot10^{-9}$
Анальцим	357	$1{,}31\cdot10^{-9}$
Содалит	580	$8{,}7\cdot10^{-11}$
	617	$2{,}5\cdot10^{-10}$
	675	$1{,}0\cdot10^{-9}$
Нефелин	576	$3{,}8\cdot10^{-11}$
	617	$4{,}5\cdot10^{-11}$
	700	$2{,}7\cdot10^{-10}$
	800	$1{,}4\cdot10^{-9}$
Микроклин	850	$2\cdot10^{-10}$
Ортоклаз	850	$5\cdot10^{-11}$
Альбит	850	$8{,}0\cdot10^{-11}$
	940	$2{,}8\cdot10^{-10}$
Акмит	940	$< 10^{-11}$

при различных температурах коэффициентов диффузии.

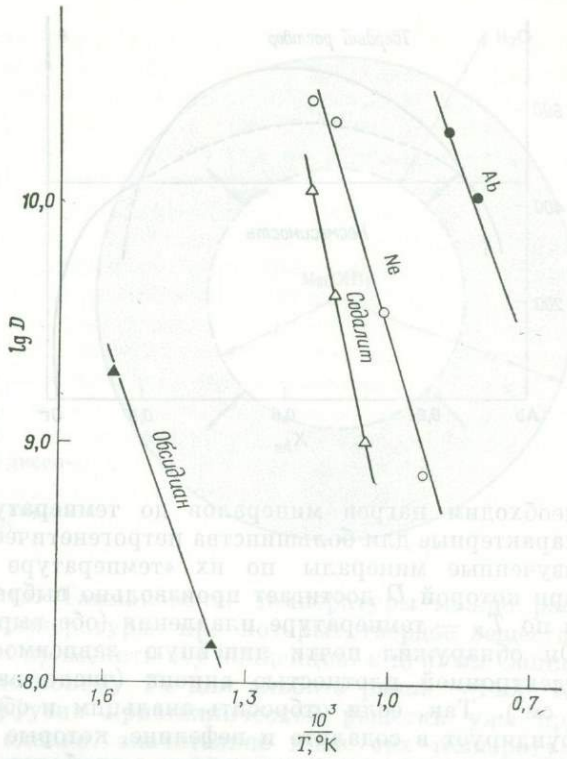


РИС. 3.2. Зависимость логарифма коэффициента диффузии от $1/T$ (данные из табл. 3.1).

Коэффициент диффузии можно представить следующим соотношением:

$$\lg D = \lg D_0 - \frac{\Delta E^{\ddagger}}{2{,}303RT}. \qquad (3.15)$$

Если это выражение сравнить с уравнениями (1.80) и (1.72), видно, что D_0 является частотным коэффициентом, а $\Delta E^{\ddagger}$ — энергией активации. Очевидно, что $\lg D_0$ в зависимости от температуры будет изменяться медленно по сравнению с последним членом уравнения (3.15). Однако в Na-K-твердых растворах, подобных рассматриваемым здесь, $\lg D_0$ должен зависеть от отношения Na/(Na + K), кроме незначительных изменений состава.

Данные табл. 3.1 нанесены на диаграмму (рис. 3.2). Эта диаграмма показывает, что там, где имеется достаточное количество точек, $\lg D$ является линейной функцией $1/T$, что представляет собой простейшую интерпретацию уравнения (3.15). Энергия активации и частотный коэффициент D_0 могут быть считаны непосредственно с этой диаграммы. Например, для минерала содалита Сиппел получил

$$\lg D = \lg 6{,}6 - \frac{42\,500}{2{,}303RT}. \qquad (3.16)$$

Для альбита имеются лишь две точки, и соответствующее уравнение

$$\lg D = \lg (2{,}09 \cdot 10^{-3}) - \frac{38100}{2{,}303RT}. \qquad (3.17)$$

Для высокотемпературной диффузии в альбите Бейли [26] получил близкие величины.

Табл. 3.1 также показывает, что для того, чтобы в лабораторном масштабе времени получить заметную диффузию сквозь кристаллическую решетку,

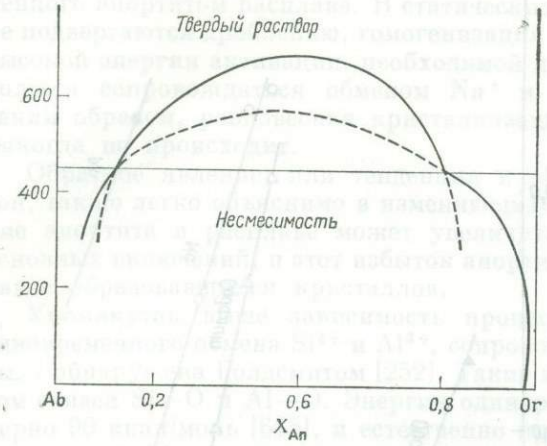


РИС. 3.3. Гипотетическая диаграмма равновесия щелочных полевых шпатов [461]; см. также рис. 9.9 (гл. 9).

необходим нагрев минералов до температур, значительно превышающих характерные для большинства петрогенетических процессов. Сиппел сравнил изученные минералы по их «температуре диффузии» T_D — температуре, при которой D достигает произвольно выбранного значения $2{,}5 \cdot 10^{-10}$ см^2/с, и по T_F — температуре плавления (обе выражаются в абсолютной шкале). Он обнаружил почти линейную зависимость между T_D/T_F и валентно-электронной плотностью аниона (число валентных электронов аниона в 1 см^3). Так, если отбросить анальцим и обсидиан, наиболее легко Na диффундирует в содалите и нефелине, которые имеют самые низкие валентно-электронные плотности анионов, а наиболее трудно — в акмитовом пироксене, имеющем самую высокую плотность; полевые шпаты занимают промежуточное положение. Параметр T_D аналогичен «таммановской температуре», с которой мы познакомимся позднее.

Чтобы понять диффузионные процессы, мы прежде всего должны знать эталонные состояния равновесия. К сожалению, именно кинетические свойства затрудняют их выяснение. На рис. 3.3 приведена одна из диаграмм равновесия, предложенных для щелочных полевых шпатов. Считается, что эта диаграмма, предложенная Лавесом и Голдсмитом [461], приближается к действительным соотношениям равновесия, достижимым только за периоды времени, которые слишком велики по сравнению с масштабами времени лабораторных экспериментов. Каждая точка на кривой сольвуса представляет также определенную степень упорядоченности Al и Si с наименьшей степенью порядка при максимальной температуре.

Факт существования несмесимости свидетельствует о том, что кинетические свойства этих полевых шпатов должны сильно зависеть от состава. Об этом говорит уравнение (1.83), которое показывает, что, если коэффициенты активности, зависящие от состава, достигают определенных отрицательных значений, возникает диффузия против градиента концентрации. Влияние состава должно быть наиболее заметным при пониженных температурах. Так, коэффициенты диффузии, выведенные для температур 800—900° С (табл. 3.1), по-видимому, мало применимы для изучения несмесимости или образования пертитов в щелочных полевых шпатах.

Подвижность кристаллической решетки вещества можно грубо оценить, используя упоминавшиеся уже «таммановские температуры» [827]. Таммановская температура T_T в °К связана с температурой плавления T_F в °К следующим образом:

$$\frac{T_T}{T_F} = \alpha,$$

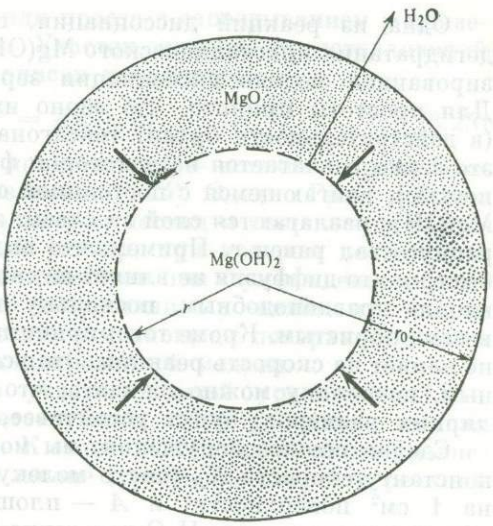


РИС. 3.4. Идеализированная модель диссоциации брусита.
Эта модель может быть использована для вывода простого уравнения диссоциации (см. текст).

где $\alpha \sim 0{,}5$ для многих веществ. Таммановские температуры можно рассматривать как минимальные температуры, при которых твердое вещество может вступать в реакции. Если применить эту концепцию к данным Сиппела, мы придем к выводу, что поскольку T_F для альбита равна $\sim$1400 °K, следует ожидать заметной диффузии кристаллической решетки уже при температуре 700 °K, которая, однако, значительно ниже тех температур, при которых наблюдалась существенная диффузия. Тем не менее точки плавления минералов являются хорошим показателем их отношения к некоторым процессам, зависящим от диффузии кристаллической решетки. Примером такого процесса может служить отношение к деформирующим стрессам, оцениваемое на основе геологических наблюдений. Для иллюстрации расположим некоторые распространенные минералы в соответствии с уменьшением их температур плавления:

форстерит > кварц > энстатит > анортит > диопсид > фаялит > ортоклаз > альбит > NaCl.

Минералы, расположенные в этом ряду выше ортоклаза (за исключением кварца), преобладают в породах основного состава, обычно сопротивляющихся пластической деформации и реагирующих на стресс дроблением, тогда как для щелочных полевых шпатов это менее характерно. Что же касается NaCl, то она легко деформируется даже в приповерхностных соляных куполах. Это поведение, впрочем, сильно осложняется такими факторами, как размер зерна и стойкость по отношению к просачивающимся растворам. Так, сплошные слои кварцитов могут быть очень компетентными, но мелкие зерна кварца в полосчатых гнейсах обычно перекристаллизовываются быстрее полевого шпата в одинаковой обстановке. Точно так же некоторые вещества, такие, как кальцит (T_F = 1310 °C), имеющие высокие температуры плавления, часто обнаруживают признаки деформации перекристаллизационного типа как в условиях глубинного метаморфизма, так и в лабораторных условиях [292]. Эти вопросы более детально обсуждаются в гл. 8.

Кинетика диссоциации

Среди гетерогенных реакций только диссоциация поддается простому исследованию в части ее механизма. Мы начнем с построения сравнительно идеализированной модели, выведем соответствующие уравнения, а затем сравним эту систему с результатами экспериментов.

Одна из реакций диссоциации, привлекшая пристальное внимание,— дегидратация кристаллического $Mg(OH)_2$— минерала брусита. Наша идеализированная модель диссоциации зерна брусита изображена на рис. 3.4. Для простоты принято, что зерно имеет сферическую форму и изотропно (в действительности брусит гексагонален) с начальным радиусом r_0. Пусть это зерно разлагается на некотором фронте (показанном пунктирной окружностью), двигающемся с постоянной скоростью, по мере того как молекулы $Mg(OH)_2$ разлагаются слой за слоем; за истекшее от начала реакции время t радиус стал равен r. Примем, что выделяющаяся вода удаляется настолько быстро, что диффузия не влияет на скорость реакции. Это допущение кажется вполне правдоподобным, поскольку образующийся слой MgO должен быть весьма пористым. Кроме того, принимается, что образование зародышей MgO не влияет на скорость реакции. Это условие также представляется реалистичным, поскольку можно ожидать, что кристаллы MgO, даже почти молекулярных размеров, будут устойчивее, чем $Mg(OH)_2$.

Сделав все эти допущения, мы можем определить следующие величины: константу скорости K_A (число молекул брусита, реагирующих в течение 1 с на 1 $см^2$ поверхности) и A — площадь фронта реакции. Следовательно, общий поток молекул H_2O для зерна будет

$$J = K_A A \text{ молекул/с}, \tag{3.18}$$

а дифференциальная скорость потери веса

$$-\frac{dq}{dt} = J \frac{18/(6{,}02 \cdot 10^{23})}{\frac{4}{3}\pi r_0^3 \delta_B}, \tag{3.19}$$

где $6{,}02 \cdot 10^{23}$— число Авогадро, а δ_B — плотность брусита. Подставляя уравнение (3.18), имеем

$$-\frac{dq}{dt} = \frac{K_A A 1{,}245 \cdot 10^{-23}}{\frac{4}{3}\pi r_0^3}. \tag{3.20}$$

Если принять, что каждая «молекула» брусита имеет толщину T_M, а c_s— число молекул на единицу поверхности, мы получим уравнение постоянной скорости сокращения радиуса:

$$\text{const} = \frac{dr}{dt} = \frac{-K_A T_M}{c_s}, \tag{3.21}$$

интегрируя которое, получаем

$$r - r_0 = \frac{-K_A T_M}{c_s} t, \tag{3.22}$$

где t — истекшее время. При подстановке уравнения (3.22) в уравнение (3.20) имеем

$$-\frac{dq}{dt} = \frac{3{,}74 K_A \cdot 10^{-23}}{r_0^3}\left(-\frac{K_A T_M}{c_s} t + r_0\right)^2. \tag{3.23}$$

После интегрирования получаем дифференциальную потерю веса за истекшее время:

$$q = -\frac{3{,}74 \cdot 10^{-23} K_A}{r_0^2}\left(\frac{B}{3} t^3 + B r_0 t^2 + r_0^3 t\right), \tag{3.24}$$

где $B = -K_A T_M / c_s$.

Эта система была детально исследована Греггом и Разуком [287], которые показали, что на кривых разложения могут быть выделены три участка: 1) начальный, или индукционный, период, в котором скорость разложения нарастает, 2) главный период распада, в течение которого скорость понижается, и 3) финальный период, когда состав зерна асимптотически приближается к чистому MgO. Начальный период может быть связан с образова-

нием зародышей (по Греггу и Разуку) или просто с запаздыванием в приведении системы к нужной температуре. Участок кривой, представляющий главный период распада, может быть описан уравнением

$$1 - (1 - \alpha)^{1/3} = Kt + b, \tag{3.25}$$

где α — разложенная часть, K и b — константы, t — истекшее время. Это уравнение имеет ту же форму, что и уравнение (3.24). Однако Грегг и Разук не обнаружили простой связи между размером частиц и скоростями разложения. Скорее они нашли оптимальный размер, при котором достигается максимальная скорость. В том диапазоне размеров, где с уменьшением величины частицы скорость возрастает, это возрастание, по-видимому, скорее пропорционально углам обломков брусита, чем площади поверхности всего зерна, как в рассмотренной выше идеализированной модели.

Для финального асимптотического участка кривой уравнение (3.25), очевидно, неприменимо, так как соответствующая этому уравнению кривая должна пересекать горизонтальные оси. К этому участку применимо уравнение, основанное на мономолекулярном законе (уравнение скорости реакций первого порядка):

$$\ln (1 - \alpha) = K_1 t + \text{const}. \tag{3.26}$$

Дальнейшее обсуждение теории диссоциации не входит в задачу этой книги. Этот вопрос был подробно исследован рядом авторов. Особенно рекомендуется книга под редакцией Гарнера [244].

Кроме того, разложение и гидратация брусита обсуждались Файфом и др. [234]. Эти авторы описали также лабораторные исследования скоростей разложения некоторых других водных минералов.

Кинетика сложных гетерогенных реакций

Рассмотрим кинетику некоторых реакций большей степени сложности, чем простая диссоциация. Для этих реакций нельзя предложить детального механизма, но в некоторых случаях удается установить порядок реакции.

Наиболее детальное количественное исследование петрологически важных систем было выполнено Гринвудом [280], который в лаборатории изучил следующие три сопряженные реакции:

$$\underset{\text{тальк}}{7Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2} \rightarrow \underset{\text{антофиллит}}{3Mg_7Si_8O_{22}(OH)_2} + \underset{\text{кварц}}{4SiO_2} + \underset{\text{газ}}{4H_2O}, \tag{3.f}$$

$$\underset{\text{антофиллит}}{Mg_7Si_8O_{22}(OH)_2} \rightarrow \underset{\text{энстатит}}{7MgSiO_3} + \underset{\text{кварц}}{SiO_2} + \underset{\text{газ}}{H_2O}, \tag{3.g}$$

$$\underset{\text{тальк}}{Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2} \rightarrow \underset{\text{энстатит}}{3MgSiO_3} + \underset{\text{кварц}}{SiO_2} + \underset{\text{газ}}{H_2O}. \tag{3.h}$$

Экспериментальное исследование скорости было выполнено при давлении 1000 бар и температурах 830, 815 и 805 °С. В этих условиях все три реакции протекают в прямом направлении с заметными, но различными скоростями, и система находится в поле устойчивости энстатита и кварца. Реакции эти можно также записать в объемах участвующих фаз:

$$k \text{ тальк} \rightarrow l \text{ антофиллит} + m \text{ кварц} + H_2O, \tag{3.f'}$$

$$n \text{ антофиллит} \rightarrow o \text{ энстатит} + p \text{ кварц} + H_2O, \tag{3.g'}$$

$$q \text{ тальк} \rightarrow r \text{ энстатит} + s \text{ кварц} + H_2O. \tag{3.h'}$$

В этих реакциях латинскими буквами обозначены объемные стехиометрические коэффициенты, так что если $k = n = q = 1$, то $l = 0{,}882$, $m = 0{,}096$, $o = 0{,}806$, $p = 0{,}0826$, $r = 0{,}711$ и $s = 0{,}168$.

Попробуем теперь ввести допущение (подтвержденное затем при сравнении с результатами эксперимента) о том, что все эти реакции — первого порядка. Определим объемы минералов, расходуемых за время t в трех реакциях:

$X_{(f)}$ — объем талька, расходуемого в реакции (3.f); $X_{(h)}$ — объем талька, расходуемого в реакции (3.h); $Y_{(f)}$ — объем антофиллита, образованного в ходе реакции (3.f); $Y_{(g)}$ — объем антофиллита, расходуемого в реакции (3.g); $Z_{(f)}$ — объем кварца, образованного в ходе реакции (3.f); $Z_{(g)}$ — объем кварца, образованного в ходе реакции (3.g); $Z_{(h)}$ — объем кварца, образованного в ходе реакции (3.h); A — общий объем антофиллита, присутствующего ко времени t; T — общий объем талька, присутствующего ко времени t; Q — общий объем кварца, присутствующего ко времени t; E — общий объем энстатита, присутствующего ко времени t.

Итак, мы имеем

$$A = Y_{(f)} - Y_{(g)}$$

и

$$T = (T^0 - X_{(h)} - X_{(f)}),$$

где T^0 — начальный объем талька, который мы приняли равным единице; отсюда

$$T = (1 - X_{(h)} - X_{(f)}).$$

Следовательно,

$$-\frac{dT}{dt} = \frac{dX_{(h)}}{dt} + \frac{dX_{(f)}}{dt}.$$

Поскольку мы приняли, что реакции (3.f) и (3.h) первого порядка, имеем

$$\frac{dX_{(f)}}{dt} = K_{(f)}\,T \tag{3.27}$$

и

$$\frac{dX_{(h)}}{dt} = K_{(h)}T, \tag{3.28}$$

где $K_{(f)}$ и $K_{(h)}$ — удельные константы скорости. Определим также количество

$$\varkappa = K_{(f)} + K_{(h)},$$

откуда, сложив уравнения (3.27) и (3.28), получим уравнение

$$-\frac{dT}{dt} = \varkappa T, \tag{3.29}$$

проинтегрировав которое получим

$$T = C_1 e^{-\varkappa t},$$

где C_1 — константа интегрирования.

При $t = 0$ $T = T^0 = 1$, так что $C_1 = 1$ и

$$T = e^{-\varkappa t}. \tag{3.30}$$

Для образования антофиллита имеем

$$Y_{(f)} = \frac{l}{k} X_{(f)}, \tag{3.31}$$

так что

$$\frac{dY_{(f)}}{dt} = \frac{l}{k} = \frac{dX_{(f)}}{dt}. \tag{3.32}$$

Комбинируя уравнения (3.27), (3.30) и (3.32), получаем уравнение

$$\frac{dY_{(f)}}{dt} = \frac{l}{k} K_{(f)} e^{-\varkappa t}, \tag{3.33}$$

которое при интегрировании дает

$$Y_{(f)} = -\frac{l}{k} \frac{K_{(f)}}{\varkappa} e^{-\varkappa t} + C_2, \tag{3.34}$$

где C_2 — константа интегрирования.
При $t = 0$ $Y_{(f)} = 0$, так что

$$Y_{(f)} = \frac{l}{k} \frac{K_{(f)}}{\varkappa} (1 - e^{-\varkappa t}). \tag{3.35}$$

Скорость разложения антофиллита по реакции (3.g) определяется соотношением

$$\frac{dY_{(g)}}{dt} = K_{(g)} (Y_{(f)} - Y_{(g)}) = K_{(g)} \left[\frac{l}{k} \frac{K_{(f)}}{\varkappa} (1 - e^{-\varkappa t}) - Y_{(g)} \right], \tag{3.36}$$

в котором использовано уравнение (3.35).

Уравнение (3.36) может быть переписано в виде

$$\frac{dY_{(g)}}{dt} + K_{(g)} Y_{(g)} = \frac{l}{k} \frac{K_{(g)} K_{(f)}}{\varkappa} (1 - e^{-\varkappa t}), \tag{3.37}$$

которое в общем виде имеет форму

$$\frac{dY}{dX} + PY = R,$$

где P может быть функцией X или константой, но не функцией Y. Это уравнение имеет коэффициент интегрирования $e^{\int P dX}$, так что решение принимает вид

$$e^{\int P\,dX} Y = \int e^{\int P\,dX} R\,dx + C_3,$$

где C_3 — константа интегрирования. Отсюда решение уравнения (3.37) будет

$$Y_{(g)} = C_3 e^{-K_{(g)} t} + \frac{l}{k} \frac{K_{(f)}}{\varkappa} - \frac{l}{k} \frac{K_{(f)} K_{(g)}}{\varkappa} \frac{e^{-\varkappa t}}{(K_{(g)} - \varkappa)}. \tag{3.38}$$

Поскольку при $t = 0$ $Y_{(g)} = 0$, выражение (3.38) сокращается до вида

$$Y_{(g)} = \frac{l}{k} \frac{K_{(f)}}{\varkappa (K_{(g)} - \varkappa)} [\varkappa e^{-K_{(g)} t} + (K_{(g)} - \varkappa) - K_{(g)} e^{-\varkappa t}]. \tag{3.39}$$

Общее количество антофиллита в любой момент времени

$$A = Y_{(f)} = Y_{(g)}.$$

Таким образом, из уравнений (3.35) и (3.39) имеем

$$A = \frac{l}{k} \frac{K_{(f)}}{(K_{(g)} - \varkappa)} (e^{-\varkappa t} - e^{-K_{(g)} t}). \tag{3.40}$$

Количество кварца, образованного во всех трех реакциях, будет

$$Q = Z_{(f)} + Z_{(g)} + Z_{(h)} = \frac{m}{l} Y_{(f)} + \frac{p}{h} Y_{(g)} + \frac{s}{q} X_{(h)}. \tag{3.41}$$

Если теперь подставить уравнение (3.30) в (3.28), то после интегрирования получаем

$$Y_{(h)} = \frac{K_{(h)}}{\varkappa} (1 - e^{-\varkappa t}). \tag{3.42}$$

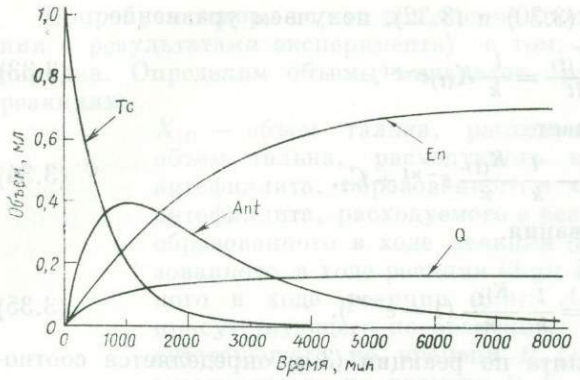


РИС. 3.5. Объемы талька, антофиллита, энстатита и кварца в зависимости от времени при 830°С и 1000 бар, вычисленные по измеренным константам скорости.

Печатается с разрешения Оксфордского университета. Интересно, что, хотя стабильной ассоциацией является энстатит + кварц, наиболее обильной фазой в интервале 1000—1500 мин является антофиллит [280].

Теперь в уравнение (3.41) можно подставить выражения для $Y_{(f)}$, $Y_{(g)}$ и $X_{(h)}$, что дает

$$Q = \frac{1}{\varkappa}\left\{(1-e^{-\varkappa t})\left[\frac{s}{q}K_{(h)}+\frac{m}{k}K_{(f)}+\frac{lp}{kn}\frac{K_{(f)}K_{(g)}}{(K_{(g)}-\varkappa)}\right]-\right.$$
$$\left.-\frac{lp}{kn}\frac{K_{(f)}\varkappa}{(K_{(g)}-\varkappa)}(1-e^{-K_{(g)}t})\right\}. \qquad (3.43)$$

Количество энстатита в любой момент времени можно получить из соотношения

$$E = \frac{r}{s}Z_{(h)}+\frac{o}{n}Y_{(g)}. \qquad (3.44)$$

Подстановка значений $Z_{(h)}$ и $Y_{(g)}$ дает

$$E = \frac{1}{\varkappa}\left\{\left[\frac{r}{q}K_{(h)}+\frac{ol}{nk}\frac{K_{(f)}K_{(g)}}{(K_{(g)}-\varkappa)}\right](1-e^{-\varkappa t})-\left[\frac{ol}{nk}\frac{K_{(f)}\varkappa}{(K_{(g)}-\varkappa)}\right](1-e^{-K_{(g)}t})\right\}. \qquad (3.45)$$

Удельные константы скорости $K_{(f)}$, $K_{(g)}$, $K_{(h)}$ и $\varkappa$ можно получить дифференцированием выражений для T, A, Q и E по t и оценкой углов наклона при $t = 0$. Эти исходные наклоны можно получить по кривым, согласующимся с экспериментальными данными по объемам минералов в зависимости от времени.

На рис. 3.5 показаны теоретические кривые, определенные по выведенным соотношениям и по измеренным исходным углам наклона при 830 °С и 1000 бар. На этих кривых видно, что объем антофиллита имеет максимум, в котором он превышает объем энстатита, хотя энстатит и кварц являются стабильными фазами. Это обстоятельство имеет важное значение при экспериментальном изучении химии силикатов и некоторых быстро образующихся природных минеральных ассоциаций.

Кинетика деформации пород

Одно из наиболее далеко идущих применений кинетическая теория находит в изучении деформации пород. Диапазон явлений — от отдельных кристаллов до планет. Действительно, кинетика как явление тесно связана с основным масштабом времени планетарных процессов, создающих дифференцированные коры и континенты. Например, временной масштаб коровых процессов на такой горячей планете, как Венера, должен резко отличаться от временно́го масштаба соответствующих процессов на более холодных планетах, таких, как Земля, что должно оказывать большое влияние на распределение корового материала на обеих планетах, а также на расстояние

и масштаб времени установления равновесия. Это направление исследований эффективно также и для оценки теорий спрединга океанического дна.

Важно иметь в виду, что здесь мы рассматриваем главным образом деформацию перекристаллизации, являющуюся, по существу, химическим процессом, а не катакластическую деформацию, имеющую чисто физическую сущность. Это — важное различие, поскольку в ходе большинства лабораторных экспериментов мы имеем дело в основном с последним типом деформации. Энергетика деформации перекристаллизации тесно связана с энергетикой диффузии кристаллической решетки, поскольку тепловая диффузия направлена вдоль градиента химического потенциала, создаваемого стрессовым полем. В любом случае требуется разрыв связей и преодоление энергетических барьеров диффузии.

Мы видели ранее, что коэффициент диффузии связан с константой удельной скорости отношением $D = \lambda^2\varkappa$, где λ — расстояние между последовательными равновесными положениями диффундирующей частицы. Рассмотрим два слоя атомов, один из которых движется относительно другого. Обозначим межатомное расстояние в этом слое, перпендикулярное направлению движения, как λ_2, параллельное направлению движения — λ_3 и перпендикулярное плоскости сдвига — λ_1. Определим вязкость материала (в пуазах) как

$$\eta = \frac{f\lambda_1}{\Delta v}, \tag{3.46}$$

где f — дифференциальное сдвигающее усилие, а Δv — разница в скоростях двух слоев. Вообще η представляет собой неявную функцию температуры, общего гидростатического давления и дифференциального стресса f. Однако в одном очень важном случае, а именно при ньютоновском потоке, η зависит только от температуры и давления.

Мы уже установили, что влияние стресса заключается в деформации энергетических барьеров, так что степень диффузии в одном направлении становится больше, чем в другом [1]. Атомы, таким образом, не «толкаются» стрессом, но двигаются исключительно за счет своей тепловой энергии точно так же, как и при диффузии в гидростатических условиях. В терминах потенциальной энергии деформация равняется произведению трех факторов: 1) $\lambda_2\lambda_3$— площади единицы потока, на который действует f, 2) f — дифференциального стресса и 3) $\frac{1}{2}\lambda$ — расстояния до вершины энергетического барьера. Следовательно, одна сторона энергетического барьера снижается за счет величины $\frac{1}{2}f\lambda_2\lambda_3\lambda$, а другая сторона повышается за счет той же величины. Теперь с помощью способа, сходного с примененным при выводе уравнения (1.81), для чисто диффузионного потока можно показать, что

$$\Delta v = \lambda K\left[\exp\left(\frac{\frac{1}{2}f\lambda_2\lambda_3\lambda}{kT}\right) - \exp\left(-\frac{\frac{1}{2}f\lambda^2\lambda_3\lambda}{kT}\right)\right], \tag{3.47}$$

или

$$\Delta v = 2\lambda K \operatorname{sh}\left(\frac{f\lambda_2\lambda_3\lambda}{2kT}\right), \tag{3.48}$$

где K — удельная константа скорости для диффузии в гидростатических условиях. Во многих случаях четыре величины (λ_1, λ_2, λ_3 и λ) известны, но плохо определены и представляют собой некоторые средние значения межатомных расстояний по разным направлениям. Однако для последних, полученных нами соотношений во многих случаях достаточно знать эти

[1] Это представление о потоке и механизме диффузии свойственно теории абсолютных скоростей реакции [250].

величины даже с двух- или трехкратной ошибкой, так что для некоторых целей мы с полным основанием можем игнорировать разницу между ними. Следовательно, на будущее мы принимаем, что

$$\lambda_1 = \lambda_2 = \lambda_3 = \lambda.$$

Если разделить уравнение (3.48) на λ_1, получим выражение для оценки величины напряжения сдвига:

$$\dot{\gamma} = \frac{\Delta v}{\lambda_1} = \frac{2K\lambda}{\lambda_1} \operatorname{sh}\left(\frac{f\lambda_2\lambda_3\lambda}{2kT}\right). \tag{3.49}$$

Сдвиговое напряжение можно оценить независимо, исходя из геометрии и размеров данного типа деформации.

Если уравнение (3.48) подставить в соотношение (3.46), получим выражение для вязкости

$$\eta = \frac{\lambda_1 f}{2\lambda K \operatorname{sh}(fV/2kT)}, \tag{3.50}$$

где $V = \lambda_2\lambda_3\lambda$ — приближенный объем единицы потока.

Уравнение (3.50) — весьма общее выражение для вязкости в терминах модели абсолютной скорости реакции. Мы можем сильно упростить это выражение, введя некоторые условия. Если, например, стрессовый сдвиг f мал, то

$$fV \ll 2kT.$$

В этих условиях уравнение (3.50) сокращается до выражения

$$\eta = \frac{\lambda_1 kT}{\lambda V K}, \tag{3.51}$$

определяющего ньютоновский тип потока, при котором вязкость не зависит от величины стресса и скорости нарастания напряжения.

Условие $fV \ll 2kT$, по-видимому, осуществляется в некоторых петрологических системах, и уравнение (3.51) подтверждается экспериментально, в особенности для многих силикатных расплавов (гл. 12). Кроме того, как это ни удивительно, аналогичные уравнения применимы к некоторым материалам, например к поликристаллическому корундовому огнеупору достаточно тонкого размола [223].

Если мы хотим выразить удельную константу скорости через энтальпию и энтропию активации, можно записать

$$K = \frac{kT}{h} \exp\left(\frac{-\Delta H^{\ddagger}}{kT}\right) \exp\left(\frac{\Delta S^{\ddagger}}{k}\right), \tag{3.52}$$

где h — постоянная Планка. Энтальпийный член отражает влияние гидростатического давления. В простейших условиях он принимает вид линейного члена $P\Delta V^{\ddagger}$, где $\Delta V^{\ddagger}$ — объемный эффект активации. Поскольку следует ожидать, что $\Delta V^{\ddagger}$ — величина положительная, вязкость с давлением должна возрастать. В результате при увеличении глубины, в мантии Земли, влияние давления и температуры на вязкость должно быть противоположным. Кроме того, поскольку скорость возрастания температуры с глубиной, как полагают, падает, в то время как давление возрастает почти линейно, на какой-то глубине в пределах верхней мантии следует ожидать минимума вязкости. Предположительно этот минимум совпадает с наблюдаемой зоной низких сейсмических скоростей, расположенной на глубине нескольких сот километров.

Уравнение (3.49) можно использовать для оценки амплитуды деформации ζ как функции времени, если известны соотношения, определяющие γ, ζ и f.

Одним из наиболее интересных приложений этой теории является исследование послеледникового поднятия Канады и Фенноскандии. В этом случае

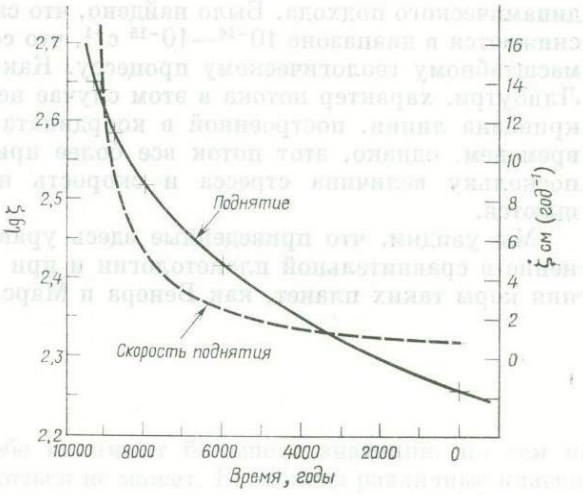


РИС. 3.6. Амплитуда и скорость послеледникового поднятия Фенноскандии в зависимости от времени [565].

ζ — остаточное поднятие центрального региона в различное время в прошлом. Опорные точки даны Постом и Григгсом [627] по Мак-Коннеллу [504] и по оригинальным данным Саурамо [695]. Современное остаточное поднятие центрального региона оценивается в 180 м. Размеры крестиков соответствуют оценке интервала неопределенности. Кривые вычислены на основе скорости реакций (см. текст).

величина ζ относится к «остаточному поднятию», или в действительности к поднятию, которое еще может произойти в будущем. Вслед за Постом и Григгсом [627] положим

$$\dot{\gamma} = K_1 \dot{\zeta} \tag{3.53}$$

и

$$f = K_2 \zeta, \tag{3.54}$$

где K_1 и K_2 — константы, зависящие от геометрии поднятия. Тогда уравнение будет иметь вид [575]

$$\dot{\zeta} = C_0' \operatorname{sh} A' \zeta, \tag{3.55}$$

где

$$C_0' = \frac{2\lambda K}{\lambda_1 K_1}, \qquad A' = \frac{V K_2}{2kT}. \tag{3.56}$$

Интегрирование уравнения (3.55) дает

$$\lg \operatorname{th} A\zeta + C = C_0 t, \tag{3.57}$$

что и представляет собой искомое соотношение между остаточным поднятием и временем. В этом выражении C — константа интегрирования, зависящая от нынешнего остаточного поднятия. Другие константы связаны с константами уравнения (3.56) следующим образом:

$$C_0 = \frac{A' C_0'}{2{,}303}, \qquad A = \frac{A'}{2}. \tag{3.58}$$

Если величину нынешнего остаточного поднятия удастся каким-либо образом определить, то очевидно, что константы A и C_0 могут быть получены по геологическим данным, позволяющим судить об изменении ζ со временем. К счастью, имеются точные данные в виде поднятых и датированных морских пляжей.

На рис. 3.6 приведена кривая остаточного поднятия (подобранная методом наименьших квадратов) для центрального района Фенноскандии, где ζ дана в метрах, а время (от прошлого к настоящему) — в годах. Показана также соответствующая скорость поднятия в см/год, определенная из уравнения (3.55). Такое же хорошее соответствие получено по более скудным данным для Ллибутри.

В этом примере подсчитано, что вязкость области земной мантии, в которой происходит течение материала, попадает в интервал 10^{22}—10^{23} П, что близко к величине, впервые полученной Хаскеллом [319] с помощью гидро-

динамического подхода. Было найдено, что скорость нарастания напряжения снижается в диапазоне 10^{-16}—10^{-15} $с^{-1}$, что соответствует типичному крупномасштабному геологическому процессу. Как впервые было обнаружено для Ллибутри, характер потока в этом случае не ньютоновский, как показывает кривизна линии, построенной в координатах $\lg \zeta$ — время на рис. 3.6. Со временем, однако, этот поток все более приобретает черты ньютоновского, поскольку величина стресса и скорость нарастания напряжения уменьшаются.

Мы увидим, что приведенные здесь уравнения находят широкое применение в сравнительной планетологии и при объяснении особенностей строения коры таких планет, как Венера и Марс.

4. КЛАССИФИКАЦИЯ ГОРНЫХ ПОРОД

Химическая классификация

Классификации сами по себе не имеют большого значения, но тем не менее петрология без них обходиться не может. Возможны различные классификации, так что и обсуждать их можно различным образом. Некоторые классификации, основанные на таких характеристиках, как цвет, полезны преимущественно при полевой работе и здесь не приводятся. Небольшой интерес представляет также классификация, основанная на структуре горных пород и определяющая, например, такие понятия, как «диабаз». В этой книге рассматриваются главным образом химические и минералогические классификации, которые способствуют обобщению обширной и разнообразной информации, важной для понимания происхождения горных пород.

Все химические и минералогические классификации горных пород должны иметь генетический характер, иначе они будут плохо содействовать пониманию происхождения горных пород. Из двух важнейших общих типов классификаций — химических и минералогических первые наиболее широко используются при изучении магматических пород и пород магматического облика, тогда как применение минералогических классификаций в основном ограничено метаморфическими породами. Характеристика магматических пород посредством нормативного минерального состава, рассмотренная ниже, не является минералогической и лишь просто отображает химический состав не в элементах или окислах, а в виде формульных единиц минералов.

Мы воздержимся здесь от обзора многочисленных химических классификаций, предлагавшихся в течение последнего столетия. Такой обзор можно найти в работе Иохансена [384]. Кроме того, Барт [33] дал хорошую сводку наиболее широко используемых классификационных схем.

В большинстве полезных классификаций химические анализы, всегда представляемые в весовых процентах окислов, прежде всего даются в молекулярных количествах компонентов путем деления содержания компонента в вес.% на его молекулярный вес. Молекулярные количества затем используют для получения различных параметров, например молекулярных долей $Na_2O/(Na_2O + K_2O)$ или $MgO/(MgO + FeO)$, как это делается в системе Озанна [609]. В других классификациях, например в предложенной впервые Кроссом и др. [139], молекулярные количества окислов комбинируются таким образом, чтобы дать нормативные минералы. Однако конечный результат в этой системе выражается опять-таки в вес.% содержаний этих нормативных минералов. Эту процедуру несколько видоизменил Ниггли [586], который выражал химический анализ в процентах эквивалентных молекулярных единиц. Поскольку такая система наиболее широко используется в настоящее время, в этой главе приводится пример пересчета по Ниггли. Однако вначале необходимо детально рассмотреть вариации химического состава горных пород, наблюдающиеся в природе.

Средний химический состав магматических

Компоненты	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
SiO_2	73,86	74,57	71,08	72,31	72,08	73,66	69,15	70,15	66,88	66,27	66,15	63,58	51,86	54,20
TiO_2	0,20	0.17	0,40	0,42	0,37	0,22	0,56	0,42	0,57	0,66	0,62	0,64	1,50	1,31
Al_2O_3	13,75	12,58	11,26	10,88	13,86	13,45	14,63	14,41	15,66	15,39	15,56	16,67	16,40	17,17
Fe_2O_3	0,78	1,30	4,28	2,92	0,86	1,25	1,22	1,68	1,33	2,14	1,36	2,24	2,73	3,48
FeO	1,13	1,02	2,19	2,42	1,67	0,75	2,27	1,55	2,59	2,23	3,42	3,00	6,97	5,49
MnO	0,05	0,05	0,11	0,14	0,06	0,03	0,06	0,06	0,07	0,07	0,08	0,11	0,18	0,15
MgO	0,26	0,11	0,25	0,16	0,52	0,32	0,99	0,63	1,57	1,57	1,94	2,12	6,12	4,36
CaO	0,72	0,61	0,84	0,68	1,33	1,13	2,45	2,15	3,56	3,68	4,65	5,53	8,40	7,92
Na_2O	3,51	4,13	4,92	5,17	3,08	2,99	3,35	3,65	3,84	4,13	3,90	3,98	3,36	3,67
K_2O	5,13	4,73	4,21	4,42	5,46	5,35	4,58	4,50	3,07	3,01	1,42	1,40	1,33	1,11
H_2O^+	0,47	0,66	0,39	0,45	0,53	0,78	0,54	0,68	0,65	0,68	0,69	0,56	0,80	0,86
P_2O_5	0,14	0,07	0,07	0,03	0,18	0,07	0,20	0,12	0,21	0,17	0,21	0,17	0,35	0,28
Число анализов	48	21	53	39	72	22	121	58	137	115	58	50	50	49

1 — щелочной гранит; *2* — щелочной риолит; *3* — субщелочной гранит; *4* — субщелочной риолит; *9* — гранодиорит; *10* — риодацит; *11* — тоналит; *12* — дацит; *13* — диорит; *14* — андезит; *15* — габбро; сиенит; *20* — известково-щелочной трахит; *21* — монцонит; *22* — латит; *23* — нефелиновый сиенит; *24* — фолит; *30* — нефелиновый тефрит.

В табл. 4.1 приведены средние составы магматических пород и пород магматического облика, заимствованные из работы Нокколдса [590]. Многие из этих пород, особенно эффузивные лавы, несомненно имеют магматическое происхождение, но для значительного числа примеров плутонических пород уверенные доказательства происхождения из расплава можно получить лишь в результате кропотливых полевых и лабораторных исследований, которые обычно проводятся в ограниченном объеме. Однако, поскольку в данном случае обсуждаются лишь химические характеристики, вопросы происхождения имеют второстепенное значение. В первой части табл. 4.1 (колонки 1—16) представлены обычные типы пород. Эти породы, колеблющиеся по составу от гранитов до габброидов, образуют серию, которую обычно называют известково-щелочной и связывают с фракционной кристаллизацией базальтовой или габбровой магмы в коровых условиях. Во второй половине таблицы (колонки 17—30) приведены составы большей части пород, недосыщенных кремнеземом. Их положение в схеме дифференциации установлено значительно хуже, а распространены они значительно меньше, чем это можно предполагать, исходя из этой таблицы. Во всей таблице в нечетных колонках приведены плутонические породы, а в смежных с ними четных колонках — их вулканические аналоги.

На рис. 4.1 приведены (в вес.%) отношения содержаний SiO_2 с остальными окислами для пород известково-щелочной серии. Ниже специально рассматриваются вариационные диаграммы некоторых конкретных серий магматических пород; рис. 4.1 предназначен графически проиллюстрировать изменения химизма в наиболее распространенных типах магматических пород.

Выше уже отмечалось, что в классификационных схемах горных пород важную роль играют некоторые отношения и доли компонентов. Примером такого параметра может служить соотношение Fe_2O_3/FeO. Как ни странно, этому параметру в прошлом придавали мало значения, хотя в действительности его роль в интерпретации многих типов пород — магматических, метаморфических и осадочных — трудно переоценить. Это положение иллюстрируется рис. 4.2, на котором показаны вариации отношения Fe_2O_3/FeO

Таблица 4.1

пород различных типов [590]

15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
48,36	50,83	61,86	61,95	59,41	58,31	55,36	54,02	55,38	56,90	50,38	52,95	46,88	47,34	45,97	44,82
1,32	2,03	0,58	0,73	0,83	0,66	1,12	1,18	0,66	0,59	2,49	1,43	2,81	2,53	2,34	2,65
16,84	14,07	16,91	18,03	17,12	18,05	16,58	17,22	21,03	20,17	19,97	19,14	17,07	16,59	16,64	15,42
2,55	2,88	2,32	2,33	2,19	2,54	2,57	3,83	2,42	2,26	2,77	3,25	3,62	4,50	2,94	4,28
7,92	9,00	2,63	1,51	2,83	2,02	4,58	3,98	2,00	1,85	3,96	2,86	5,94	5,72	8,27	6,61
0,18	0,18	0,11	0,13	0,08	0,14	0,13	0,12	0,19	0,19	0,13	0,20	0,16	0,20	0,26	0,16
8,06	6,34	0,96	0,63	2,02	2,07	3,68	3,87	0,57	0,58	2,15	2,02	4,85	5,04	5,73	7,27
11,07	10,42	2,54	1,89	4,06	4,25	6,76	6,76	1,98	1,88	6,01	5,33	9,49	8,65	10,45	10,32
2,26	2,23	5,46	6,55	3,92	3,85	3,51	3,32	8,84	8,72	6,35	6,55	5,09	5,33	5,06	5,30
0,56	0,82	5,91	5,53	6,53	7,38	4,68	4,43	5,34	5,42	3,97	4,37	2,64	2,63	1,37	1,26
0,64	0,91	0,53	0,54	0,63	0,53	0,90	0,78	0,96	0,96	1,27	1,12	0,97	0,87	0,66	1,56
0,24	0,23	0,19	0,18	0,38	0,20	0,44	0,49	0,19	0,17	0,45	0,37	0,48	0,60	0,31	0,35
								0,17							
									0,23		0,09				
									0,13		0,34				
160	137	25	15	18	24	46	42	80	47	7	16	15	27	6	8

5 — известково-щелочной гранит; *6* — известково-щелочной риолит; *7* — адамеллит; *8* — делленит; *16* — толеитовый базальт; *17* — щелочной сиенит; *18* — щелочной трахит; *19* — известково-щелочной нолит; *25* — нефелиновый монцонит; *26* — нефелиновый латит: *27* — эссексит; *28* — орданшит; *29* — тера-

в зависимости от содержания SiO_2 в той же серии пород, что и на рис. 4.1. На этой диаграмме видно, что эффузивы обычно более окислены, чем их плутонические аналоги, хотя в базитовом конце серии такие различия в степени окисления становятся незначительными. В дальнейшем мы еще вернемся к отмеченному отношению.

Таблица 4.2

Классификация магматических пород [590]

Минеральные градации по SiO_2, %	Щелочно-полевошпатовые типы	Градации по соотношению полевых шпатов, 100 Or/(Or + Pl), %			
		> 60	40—60	40—10	< 10
Кварца > 10	Щелочной гранит (щелочной риолит), субщелочной гранит (субщелочной риолит)	Известково-щелочной гранит (известково-щелочной риолит)	Адамеллит (делленит)	Гранодиорит (риодацит)	Тоналит (дацит)
Кварца или фельдшпатоидов < 10	Щелочной сиенит (щелочной трахит), субщелочной сиенит (субщелочной трахит)	Известково-щелочной сиенит (известково-щелочной трахит)	Монцонит (латит)	Мангерит (дорейт)	Диорит (андезит), габбро (базальт)
Фельдшпатоидов > 10	Нефелиновый сиенит (фонолит)		Нефелиновый монцонит (нефелиновый латит)	Эссексит (нефелиновый орданшит), гленмуирит (анальцимовый орданшит)	Тералит (нефелиновый тефрит), тешенит (анальцимовый тефрит)

Or — ортоклаз или любой калиевый полевой шпат; Pl — плагиоклаз.

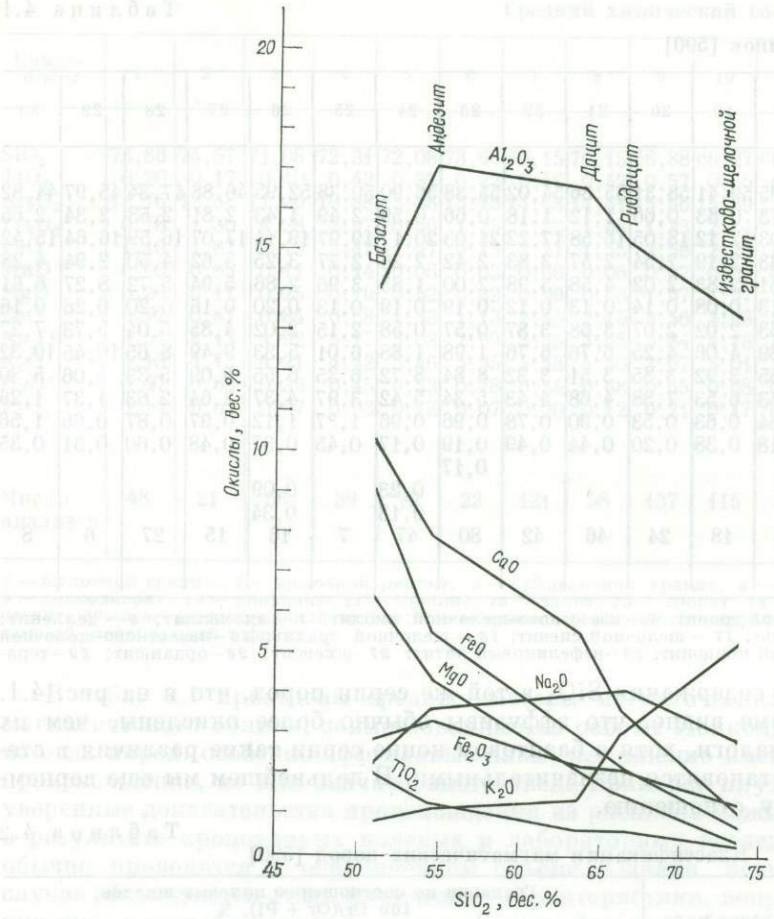


РИС. 4.1. Вариационная диаграмма магматических пород известково-щелочной серии.

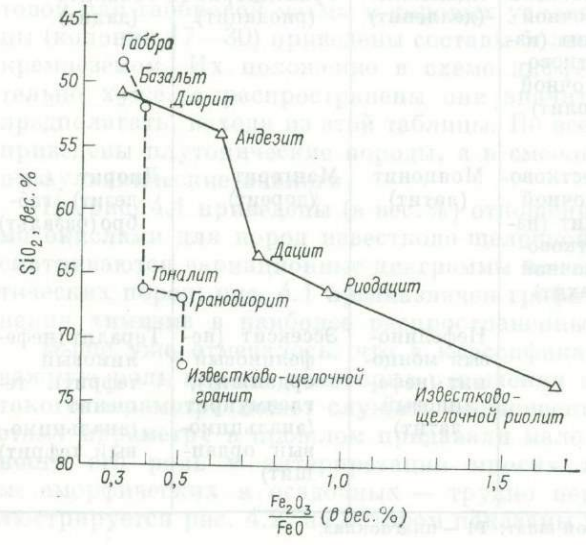


РИС. 4.2. Зависимость величины отношения окисленности железа от содержания кремнезема в известково-щелочной серии.

В табл. 4.2 приведена упрощенная систематизация типов пород, средние составы которых даны в табл. 4.1. Эта схема выведена из сходной схемы Нокколдса [590] путем исключения некоторых типов пород, например перидотитов, которые в коровых условиях, вероятно, не имеют соответствующих расплавов. Мы не приводим данных о количественно-минеральном (модальном) составе пород, которые можно найти в таких руководствах по описательной петрографии, как книги Иохансена [384] или Вильямса и др. [837]. Ниже, однако, при обсуждении генезиса магматических пород неоднократно представится возможность описать состав магматических минералов.

Как уже указывалось, химический анализ горной породы можно выразить в содержаниях нормативных минералов по Ниггли. В табл. 4.3 приве-

Таблица 4.3

Пересчет анализа известково-щелочного гранита* на нормативный минеральный состав по методу Ниггли

Компоненты	Вес.%	Мол. кол-во	Ap	Ilm	Or	Ab	An	C	Mt	En	Fer	Q
SiO_2	72,08	1,20			0,348	0,298	0,0390			0,0129	0,0133	0,489
TiO_2	0,37	0,00463		0,00463								
Al_2O_3	13,86	0,136			0,0580	0,0497	0,0195	0,009				
Fe_2O_3	0,86	0,00539							0,00539			
FeO	1,67	0,0233		0,00463					0,00539		0,0133	
MnO	0,06	сл.										
MgO	0,52	0,0129								0,0129		
CaO	1,33	0,0237	0,00423				0,0195					
Na_2O	3,08	0,0497				0,0497						
K_2O	5,46	0,0580			0,0580							
H_2O^+	0,53	0,0294										
P_2O_5	0,18	0,00127	0,00127									
Эквивалентные молекулярные единицы			0,0068	0,0093	0,580	0,497	0,098	0,018	0,0162	0,0258	0,0266	0,489
Содержание нормативных минералов, %			0,384	0,523	33,1	28,1	5,5	1,02	0,915	1,46	1,50	27,6

* Соответствует ан. 5 из табл. 4.1.

дены результаты пересчета на нормы Ниггли анализа известково-щелочного гранита (табл. 4.1, колонка 5). В соответствии с правилами этого пересчета формульная (эквивалентная молекулярная) единица выражается в долях от общего числа атомов в формуле минерала, приходящихся на 1 катион. При этом получаются следующие нормативные минералы:

Апатит $\frac{1}{5{,}33}\,Ca_{3,33}P_2O_8$

Ильменит $\frac{1}{2}\,FeTiO_3$

Ортоклаз $\frac{1}{10}\,K_2Al_2Si_6O_{16}$

Альбит $\frac{1}{10}\,Na_2Al_2Si_6O_4$

Анортит $\frac{1}{5}\,CaAl_2Si_2O_8$

Корунд $\frac{1}{2}\,Al_2O_3$

Магнетит $\frac{1}{3}Fe_3O_4$

Энстатит $\frac{1}{2}MgSiO_3$

Ферросилит $\frac{1}{2}FeSiO_3$

Кварц SiO_2

В табл. 4.3 мы видим, например, что 0,058 моль K_2O плюс 0,0580 моль Al_2O_3 плюс 0,348 моль SiO_2 комбинируются с образованием 0,0580 моль $K_2Al_2Si_6O_{16}$, т. е. 0,580 моль нормативного минерала. Это очень простой пример, более сложные случаи для некоторых недосыщенных пород читатель найдет в руководстве Иохансена [384], где приведены детальные таблицы для таких пересчетов. Одно из возникающих при таких пересчетах осложнений — недостаток любых нормативных пересчетов. В тех случаях, когда необходимо одновременно рассчитывать нормативные оливин $\frac{1}{3}(Mg, Fe)_2SiO_4$ и пироксен $\frac{1}{2}(Mg, Fe)SiO_3$, приходится произвольно распределять между ними Fe и Mg пропорционально содержанию минералов в породе.

Классификация минеральных фаций [1]

Концепция фаций впервые была предложена Эсколой [193] как следствие изучения метаморфических пород региона Ориярви в Финляндии. Эта концепция основана на следующей предпосылке:

1) «В любой породе метаморфической формации, в которой достигается химическое равновесие в процессе метаморфизма при постоянных условиях температуры и давления, минеральный состав контролируется только химическим составом».

Впоследствии Эскола [194] предложил следующее определение:

2) «Минеральная фация включает все горные породы, образовавшиеся при условиях температуры и давления столь близких, что при определенном химическом составе возникает один и тот же набор минералов совершенно независимо от способа образования — из магмы, водного раствора или газа, в результате прямой кристаллизации из раствора (первичной кристаллизации) или постепенных изменений ранее существовавших минералов (метаморфической перекристаллизации)».

Позднее Эскола [196] следующим образом уточнил определение метаморфической фации:

3) «Минеральная фация включает породы, сложенные одинаковыми минералами при одинаковом валовом химическом составе, но с изменяющимся по определенным правилам минеральным составом при вариациях валового химизма».

В этой же работе он утверждал следующее:

4) «Принадлежность к некоторой минеральной фации определяется просто тем, что минеральный состав одинаков при одном и том же химическом составе».

Классификации метаморфических пород в соответствии с концепцией фаций уделялось много внимания в петрологической литературе. История развития идей, приведших к фациальной концепции фаций, и внесения в нее различных изменений обсуждалась Тернером [234, 235, 785]. Детальный обзор этих идей не входит в задачу настоящей книги, но ниже мы рассмотрим

[1] Отдельные фации более детально рассмотрены в гл. 10.

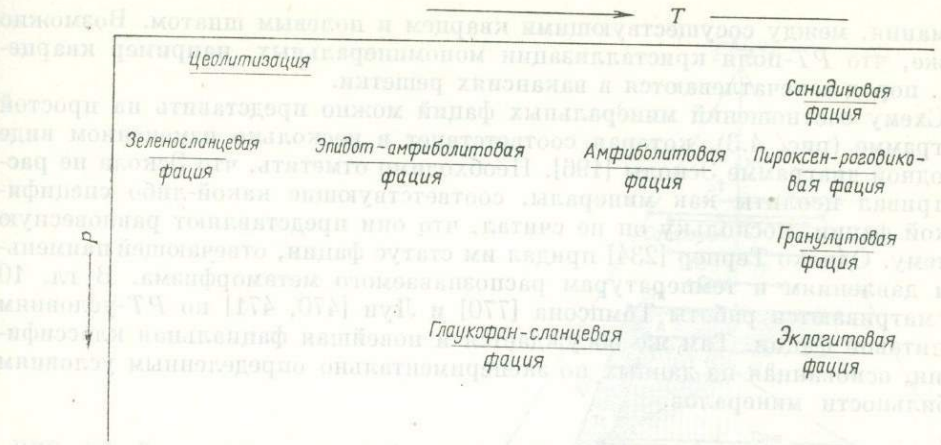


РИС. 4.3. Соотношения минеральных фаций по Эсколе [196].
Из схемы исключены «магматические» фации. Более новую классификацию фаций см. в гл. 10.

отношения концепции фаций с обсуждавшимися выше физико-химическими концепциями.

Ранее уже отмечалось [644, 234], что определения 3) и 4), цитированные выше, не подразумевают требования равновесия. Несомненно, можно представить некоторую воображаемую серию горных пород идентичного валового состава, сложенную минералами фактически одинакового состава. Однако совершенно невероятно, чтобы такая серия появилась в природе при каких-либо иных условиях, кроме термодинамического равновесия. Таким образом, авторам представляется, что все определения минеральной фации, предложенные Эсколой, в действительности подразумевают требование равновесности.

Однако Рамберг [644] указывал на неадекватность этих исходных определений. Они оставляют возможность описания большого числа фаций, поскольку в качестве фации можно выделять любую точку в поле PT, так как в каждой такой точке идентичные валовые составы будут давать идентичные минеральные составы, уникальные, по крайней мере в принципе, для данной точки. Для устранения этого осложнения Рамберг предложил следующее определение:

5) «Породы, образовавшиеся или перекристаллизовавшиеся в определенном PT-поле, ограниченном кривыми стабильности некоторых критических минералов определенного состава, принадлежат к одной минеральной фации».

Это определение находится в согласии с первоначальной концепцией Эсколы в смысле немногочисленности фаций и вместе с тем признает, что в породах идентичного валового состава в некоторых пределах могут сосуществовать минералы различного состава; несмотря на это, такие породы следует относить к одной фации.

Рамберг [644] также указал, что в некоторых обычных породах, например кварцитах или гранито-гнейсах, одна и та же минеральная ассоциация будет сохраняться в широком интервале PT-условий. Важно, однако, уяснить, что́ мы понимаем под определением «один и тот же» минерал. Кварц-полевошпатовая ассоциация, образовавшаяся в условиях гранулитовой фации, может казаться точно такой же, как соответствующая ассоциация, возникшая в условиях амфиболитовой фации. Однако при детальном изучении сосуществующих кварца и полевого шпата мы всегда обнаружим очень тонкие их различия для двух рассматриваемых случаев. Такие различия могут, например, проявляться в распределении некоторых элементов, в частности

германия, между сосуществующими кварцем и полевым шпатом. Возможно также, что PT-поля кристаллизации мономинеральных, например кварцевых, пород запечатлеваются в вакансиях решетки.

Схему соотношений минеральных фаций можно представить на простой диаграмме (рис. 4.3), которая соответствует в несколько измененном виде исходной диаграмме Эсколы [196]. Необходимо отметить, что Эскола не рассматривал цеолиты как минералы, соответствующие какой-либо специфической фации, поскольку он не считал, что они представляют равновесную систему. Однако Тернер [234] придал им статус фации, отвечающей наименьшим давлениям и температурам распознаваемого метаморфизма. В гл. 10 рассматриваются работы Томпсона [770] и Луи [470, 471] по PT-условиям цеолитовой фации. Там же обсуждается и новейшая фациальная классификация, основанная на данных по экспериментально определенным условиям стабильности минералов.

Соотношения между валовым химическим и минеральным составами

Перед тем как приступить к обсуждению стабильности конкретных минеральных ассоциаций как функции давления и температуры, желательно рассмотреть взаимоотношения составов минеральных фаз друг с другом и с валовым химическим составом породы. Если принять определение фации по Рамбергу [644] (пункт 5 выше), то прежде, чем отнести породу уверенно к той или иной фации, необходимо критически рассмотреть не только валовой состав, но также составы отдельных минералов, поскольку они могут непрерывным образом отражать изменения PT-условий. Вот, например, одна из неясностей в отношении валового состава. Серия образцов, сложенных некоторой определенной ассоциацией минералов идентичного состава, но в различных количественных соотношениях (и, следовательно, различного валового состава), должна в равновесных условиях отражать идентичные PT-условия образования. В этом случае мы имеем пример изотермически-изобарического инвариантного условия, и в трехкомпонентной системе рассматриваемая ассоциация должна попадать в трехфазное поле, в шестикомпонентной — в шестифазное и т. д. Если теперь PT-условия начнут непрерывно изменяться, стороны трехфазного треугольника или шестифазного многоугольника будут искажаться. Наконец, один или более минералов становятся неустойчивыми и образуется новая ассоциация.

Этот тип исчезновения минеральной ассоциации, однако, не следует путать с ее исчезновением в результате изменения валового химического состава. Таким образом, в каждом случае следует достоверно устанавливать, что появление новой минеральной ассоциации не было обусловлено каким-либо образом вариациями валового химизма. В особенности это относится к рассеянным и летучим компонентам, которые могли последовательно теряться. В прошлом существовала тенденция приписывать появление или исчезновение минералов смене фаций без должного внимания к эффекту валового химизма. Хорошей иллюстрацией ошибок такого рода может служить использование содержания марганца в гранатах в качестве фациального индикатора, без установления постоянства общего содержания марганца в породах или достаточной ограниченности степеней свободы системы. В обычной породе, в состав которой входит приблизительно двенадцать главных компонентов, анализ эффектов состава особенно труден, в частности в приложении к ассоциациям переменной степени окисления. В прошлом эффекты окисления в значительной мере игнорировались вследствие недостаточного разделения гематита и магнетита и произвольного объединения Fe^{3+} с Fe^{2+} или Al^{3+}.

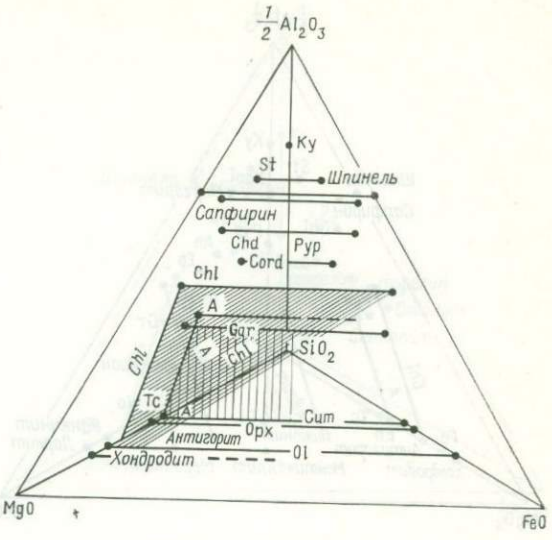


РИС. 4.4. Главные минеральные фазы системы $MgO - Al_2O_3 - SiO_2 - FeO$.

Точки состава хлорита и антофиллита попадают в пределы заштрихованной области.

Пока не предложено удовлетворительного аналитического метода оценки влияния валового состава на минеральные ассоциации. Поэтому преимущественно приходится ограничиваться сильно упрощенными диаграммами AKF и ACF, обычно используемыми в метаморфической петрологии. Такие диаграммы подразумевают проекцию из многокомпонентного пространства на трехкомпонентный плоскостной треугольник. Авторы также вынуждены прибегнуть к сходному приему с той лишь разницей, что используется не треугольник, а тетраэдр, и это сообщает диаграммам большую строгость и общность.

На рис. 4.4—4.8 показаны четырехкомпонентные системы, отображающие почти все петрографически значимые метаморфические минералы [1]. Рис. 4.5—4.7 получены из рис. 4.4 посредством последовательной замены FeO на CaO $^1/_2Na_2O$ и $^1/_2K_2O$. Поскольку в данном случае генетические соотношения не рассматриваются, все обычные минералы и хорошо выраженные серии твердых растворов нанесены на диаграммах совместно безотносительно к их фациальной принадлежности, определяемой экспериментально или по петрографическим наблюдениям. Однако большинство минералов, нанесенных на диаграммы, представляют собой просто характеризуемые метаморфические и высокотемпературные фазы, явно отличающиеся от таких сравнительно неопределенных низкотемпературных минералов, как, например, глинистые. В состав многих приведенных на диаграммах минералов входят дополнительные компоненты, которые в данной системе нельзя отразить. В большинстве случаев в них дополнительно присутствует вода, однако в некоторые минералы (например, скаполит) входят также CO_2, Cl и т. д. Следовательно, необходимо иметь в виду повышенную активность этих дополнительных компонентов перед установлением минерального равновесия. Преимущественно в связи с наличием этих неучтенных дополнительных компонентов фигуративные точки ряда минералов на диаграммах совпадают. Например, на рис. 4.5 в одну точку попадают Ca-скаполит и эпидот, лавсонит и анортит.

Фазы субсистемы $MgO—Al_2O_3—SiO_2$ занимают левую грань тетраэдра на рис. 4.4—4.7. На рис. 4.4, где эта субсистема комбинируется с FeO, можно

[1] Состав минералов и значение обозначающих их символов см. в стандартных минералогических справочниках.

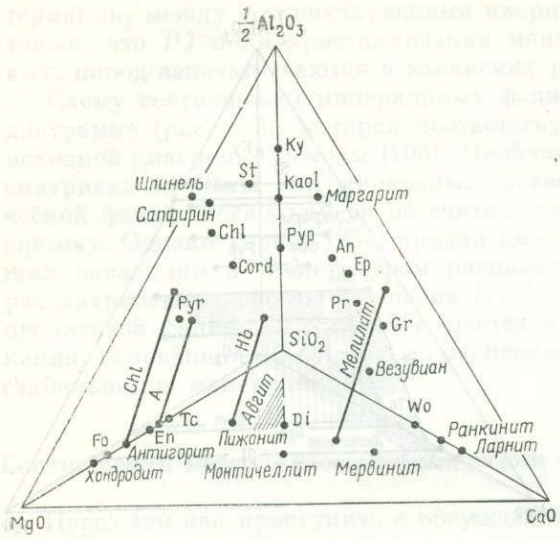


РИС. 4.5. Минеральные фазы системы $MgO—Al_2O_3 — SiO_2 — CaO$.

видеть ряд линейных и плоскостных областей составов, отражающих твердые растворы таких минералов, как амфиболы, пироксены, хлориты и т. д. с различной смесимостью Fe^{2+}, Mg^{2+}, Al^{3+} и Si^{4+}. При наличии всех этих элементов в минерале его состав отображается плоскостями, как это имеет место для хлорита и антофиллита. Пределы смесимости на диаграммах показаны несколько произвольно, поскольку они основываются на литературных данных по ограниченному числу природных проявлений. Так как твердые растворы Mg^{2+} и Fe^{2+} обычно обнаруживают поведение, близкое к идеальному (см. гл. 3), следовало бы ожидать и полного их проявления в рассматриваемой системе. Таким образом, ограничения смесимости, показанные на диаграмме, можно приписать лишь «внешней» (обусловленной внешними факторами) неустойчивости конечных членов. Например, сильно магнезиальный куммингтонит не встречается в природе, тогда как соответствующая антофиллитовая полиморфная модификация довольно обычна. Отсюда следует допущение, что реакции

$$\underset{\text{куммингтонит}}{Mg_7Si_8O_{22}(OH)_2} = \underset{\text{антофиллит}}{Mg_7Si_8O_{22}(OH)_2}, \qquad (4.a)$$

$$\underset{\text{антофиллит}}{Fe_7Si_8O_{22}(OH)_2} = \underset{\text{куммингтонит}}{Fe_7Si_8O_{22}(OH)_2} \qquad (4.b)$$

обе смещены вправо для обычно господствующих PT-условий. Менее ясны такого рода соотношения с участием Al^{3+} и Si^{4+} в паре глиноземистый антофиллит — жедрит, так что, возможно, в этом случае определенную роль играют «внутренние» характеристики твердых растворов.

При замене FeO на CaO (рис. 4.5) взаимная смесимость компонентов в твердых растворах становится гораздо более ограниченной и возникает несколько новых серий, в которых Al^{3+} замещает Mg^{2+} или Si^{4+}. Показанные реальные пределы замещений и в этом случае довольно условны, поскольку они приняты по вариациям состава хорошо известных минеральных видов, хотя не исключено, что максимальное возможное замещение проявляется в более широких пределах. Так, серия роговых обманок в глиноземистом конце ограничена составом чермакита $Ca_2Mg_3Al_4Si_6O_{22}(OH)_2$, тогда как, исходя из теоретических стехиометрических возможностей, крайний глиноземистый член серии мог бы иметь состав $Ca_2Al_5Al_4Si_3O_{22}(OH)_2$. Однако амфиболы такого состава не установлены.

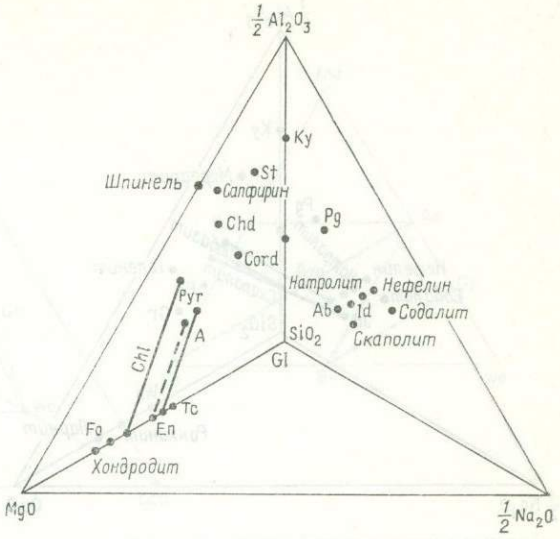


РИС. 4.6. Минеральные фазы системы $MgO - Al_2O_3 - SiO_2 - Na_2O$.

Как известно, замещение $Ca^{2+} \rightleftarrows Mg^2$ лучше проявляется при высоких температурах, когда в таких сериях, как пироксены, пределы смесимости расширяются. Однако эта тенденция на диаграмме рис. 4.5 отражена слабо.

На рис. 4.6 и 4.7 следует прежде всего отметить отсутствие природных соединений в поле $MgO—Na_2O—K_2O—SiO_2$, что сильно упрощает эти диаграммы. Однако к этим тетраэдрам относятся важные полевошпатовые и слюдистые минералы, а также четырехкомпонентный амфибол — глаукофан. Аналогичным образом на рис. 4.8 отсутствуют минералы тройной системы $Na_2O - CaO - SiO_2$, хотя в четверной системе существует несколько серий твердых растворов. Из них на диаграмме показаны только три, хотя среди цеолитов известны также многие другие.

Как уже отмечалось выше, рассматриваемые минеральные ассоциации в зависимости от числа участвующих в них фаз отображаются линиями, треугольниками или тетраэдрами, составляющими часть крупного общего тетраэдра. Построение таких элементов правомочно лишь для диаграмм состава или фаз, отвечающих равновесным условиям. Обычно трудно бывает

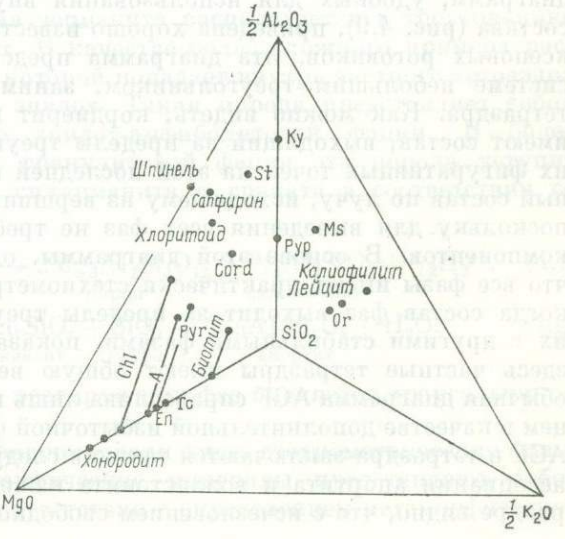


РИС. 4.7. Минеральные фазы системы $MgO - Al_2O_3 - SiO_2 - K_2O$.

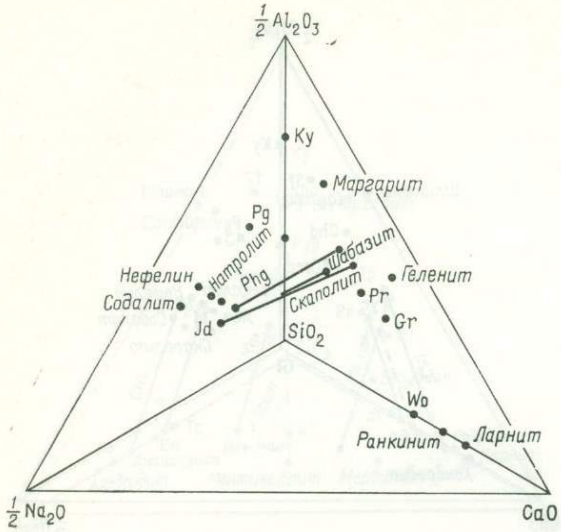


РИС. 4.8. Минеральные фазы системы $CaO - Al_2O_3 - SiO_2 - Na_2O$.

предсказать наиболее стабильную ассоциацию при отсутствии соответствующих детальных экспериментальных и петрографических данных. Однако предварительные предположения такого рода иногда можно сделать на основании несовместимости минералов, выявляющейся на фазовых диаграммах. Так, можно ожидать, например, что ассоциация тальк — энстатит в общем неустойчива по отношению к антофиллиту, поскольку

$$\underset{\text{тальк}}{Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2} + 4\underset{\text{энстатит}}{MgSiO_3} \rightleftharpoons \underset{\text{антофиллит}}{Mg_7Si_8O_{22}(OH)_2}. \qquad (4.c)$$

Другой пример соотношений подобного рода

$$\underset{\text{диопсид}}{2CaMgSi_2O_6} + \underset{\text{тальк}}{Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2} \rightleftharpoons \underset{\text{тремолит}}{Ca_2Mg_5Si_8O_{22}(OH)_2}. \qquad (4.d)$$

В соответствии с данными Гринвуда [280] реакция (4.c) в условиях обычных температур метаморфизма смещается вправо при давлениях менее примерно 10^4 атм.

С целью иллюстрации соотношений тетраэдра и трехкомпонентных диаграмм, удобных для использования внутри главного общего тетраэдра состава (рис. 4.9), приведена хорошо известная диаграмма ACF фации пироксеновых роговиков. Эта диаграмма представлена в четырехкомпонентной системе небольшим треугольником, занимающим верхнюю правую часть тетраэдра. Как можно видеть, кордиерит и гроссуляр в действительности имеют состав, выходящий за пределы треугольника ACF, и для получения их фигуративных точек на этой последней необходимо проецировать истинный состав по лучу, исходящему из вершины SiO_2. Рис. 4.9 вполне строгий, поскольку для выведения всех фаз не требуется никаких дополнительных компонентов. В основе этой диаграммы, однако, лежит допущение о том, что все фазы имеют практически стехиометрический состав. В тех случаях, когда состав фаз выходит за пределы треугольника, линии, соединяющие их с другими стабильными фазами, показаны пунктиром. Все выделенные здесь частные тетраэдры имеют общую вершину SiO_2. Это означает, что обычная диаграмма ACF справедлива лишь применительно к породам с кварцем в качестве дополнительной избыточной фазы. Соотношения треугольника ACF и тэтраэдра заключаются также в следующем. Исходя из треугольника, ассоциация анортита и волластонита кажется запрещенной. Однако в тетраэдре видно, что с исчезновением свободного кварца становится возможной

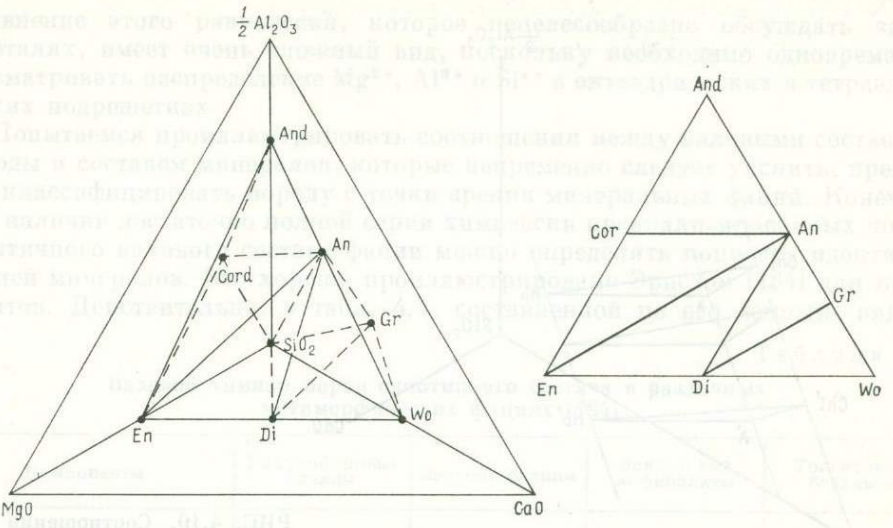


РИС. 4.9. Соотношения способов отображения состава в тройных (треугольных) и четверных (тетраэдрических) диаграммах.

ассоциация анортита, гроссуляра, волластонита и диопсида. Аналогичным образом в отсутствие кварца могут ассоциироваться андалузит и энстатит.

В относительно низкотемпературных условиях или при повышенных давлениях воды становятся устойчивыми некоторые водные минералы, показанные на рис. 4.5. Возможные реакции этих фаз с другими водными или безводными фазами можно легко уяснить при рассмотрении различных элементов (точек, линий, треугольников или частных тетраэдров) общего тетраэдра состава. Рассмотрим, например, мономинеральную породу амфиболитовой фации, состоящую из одного чермакита, состав которого совпадает с глиноземистым концом серии роговых обманок (рис. 4.5). При повышении температуры или уменьшении P_{H_2O} этот амфибол может разлагаться в соответствии с реакцией

$$\underset{\text{чермакит}}{Ca_2Mg_3Al_4Si_6O_{22}(OH)_2} \rightarrow \underset{\text{энстатит}}{MgSiO_3} + \underset{\text{форстерит}}{Mg_2SiO_4} + 2\underset{\text{анортит}}{CaAl_2Si_2O_8} + H_2O. \quad (4.e)$$

На рис. 4.5 видно, что состав чермакита располагается в треугольнике энстатит — форстерит — анортит. В качестве более сложного примера рассмотрим породу, валовой состав которой попадает внутрь частного тетраэдра ставролит — кианит — кварц — эпидот. Такая порода представляет собой маломагнезиальную ассоциацию эпидот-амфиболитовой фации. В более высокотемпературных условиях гранулитовой фации эта порода уступит место ассоциации плагиоклаза, силлиманита и граната в соответствии со следующими реакциями:

$$\underset{\text{ставролит}}{3Mg_2Al_9Si_4O_{24}H} + {}^{11}/_2SiO_2 \rightarrow \underset{\text{пироп}}{2Mg_3Al_2Si_3O_{12}} + {}^{23}/_2\underset{\text{силлиманит}}{Al_2SiO_5} + {}^{3}/_2H_2O, \quad (4.f)$$

$$\underset{\text{эпидот}}{2Ca_2Al_3Si_3O_{12}(OH)} + \underset{\text{кианит}}{Al_2SiO_5} + \underset{\text{кварц}}{SiO_2} \rightarrow 4\underset{\text{анортит}}{CaAl_2Si_2O_8} + H_2O. \quad (4.g)$$

На рис. 4.5 видно, что тетраэдр реагирующих фаз сменяется треугольником новообразованных.

В предыдущем обсуждении фигурировали лишь стехиометрические фазы, однако фактически все метаморфические минералы представляют собой сложные твердые растворы. В соответствии с определением метаморфической

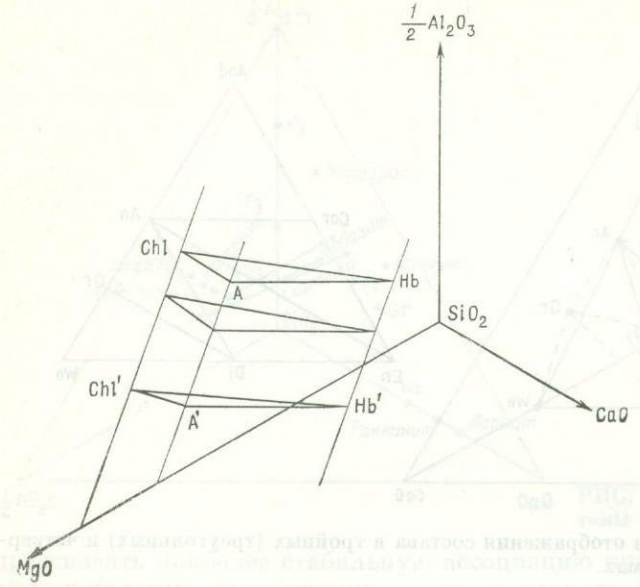


РИС. 4.10. Соотношения составов сосуществующих хлорита Chl, роговой обманки Hb и антофиллита A.

фации по Рамбергу составы сосуществующих минералов дополнительно фиксируют PT-условия в непрерывном их изменении в пределах одной фации. При этом границе фации соответствует некоторый определенный условный состав. В предыдущих разделах было показано, что изменение кривых распределения, или коннод, может очень точно определять изменение условий PT, если только удается отделить эти эффекты от эффектов, связанных с вариациями состава. В тех случаях, когда количество присутствующих фаз допускает изменение числа степеней свободы до одной или двух, состав одного минерала фиксирует температуру кристаллизации. Как уже отмечалось выше, форма частных тетраэдров на рис. 4.9, соответствующих отдельным ассоциациям, слегка изменяется в зависимости от PT-условий. Так, в тетраэдре энстатит — диопсид — кварц — анортит при увеличении температуры возрастает взаимная растворимость пироксенов и соответственно сокращается линия энстатит — диопсид. Однако необходимо быть очень осторожным при интерпретации такого рода соотношений, которые могут быть обусловлены и влиянием изменений валового состава. Примером такого рода ошибок могут служить попытки многих геологов связывать изменение содержания Al в силикатах с PT-условиями. Возвратившись к рис. 4.5, можно видеть, что в трехфазной ассоциации хлорит — антофиллит — роговая обманка в изотермически-изобарических условиях в принципе должны проявляться широкие вариации отношения Al/Mg. На рис. 4.10 эти соотношения схематически отображены серией частных треугольных диаграмм. Хотя абсолютная величина этого отношения в минералах не может отражать PT-условий, точная форма треугольников, видимо, действительно фиксирует эти условия, поскольку в каждом минерале проявляется вполне определенное распределение типа рассмотренного в гл. 2. Соответствующую обменную реакцию в сосуществующих роговой обманке и антофиллите можно записать следующим образом:

$$\underset{\text{роговая обманка}}{Ca_2Mg_5Si_8O_{22}(OH)_2} + \underset{\text{антофиллит}}{Mg_5Al_4Si_6O_{22}(OH)_2} \rightleftharpoons$$

$$\rightleftharpoons \underset{\text{роговая обманка}}{Ca_2Mg_3Al_4Si_6O_{22}(OH)_2} + \underset{\text{антофиллит}}{Mg_7Si_8O_{22}(OH)_2}. \quad (4.h)$$

Уравнение этого равновесия, которое нецелесообразно обсуждать здесь в деталях, имеет очень сложный вид, поскольку необходимо одновременно рассматривать распределение Mg^{2+}, Al^{3+} и Si^{4+} в октаэдрических и тетраэдрических подрешетках.

Попытаемся проиллюстрировать соотношения между валовыми составами породы и составом минералов, которые непременно следует уяснить, прежде чем классифицировать породу с точки зрения минеральных фаций. Конечно, при наличии достаточно полной серии химически проанализированных пород идентичного валового состава фации можно определять попросту идентификацией минералов. Это хорошо проиллюстрировано Эрнстом [184] для метабазитов. Действительно, в табл. 4.4, составленной по его данным, видно,

Таблица 4.4

Валовой химизм пород однотипного состава в различных метаморфических фациях [184]

Компоненты	Глаукофановые сланцы	Зеленые сланцы	Эпидотовые амфиболиты	Толеитовые базальты
SiO_2	47,90	48,36	49,10	50,83
TiO_2	2,11	1,79	1,30	2,03
Al_2O_3	15.05	15,30	15,43	14,07
Fe_2O_3	4,29	5,98	3,58	2,88
FeO	7,06	6,66	7,54	9,06
MnO	0,13 (6) *	0,25 (8)	0,30	0,18
MgO	5,89	6,37	7,06	6,34
CaO	9,50	7,46	9,90	10,42
Na_2O	2,98	3,50	2,67	2,23
K_2O	0,83 (9)	0 59	0,54	0,82
P_2O_5	0,13 (5)	0,27 (7)	0,15	0,23
H_2O^+	3,29	3,42	2,25	0,91
CO_2	1,18 (7)	0,16 (4)	0,00 (3)	—
Число анализов	10	10	10	137

* В скобках указано число анализов, в которых определялся компонент, если он присутствовал не во всех анализах этой группы.

что между средними составами глаукофановых сланцев, зеленых сланцев и эпидотовых амфиболитов нет значительной разницы, за исключением, возможно, степени окисления и содержания CO_2. Фактически Эрнст установил, что вариации состава в отдельных образцах одной группы больше, нежели между группами. Это прекрасно подтверждает реальность метаморфических фаций [1].

[1] Глаукофановые (голубые) сланцы даже при сходстве их валового состава с зелеными сланцами, как в табл. 4.4, отличаются от них наличием минералов, отвечающих очень высокому химическому потенциалу натрия (глаукофан, глаукофан-рибекит, рибекит, эгирин, эгирин-жадеит, натриевый актинолит и др.). Следовательно, отличия голубых сланцев от зеленых не могут объясняться в рамках только *PT*-условий, так как голубые сланцы образуются при воздействии на породы более натриевых растворов. — *Прим. ред.*

5. ХИМИЧЕСКИЕ И ПЕТРОГЕНЕТИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ В КОСМИЧЕСКОМ ПРОСТРАНСТВЕ

Твердые тела в космическом пространстве

По данным астрофизики представляется достаточно достоверным присутствие в межзвездном пространстве многочисленных твердых тел в виде облаков, поглощающих свет звезд. Такое вещество вместе со связанными с ним газами, как полагают, составляет значительную часть общей массы галактик, в которых оно образует темные полосы внутри спиральных рукавов. Подобные облака имеются и в участках активного звездообразования, например в туманности Ориона, где они тесно ассоциируются со светящимися газовыми облаками.

При изучении внеземного твердого вещества петрология соприкоснулась с астрофизикой и обрела общие с этой наукой цели. Как при дистанционных исследованиях, так и при непосредственном изучении метеоритов твердое вещество позволяет получить разнообразную информацию о современном состоянии и истории развития Вселенной. Твердые тела могут возникать лишь в ограниченных пределах физических условий — при низких температурах (по большинству астрофизических стандартов), хотя часто при высоких давлениях. Будучи в состоянии термодинамического равновесия, они находятся в определенных соотношениях не только друг с другом, но и с окружающей дисперсной средой. Это позволяет в принципе интерпретировать физико-химическую среду кристаллизации метеоритных минералов или, используя метод обратных связей, расшифровать минеральную природу удаленных тел по спектру ассоциирующихся с ними газов. Помимо термодинамического существуют также более прямые методы изучения внеземного твердого вещества. Рамки классического метода исследований спектров поглощения звезд, который привел к открытию межзвездной пыли, можно расширить путем включения эффекта поляризации света, который может быть связан с химизмом твердого вещества [161, 744, 140].

Вследствие большой массы, сконцентрированной в твердых телах, они играют важную роль в химическом балансе Вселенной и вовлекаются в непрерывные потоки вещества, возникающие при формировании и гибели звезд и планет. Исходя из принципа униформизма, можно полагать, что современные наблюдения над распределением межзвездной пыли и газовых облаков с преимущественной их концентрацией в областях активного звездообразования имеют отношение к проблеме происхождения Солнечной системы. И обратно, можно ожидать, что выводы об условиях образования нашего Солнца и планет Солнечной системы, соответственно несколько видоизмененные, широко приложимы к современным астрофизическим проблемам.

Проблема происхождения Солнечной системы

К решению этой проблемы в прошлом подходили как с физической, так и с химической точки зрения, которые, конечно, дополняли друг друга. В этой книге затрагиваются преимущественно химические аспекты проблемы, поскольку они наиболее непосредственно относятся к петрологии. История

развития космогонических идей [1], связанная с небесной механикой, и некоторые другие подобные вопросы выходят за рамки настоящей книги, внимание в которой целесообразно сосредоточить лишь на наиболее близких к предмету петрологии аспектах проблемы.

Наиболее широко принятая сейчас модель происхождения Солнечной системы утверждает, что Солнце и планеты конденсировались из облака рассеянного вещества, имевшего, по существу, такой же состав, как Солнце. Истоки небулярных гипотез уходят в прошлое по крайней мере до времени появления концепции Канта и Лапласа, которые, однако, не пытались разрабатывать свои гипотезы в деталях. Затем эта концепция получила развитие в трудах некоторых астрофизиков, из которых наиболее заметный вклад внес Вейзеккер [810], подчеркнувший роль турбулентности в размещении протопланет вокруг Солнца.

С нашей точки зрения весьма интересная гипотеза была выдвинута Альвеном [9], опубликовавшим очень детальную модель условий, приводящих к процессу конденсации. Его идеи, нашедшие новую поддержку в настоящее время, касаются магнитогидродинамических процессов в солнечной туманности. В своей книге и предшествующих статьях [10, 11] этот автор постулирует существование магнитных полей в уже сформировавшемся центральном теле (Солнца или планеты), которые взаимодействовали с ионизированными газами изначально солнечного состава. Альвен не развивает свою концепцию до конца, до конденсации самого Солнца, но пытается интерпретировать образование всех остальных тел Солнечной системы, в том числе астероидов, спутников и колец Сатурна.

В соответствии с его моделью газы туманности удерживались от падения в направлении центрального тела до тех пор, пока они оставались ионизированными. Однако по мере охлаждения из газов формировались облака, последовательность которых соответствовала значениям потенциалов ионизации атомов различных видов; эти облака падали в направлении центрального тела. Например, атомы He и H с наивысшими потенциалами ионизации первыми подвергались рекомбинации, тогда как Fe и Mg с гораздо меньшими потенциалами ионизации рекомбинировали позднее. На следующей стадии, когда кинетическая энергия свободного падения газов достигала величины энергии их ионизации, они вновь ионизировались. Такой процесс предположительно мог приводить к заметной сепарации элементов. Возникшее дифференцированное вещество, падение которого было приостановлено, затем оттеснялось магнитными силами в экваториальную плоскость и давало начало планетам и спутникам. Эти представления понадобятся нам при обсуждении химизма процесса конденсации. Впервые вопрос о химических условиях в солнечной туманности был разработан Эйккеном [199], Латимером [460] и особенно детально Юри [789]. Последний исследователь внес наиболее выдающийся вклад в наше понимание этих процессов. Большинство выводов Юри о гипотетических условиях конденсации сохраняют свое значение и сейчас, хотя и требуют некоторых изменений для того, чтобы учесть равновесия более сложных минеральных соединений. В последнее время, как будет показано, выполнены дальнейшие обширные исследования процессов конденсации в солнечной туманности.

Конденсация из газа солнечного состава

Содержания химических элементов на Солнце известны достаточно хорошо, так что можно делать определенные заключения о последовательности конденсации из охлаждающегося газа солнечного состава. Поскольку,

[1] Краткий обзор главных физических гипотез о происхождении Солнечной системы можно найти в книге Пиккеринга [621].

однако, точные цифры содержаний элементов еще не установлены, вопрос этот нуждается в постоянном уточнении. Рассматриваемая проблема остается достаточно определенной лишь до тех пор, пока состав газа не отклоняется сильно от исходного, а подобные условия для интересующих нас элементов сохраняются лишь в течение начальной стадии конденсации. Вся эта проблема рассматривается здесь в основном по Юри с дополнениями его концепции лишь в деталях. В последнее время Гроссман [294] также попытался проследить процесс конденсации, исходя из изменения условий его протекания.

При подходе к этой проблеме прежде всего необходимо решить, какие молекулярные соединения каждого элемента будут наиболее распространены в газе на конкретных стадиях последовательного процесса конденсации. Это нелегкая задача, так как мы располагаем лишь ограниченным количеством необходимых термохимических данных [1], и всегда существует вероятность того, что в интересующем нас интервале PT-условий имеются более устойчивые молекулы. В табл. 5.1 приведены десятичные логарифмы содержаний

Таблица 5.1

Содержания обычных элементов в Солнечной системе [100]

Элемент	Содержание, млн$^{-1}$	Логарифм содержания	Элемент	Содержание, млн$^{-1}$	Логарифм содержания
H	$2{,}6\cdot10^{10}$	10,415	Cl	1970	3,294
O	$2{,}36\cdot10^{7}$	7,373	Ca	$7{,}36\cdot10^{4}$	4,866
C	$1{,}35\cdot10^{7}$	7,13	F	3630	3,56
N	$2{,}44\cdot10^{6}$	6,388	Ni	$4{,}57\cdot10^{4}$	4,66
Si*	$1{,}0\cdot10^{6}$	6,000	Cr	$1{,}24\cdot10^{4}$	4,093
Mg	[illegible]	6,021	P	$1{,}27\cdot10^{4}$	4,103
S	$5{,}06\cdot10$	5,704	Mn	8800	3,945
Fe	$8{,}9\cdot10^{5}$	5,949	K	3240	3,511
Na	$6{,}32\cdot10^{4}$	4,80	Ti	2300	3,362
Al	$8{,}51\cdot10^{4}$	4,93	Co	2300	3,362

* Условная величина.

в солнечном веществе главных элементов, необходимых при рассмотрении конденсатов, представляющих петрогенетический интерес. Эти данные приложимы преимущественно к внутренним планетам и относительно мелким телам типа метеоритов, поскольку из рассмотрения исключен гелий, играющий важную роль в составе гигантских планет. В табл. 5.2 приведены полученные, исходя из термохимических данных, главные атомарные и молекулярные формы наиболее распространенных элементов, устойчивые в широком интервале PT-условий ниже приблизительно 1000 атм давления водорода и 2300 °К. Очевидно, не все из приведенных веществ будут распространены в указанном интервале условий. В этой же таблице приведены ожидаемые продукты конденсации перечисленных соединений газов. Это не обязательно наиболее стабильные конденсаты, но в основном минералы, которые, судя по их широкому распространению, должны быть наиболее устойчивыми в изменяющихся условиях образования из фазы солнечного газа.

Ионизацию необходимо учитывать только при температурах выше 2000 °К и низком давлении водорода. Условия, благоприятствующие равновесной ионизации, рассматривались Альвеном [9] для газа плотностью 10^5 атомов/см^3 ($P_{H_2O} \simeq 10^{-14}$ атм при 273 °К). Если господствует термическое

[1] Главный источник данных этого рода, приведенных в настоящем разделе,— таблицы JANAF (Joint Army Navy, Air Force), составленные компанией «Дау кемикл». Другие данные получены из источников, ссылки на которые приведены в других разделах книги.

Таблица 5.2

Формы нахождения элементов в газе солнечного состава и их конечные конденсаты

Элемент	Обычные газовые формы в небуле	Конечные конденсаты
H	H_2	H_2O
O	H_2O, CO	Силикаты
C	CO, CH_4, CO_2	Графит, углеводороды, карбонаты
N	NH_3, N_2	Жидкий и твердый NH_3, N_2 в атмосфере планет
Si	SiO, SiH_4, SiS	Mg-Fe-силикаты
Mg	Mg	Mg-Fe-силикаты
S	H_2S, S_2, S, SiS	FeS
Fe	Fe	Металл, силикаты, окислы Fe
Na	Na, NaOH	Силикаты
Al	Al, $(AlO)_2$, Al_2O, AlOH	Силикаты

равновесие, степень ионизации атомов любого данного вида i или X_i определяется уравнением Саха для постоянной равновесной ионизации:

$$K = \frac{X_i n_e}{1 - X_i}, \qquad (5.1)$$

где n_e — электронная плотность, X_i — доля атомов i, K — функция преимущественно температуры, за исключением максимальных давлений. Альвен нашел, что при температурах выше 2000 °K значительное количество атомов Fe и Mg будет ионизировано. Эта точка зрения, однако, далее не развивается, поскольку представляется, что комбинация высоких температур и низких давлений неблагоприятна для конденсации большинства веществ. Как и в случае ионизации, распространенность молекулярных соединений обычно зависит как от общего давления, так и от температуры. Для иллюстрации этого положения рассмотрим вначале систему, состоящую из трех наиболее распространенных элементов табл. 5.1, т. е. систему C — O — H. Поскольку содержание этих элементов на порядок выше, чем металлов Si и Mg, с которыми легко соединяется кислород с образованием высокотемпературных конденсатов, содержание таких металлов в охлажденных газах туманности вряд ли будет уменьшаться [1]. Это создает возможность рассматривать такую систему независимо от ранних высокотемпературных процессов. Кислород в газах должен присутствовать в виде соединений H_2O, OH, CO, CO_2. Гидроксилы не играют существенной роли, за исключением условий низких давлений и высоких температур, как это можно показать на примере следующей реакции:

$$\underset{\text{газ}}{H_2O} \rightleftharpoons \underset{\text{газ}}{{}^1/_2H_2} + \underset{\text{газ}}{OH}. \qquad (5.a)$$

Для 800 °K константа равновесия этой реакции $K_{(a)}$ составляет лишь 10^{-15}, но уже при 2200 °K эта константа возрастает до 10^{-3}. Таким образом, в последнем случае для того, чтобы P_{OH} было примерно равно P_{H_2O}, необходимо, чтобы P_{H_2} равнялось примерно 10^{-6} атм. Аналогичные соотношения сохраняют силу и для атомарного водорода — преобладающего вещества в межзвездных газах. Однако давление водорода, необходимое для конденсации большинства твердых соединений при высоких температурах, видимо, настолько велико, что важную роль сохраняет только H_2. Равновесия ос-

[1] Неясности в величинах содержаний элементов также делают излишней такую поправку.

тавшихся веществ, которые необходимо рассмотреть, следующие:

$$\underset{\text{газ}}{CO} + 3\underset{\text{газ}}{H_2} \rightleftharpoons \underset{\text{газ}}{H_2O} + \underset{\text{газ}}{CH_4}, \tag{5.b}$$

$$\underset{\text{графит}}{C} + 2\underset{\text{газ}}{H_2} \rightleftharpoons \underset{\text{газ}}{CH_4}, \tag{5.c}$$

$$\underset{\text{графит}}{C} + \underset{\text{газ}}{H_2O} \rightleftharpoons \underset{\text{газ}}{CO} + \underset{\text{газ}}{H_2}, \tag{5.d}$$

$$\underset{\text{газ}}{CO_2} + \underset{\text{газ}}{H_2} \rightleftharpoons \underset{\text{газ}}{H_2O} + \underset{\text{газ}}{CO}, \tag{5.e}$$

$$\underset{\text{графит}}{C} + 2\underset{\text{газ}}{H_2O} \rightleftharpoons \underset{\text{газ}}{CO_2} + 2\underset{\text{газ}}{H_2}, \tag{5.f}$$

$$\underset{\text{газ}}{CO_2} + 4\underset{\text{газ}}{H_2} \rightleftharpoons \underset{\text{газ}}{CH_4} + 2\underset{\text{газ}}{H_2O}. \tag{5.g}$$

Совершенно очевидно, что из этих шести реакций лишь реакция (5.e) существенно не зависит от давления.

Для определения наиболее распространенного при той или иной температуре и различных давлениях водорода вещества используем содержания, приведенные в табл. 5.1. При этом выразим их условным набором величин в виде отношения к содержанию Si, т. е. в виде числа атомов по сравнению со средним содержанием Si, принятым равным $1 \cdot 10^6$. Это уменьшит возможную вариантность системы. Давление водорода является моновариантной функцией температуры при фиксированных отношениях P_{CO}/P_{CH_4} и P_{CO_2}/P_{CH_4} и не зависит от P_{CO}/P_{CO_2} [1].

Допустим вначале, что $P_{CO} = P_{CH}$, и найдем

$$(P^0)^2 = K_{(b)}^{-1} \frac{P_{H_2O}}{P^0_{H_2}}, \tag{5.2}$$

где верхний индекс у P_{H_2} означает наложенные условия. Из табл. 5.1 получаем

$$A_{H_2O} = A_O - {}^1/_2 A_C = 10^{7,225}, \tag{5.3}$$

$$A_{H_2} = {}^1/_2 A_H = 10^{10,114}, \tag{5.4}$$

где A означает относительные содержания. Тогда $P_{H_2O} = 10^{-2,89} P^0_{H_2}$, а $P^0_{H_2} = K_{(b)}^{-1/2} 10^{-1,45}$. Если мы рассчитаем $K_{(b)}$ как функцию T, то для 2200 °K получим $P^0_{H_2} = 10^{2,50}$ атм. При более высоких давлениях, чем эта полученная величина, весь кислород входит в H_2O, а весь углерод — в CH_4, что вытекает из анализа последовательности конденсации при высоких температурах. При меньших температурах $\lg P^0_{H_2}$ быстро уменьшается в виде почти линейной функции от T^{-1} (рис. 5.1).

При самых низких температурах начинает играть важную роль CO_2. Из реакции (5.e) получаем соотношение

$$\frac{P_{H_2}}{P_{H_2O}} K_{(e)} = 1, \text{ если } P_{CO_2} = P_{CO}. \tag{5.5}$$

Поскольку $P_{H_2O} = 10^{-3,11} P_{H_2}$, учитывая распределение кислорода между H_2O и CO, можно показать, что уравнение (5.5) соответствует температуре около 400 °K.

Чтобы определить интервал $P_{H_2} - T$, в котором начнется осаждение графита, рассмотрим реакции (5.c), (5.d) и (5.f). По второй из них получаем

$$P_{H_2} = K_{(d)} \frac{P_{H_2O}}{P_{CO}}. \tag{5.6}$$

[1] Принято, что все газы при высоких температурах идеальны. P — парциальное давление газа.

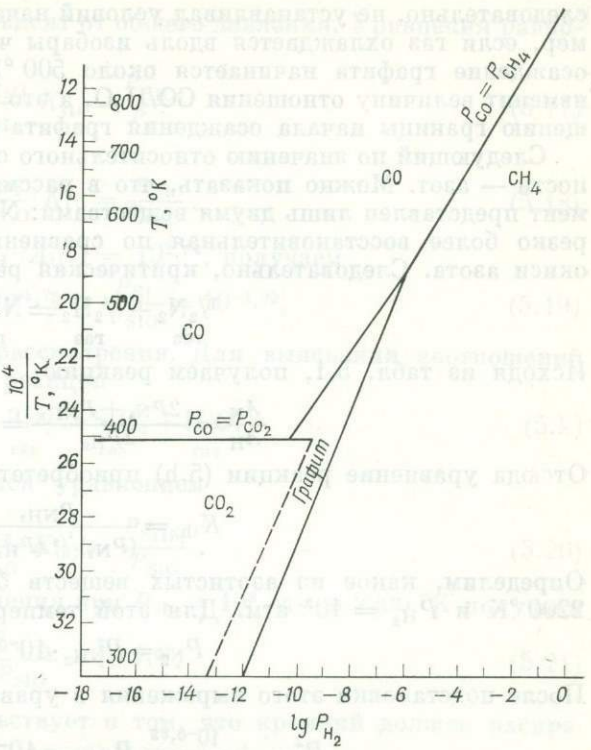


РИС. 5.1. Поля преобладающей устойчивости различных соединений углерода в газе с составом, предполагаемым для солнечной туманности.

Диаграмма отображает стадию начала конденсации главнейших фаз с участием С, О и Н. Эта диаграмма неприложима к высокотемпературной конденсации силикатов в связи с гораздо меньшим содержанием кремнезема по сравнению с углеродом, кислородом и водородом.

Допустим, что в области преобладания среди углеродистых веществ CO весь углерод связан в этом последнем соединении, тогда как кислород представлен также в H_2O. Отсюда вычисляем $P_{H_2O}/P_{CO} = 10^{-0,13}$. Тогда уравнение (5.6) приобретет вид

$$P_{H_2} = K_{(d)}\, 10^{-0,13}. \tag{5.7}$$

Аналогично выражение, соответствующее реакции (5.c), примет вид

$$P_{H_2} = 10^{-2,98} K_{(c)}^{-1}, \tag{5.8}$$

если допустить, что весь углерод в поле преобладания метана связан в CH_4. Эти соотношения графически показаны на рис. 5.1. Однако нижняя левая часть этого рисунка представляет область неопределенности. Подтверждение этому можно видеть при рассмотрении реакции (5.f), для чего запишем уравнение

$$P_{H_2} = K_{(f)} \left(\frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}}\right) \left(\frac{P_{H_2O}}{P_{CO_2}}\right). \tag{5.9}$$

Между относительными содержаниями существуют следующие соотношения

$$A_{H_2O} = A_O - 2A_{CO_2}. \tag{5.10}$$

Следовательно,

$$P_{H_2} = K_{(f)} \left(\frac{A_O - 2A_{CO_2}}{{}^1/_2 A_H}\right) \left(\frac{A_O - 2A_{CO_2}}{A_{CO_2}}\right). \tag{5.11}$$

Отсюда следует, что общее давление зависит от относительного содержания CO_2 или находится в обратной зависимости от H_2O. Кислорода недостаточно, чтобы превратить весь углерод в CO_2. Таким образом, при условии, что вдоль пунктирной линии на рис. 5.1 сохраняется равенство $P_{CO_2} = P_{CH_4}$, мы получаем довольно произвольно фиксируемую границу существования графита. Реакция (5.c) была одной из нескольких, рассмотренных Юри [789], который,

следовательно, не устанавливал условий начала осаждения графита. Например, если газ охлаждается вдоль изобары через поле CO у $\lg P_{H_2} = -7$, осаждение графита начинается около 500 °K. Однако осаждение графита изменит величину отношения CO/H_2O, а это в свою очередь приведет к смещению границы начала осаждения графита в направлении вниз и вправо.

Следующий по значению относительного содержания элемент газа туманности — азот. Можно показать, что в рассматриваемых условиях этот элемент представлен лишь двумя веществами: N_2 и NH_3, поскольку обстановка резко более восстановительная по сравнению с пределом существования окиси азота. Следовательно, критическая реакция имеет вид

$$\underset{\text{газ}}{{}^1/_2N_2} + \underset{\text{газ}}{{}^3/_2H_2} \rightleftharpoons \underset{\text{газ}}{NH_3}. \tag{5.h}$$

Исходя из табл. 5.1, получаем реакцию

$$\frac{A_N}{A_H} = \frac{2P_{N_2} + P_{NH_3}}{2P_{H_2}} = 10^{-4,02}. \tag{5.12}$$

Отсюда уравнение реакции (5.h) приобретет вид

$$K_{(h)} = \frac{P_{NH_3}}{(P_{N_2})^{1/2}\,(P_{H_2})^{3/2}}. \tag{5.13}$$

Определим, какое из азотистых веществ будет наиболее обильным при 2200 °K и $P_{H_2} = 10^3$ атм. Для этой температуры $K_{(h)} = 10^{-4,91}$, так что

$$P_{N_2} = P^2_{NH_3} \cdot 10^{-0,82}. \tag{5.14}$$

После подстановки этого выражения в уравнение (5.12) получаем

$$P^2_{NH_3} + \frac{10^{-0,82}}{2} P_{NH_3} - 10^{-4,84} P^3_{H_2} = 0. \tag{5.15}$$

Решение этого уравнения дает $P_{NH_3} = 10^{-1,05}$ атм и $P_{N_2} = 10^{-1,28}$ атм. Отсюда следует, что при $T = 2200$ °K и $P_{H_2} = 10^3$ атм азот существует преимущественно в состоянии газообразного аммиака. В противоположность этому при 500 °K и $P_{H_2} = 10^{-6}$ атм, т. е. при условиях, попадающих в поле рис. 5.1, наиболее важным азотистым соединением становится N_2, причем $P_{NH_3} = 10^{-4,48} P_{N_2}$.

Рассмотрим теперь поведение Si и Mg, элементов, преобладающих в силикатных конденсатах. Прежде всего необходимо опять-таки решить, какие вещества с участием этих элементов будут преобладать в солнечном газе, для чего, так же как и ранее, можно прибегнуть к относительным содержаниям элементов. Уже было показано, что кислород в рассматриваемой системе связан в H_2O, CO и CO_2. При этом последнее соединение играет значительную роль лишь при низких температурах и давлениях. Определим вначале относительные содержания при 2200 °K и $P_{H_2} = 10^3$ атм. Эти условия составляют верхний предел конденсации силикатов. Исходя из реакции (5.b), находим, что $P_{CH_4} = 10^{3,38} P_{CO}$, так что кислород, связанный в CO, фактически отсутствует. Следовательно,

$$A_O = A_{H_2O}. \tag{5.16}$$

В качестве форм существования кремния в солнечном газе кремний присутствует в атомарной форме и в соединениях (SiO, SiH_4, SiO_2). Относительные содержания SiO_2 и Si по сравнению с SiO можно определить из следующих реакций:

$$\underset{\text{газ}}{SiO} + \underset{\text{газ}}{H_2O} \rightleftharpoons \underset{\text{газ}}{SiO_2} + \underset{\text{газ}}{H_2}, \tag{5.i}$$

$$\underset{\text{газ}}{SiO} + \underset{\text{газ}}{H_2} \rightleftharpoons \underset{\text{газ}}{Si} + \underset{\text{газ}}{H_2O}. \tag{5.j}$$

Эти реакции, по существу, не зависят от общего давления. Уравнения равновесий для них имеют вид

$$\frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}} K_{(1)} = \frac{P_{SiO_2}}{P_{SiO}} \tag{5.17}$$

и

$$\frac{P_{H_2}}{P_{H_2O}} K_{(j)} = \frac{P_{Si}}{P_{SiO}}. \tag{5.18}$$

Поскольку $(P_{H_2}/P_{H_2O}) = ({}^1/_2 A_H / A_O) = 10^{2,74}$, получаем

$$\frac{P_{SiO_2}}{P_{SiO}} = 10^{-4,72} \text{ и } \frac{P_{Si}}{P_{SiO}} = 10^{-3,92}, \tag{5.19}$$

что исключает SiO_2 и Si из рассмотрения. Для выяснения соотношений между SiO и SiH_4 прибегнем к реакции

$$\underset{\text{газ}}{SiO} + 3\underset{\text{газ}}{H_2} \rightleftharpoons \underset{\text{газ}}{SiH_4} + \underset{\text{газ}}{H_2O}, \tag{5.k}$$

равновесие которой определяется уравнением

$$\frac{P_{H_2}^3}{P_{H_2O}} K_{(k)} = \frac{P_{SiH_4}}{P_{SiO}}. \tag{5.20}$$

Вследствие зависимости от давления при $P_{H_2} = 10^3$ атм и 2200 °K получаем

$$\frac{P_{SiH_4}}{P_{SiO}} = 10^{-0,67}. \tag{5.21}$$

Последнее выражение свидетельствует о том, что кремний должен распределяться между SiH_4 и SiO.

Аналогичными выкладками можно показать, что единственной важной формой присутствия магния будет атомарная. Для корректной оценки конденсации Mg и Si из солнечного газа необходимо выйти за рамки концепции Юри, который принимал в качестве конденсатов MgO и SiO_2 и соответственно обсуждал наиболее стабильные соединения системы из этих окислов, т. е. такие минералы, как оливин и пироксен. Такой же подход был и у Вуда [840], который пытался отождествить с обсуждаемыми конденсатами некоторые хондритовые метеориты. Вуд прибег к реакции

$$\underset{\text{газ}}{2Mg} + \underset{\text{газ}}{SiO} + \underset{\text{газ}}{3H_2O} \rightleftharpoons \underset{\text{оливин}}{Mg_2SiO_4} + \underset{\text{газ}}{3H_2}. \tag{5.1}$$

Уравнение равновесия этой реакции можно представить в следующей удобной форме [1]:

$$K_{(1)} = \frac{P_{H_2}^3}{P_{Mg}^2 P_{SiO} P_{H_2O}^3}. \tag{5.22}$$

Приняв во внимание результат уравнения (5.21), получаем [2]

$$A_{Si} \propto P_{SiO} + P_{SiH_4}, \tag{5.23}$$

$$A_{Si} \propto P_{SiO} + K'_{(K)} P_{SiO} = P_{SiO}(1 + K'_{(K)}), \tag{5.24}$$

где

$$K'_{(K)} = K_{(K)} \left(\frac{P_{H_2}^3}{P_{H_2O}} \right). \tag{5.25}$$

[1] Эффекты смесимости по типу твердого раствора в оливине в данном случае не могут играть никакой роли, так как в восстановительных условиях рассматриваемой ситуации все железо будет находиться в металлическом состоянии.

[2] A_{Si} означает здесь относительное содержание общего кремния, а не газообразного атомного Si.

Следовательно, логарифмическая форма уравнения (5.22) приобретет вид

$$\lg P_{H_2} = {}^1/_3 [- \lg K_{(1)} + 6 \lg A_H - 6 \lg 2 - 2 \lg A_{Mg} - $$

$$- 3 \lg A_O - \lg A_{Si} + \lg (1 + K'_K)]. \quad (5.26)$$

Это уравнение можно решить последовательной аппроксимацией или другими способами.

Вуд в своей работе использовал более старые данные по средним содержаниям элементов по сравнению с приведенными в табл. 5.1, и в частности данные Гольдберга и др. [251]. В этих старых данных, основанных непосредственно на содержаниях элементов в современной солнечной атмосфере, отношение Fe/H, в частности, значительно ниже, чем в табл. 5.1, что в меньшей мере справедливо и для Si/H и Mg/H. С использованием старых данных $\lg P_{H_2}$ при температуре 2200 °К в соответствии с уравнением (5.26) составляет 3,48. При таких соотношениях в соответствии с выкладками Вуда в пределах некоторого интервала температур и давлений должен конденсироваться в жидкость Mg_2SiO_4, а у нижней границы этого интервала появляется твердый Mg_2SiO_4.

С точки зрения наиболее правдоподобных небулярных моделей полученные величины давлений при конденсации оказались слишком высокими, в связи с чем Вуд [840] был вынужден допустить важную роль ударных волн, связанных с взрывным процессом в звездах. С этими взрывами связывалось совместное проявление высоких температур и давлений. Однако при вступлении в область существования твердых силикатов давление падает очень быстро. Дополнительная сложность, не отмеченная Вудом,— появление в этой точке кислорода и возрастание его количества. Это обусловлено выделением кислорода за счет CO, превращающегося в метан, как только давление падает ниже верхней границы области устойчивости этого соединения. Отчасти высокие давления могут быть обусловлены некоторыми отклонениями от среднего состава солнечного газа. Такие отклонения, как это предположил Альвен, обусловлены воздействием магнитных полей. Из уравнения (5.26) можно видеть, что любое локальное скопление Mg, SiO и H_2O в равновесии P_{H_2} должно приводить к восстановлению. Кроме того, новые и бóльшие величины отношений Fe/H, Si/H и Mg/H будут благоприятствовать конденсации силикатов.

В соответствии с представлениями Вуда, по мере падения температуры оливин будет превращаться в пироксен в результате реакции с солнечным газом:

$$\underset{\text{газ}}{SiO} + \underset{\text{газ}}{H_2O} + \underset{\text{оливин}}{Mg_2SiO_4} \rightleftharpoons 2\underset{\text{пироксен}}{MgSiO_3} + \underset{\text{газ}}{H_2}. \quad (5.\text{m})$$

Как уже ранее отмечалось, следует ожидать, что при высоких температурах в силикаты будет входить очень немного железа, которое присутствует лишь в восстановленной форме в виде атомарного Fe или в качестве обособленного металлического конденсата. К этому вопросу придется еще вернуться при обсуждении системы O — Si — Mg — Fe — Ni в более общих аспектах.

Следующими по относительному содержанию после кремния и магния конденсирующимися элементами будут сера и железо. В восстановительных условиях солнечной туманности сера должна встречаться преимущественно в виде S_2, S и H_2S наряду с резко подчиненными количествами таких веществ, как COS. При высоких давлениях H_2S образуется в результате реакции

$$H_2 + S \rightleftharpoons H_2S \quad (5.\text{n})$$

с уравнением равновесия

$$P_{H_2} K_{(n)} = \frac{P_{H_2S}}{P_S}. \qquad (5.27)$$

Если принять $P_{H_2S} = P_S$, то это условие полностью может осуществиться при 2200 °К лишь в том случае, если P_{H_2} не превышает $10^{-1,48}$ атм. Аналогичным образом если заменить S на S_2 в интервале меньших температур, например у 600 °К, то условие $P_{H_2S} = P_{S_2}$ осуществимо лишь при P_{H_2}, не превышающем $10^{-14,86}$ атм. Эта величина располагается в крайней левой части рис. 5.1. Однако Юри [789] показал, что в этом интервале температур металлическое железо в газе солнечного состава превращается в FeS в результате реакции

$$\underset{\text{металл}}{Fe} + \underset{\text{газ}}{H_2S} \rightleftharpoons \underset{\text{троилит}}{FeS} + \underset{\text{газ}}{H_2}. \qquad (5.o)$$

Хотя при высоких температурах железо не конденсируется в виде окислов или железистых силикатов, Латимер [460] и Юри [789] показали, что при падении температуры несколько ниже 400 °К конденсация железа становится возможной. В этих условиях солнечный газ должен находиться в в равновесии с магнетитом по реакции

$$\underset{\text{газ}}{^3/_4\,Fe} + \underset{\text{газ}}{H_2O} \rightleftharpoons \underset{\text{магнетит}}{\frac{1}{4}\,Fe_3O_4} + \underset{\text{газ}}{H_2}. \qquad (5.p)$$

Эта реакция важна для расшифровки ранней истории планет земной группы.

В последние годы ряд авторов продолжили работу Юри по проблеме конденсации солнечной туманности. Упомянем, в частности, статьи Латимера [449, 451], Бландера и Каца [48], Гроссмана [294]. Гроссман предпринял первую попытку проследить процесс конденсации на более ранних стадиях по сравнению с обычно принимаемым исходным состоянием, в котором состав газа задается средними содержаниями элементов в солнечной туманности. Необходимо отметить, что большинство расчетов Гроссмана выполнено для общего давления 10^{-3} атм. Ниже приведены некоторые результаты его исследования.

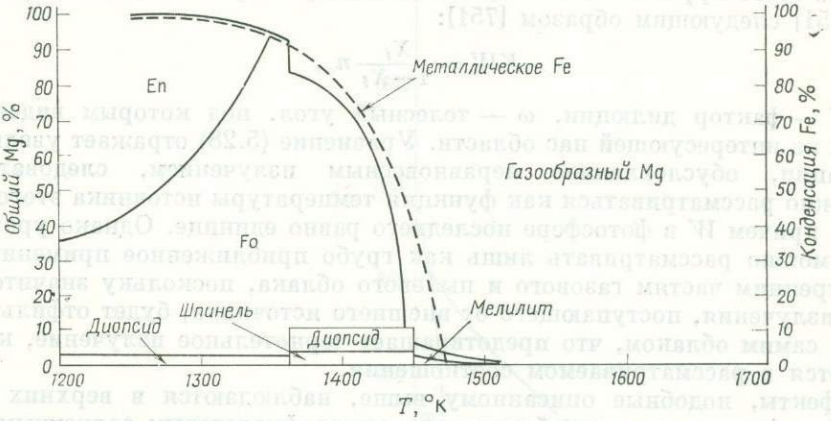


РИС. 5.2. Распределение Mg между кристаллическими фазами и паром.

Первые магнийсодержащие минералы при конденсации — мелилит и шпинель. Однако близ 1450° К общая доля Mg, вошедшего в состав этих фаз, достигает лишь нескольких процентов. При этой температуре мелилит разлагается с образованием диопсида и дополнительного количества шпинели. Кривые построены в мелилите, что, однако, почти не отличается от случая неидеальной смесимости. После того как при 1444° К появляется форстерит, Mg начинает быстро конденсироваться по мере понижения температуры. При 1362° К диопсид реагирует со шпинелью, высвобождая 8% всего Mg, который входит в состав форстерита. При температуре 1349° К форстерит начинает реагировать с газом с образованием энстатита, и по мере дальнейшего падения температуры отношение форстерита к энстатиту постепенно уменьшается. Для сопоставления приведена кривая конденсации металлического железа. К моменту появления первых кристаллов форстерита 46% железа должно перейти в конденсат [294].

1. Первыми среди силикатных и окисных минералов конденсируются при падении температуры корунд, мелилит, перовскит, шпинель и диопсид, затем наибольшую роль в процессе конденсации приобретают, как это показано Вудом, оливин и энстатит. На рис. 5.2 показана типичная последовательность конденсации.

2. С понижением температуры и изменением состава газовой фазы корунд, мелилит и перовскит в результате реакции сменяются диопсидом, шпинелью и анортитом.

3. При общем давлении больше $7 \cdot 10^{-5}$ атм железоникелевые сплавы конденсируются при более высоких температурах, чем форстерит и энстатит.

Только что рассмотренная последовательность конденсации представляет интерес в связи с тем, что некоторые из ранних конденсатов присутствуют в метеоритах, в частности в углистых хондритах, а также потому, что ранняя конденсация металлического железа может рассматриваться в качестве механизма образования металлических ядер таких плотных планет, как Меркурий, Венера и Земля.

Эффект неравновесной ионизации

В предыдущем обсуждении неизменно допускалось, что преобладали равновесные термодинамические условия, по крайней мере локальные. Это означает, что в системе присутствовало лишь собственное излучение, находящееся в локальном термодинамическом равновесии с веществом. Такие соотношения не могли бы возникнуть в том случае, если бы межзвездный газ и пылевые облака освещались звездами. Излучение последних обычно характеризуется более высокими температурами звездных фотосфер и должно обладать максимумом интенсивности, смещенным к голубому концу спектра по сравнению с локальным излучением. Воздействие излучения высокой энергии будет налагаться на локальное термодинамическое равновесие, вызывая дополнительную диссоциацию молекул и ионизацию частиц. Поскольку скорости рекомбинации будут играть небольшую роль, должны происходить очень заметные изменения концентрации многих соединений. Степень этого эффекта можно оценить, введя фактор $W = \omega/4\pi$ в уравнение Саха [51] следующим образом [751]:

$$KW = \frac{X_i}{1 - X_i} n_e, \tag{5.28}$$

где W — фактор дилюции, ω — телесный угол, под которым виден диск звезды из интересующей нас области. Уравнение (5.28) отражает увеличение ионизации, обусловленное неравновесным излучением, следовательно, K должно рассматриваться как функция температуры источника этого излучения, причем W в фотосфере последнего равно единице. Однако уравнение (5.28) можно рассматривать лишь как грубо приближенное применительно к внутренним частям газового и пылевого облака, поскольку значительная часть излучения, поступающего от внешнего источника, будет отфильтровываться самим облаком, что предотвращает чернотельное излучение, как это требуется в рассматриваемом соотношении.

Эффекты, подобные описанному выше, наблюдаются в верхних слоях атмосфер планет, где они обусловлены ультрафиолетовым солнечным излучением. Проявляются они, в частности, и в ионосфере Земли. В общем применительно к равновесию между твердыми конденсатами и газами ионизация последних будет понижать температуру и увеличивать соответствующее давление конденсации, поскольку предварительно должна будет осуществляться нейтрализация частиц. Труднее оценить влияние диссоциации частиц, поскольку некоторые диссоциированные частицы могут быстро комбинироваться с конденсатами.

Система O—Si—Mg—Fe—Ni—P

Эта система имеет важное значение для химизма внеземного вещества и планетологии, поскольку все участвующие в ней элементы относятся к числу наиболее распространенных, а следовательно, должны играть важную роль в конденсированных телах в пределах Солнечной системы. Выше уже обсуждались некоторые соотношения стабильности веществ при гипотетической равновесной конденсации из солнечного газа. Однако в большинстве конкретных рассматриваемых ниже проблем придется иметь дело с химической обстановкой, заметно отличающейся от ранее охарактеризованной. Как будет видно, это справедливо и применительно к метеоритам, и в отношении наблюдаемых частей планет земной группы.

Удобно вначале рассмотреть частную систему Fe — Ni, которая играет важную роль в метеоритах. На рис. 5.3 приведена фазовая диаграмма этой системы, основанная преимущественно на работах Оуэна и Салли [611], Оуэна и Лю [612], Кауфмана и Коэна [392], Гольдштейна и Огилви [256]. На рис. 5.4 показано влияние фосфора на эту бинарную систему. Для нас представляет интерес преимущественно область субсолидуса ниже 1200 °К. Характер кристаллизации, сопровождающейся в этом случае распадом твердого раствора и зафиксированной на диаграммах, уже был показан ранее на примерах диаграммы плавления полевых шпатов, обсуждавшейся в гл. 2. Полезно наложить эти диаграммы на более сложные соотношения с участием силикатов. Вследствие общей несмесимости и последующей слабой связи силикатной системы и системы Fe — Ni — P они могут рассматриваться,

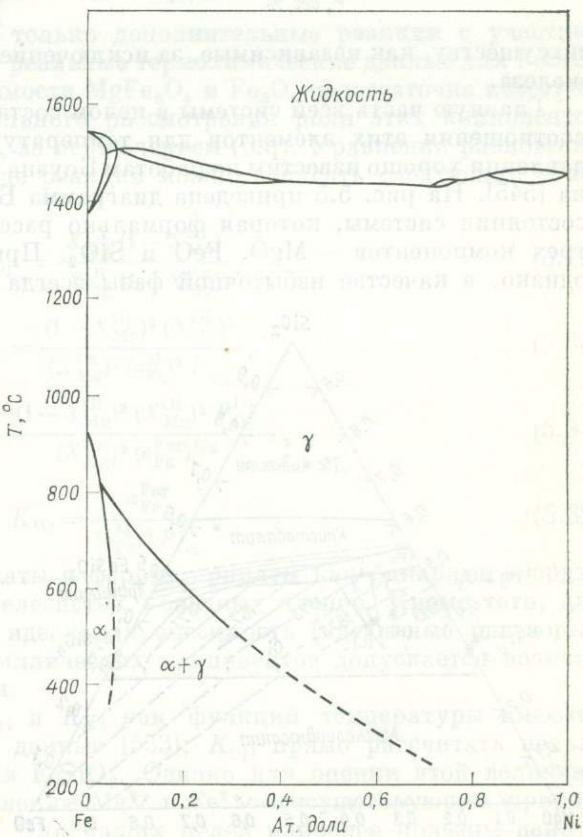


РИС. 5.3. Фазовая диаграмма бинарной системы Fe — Ni.

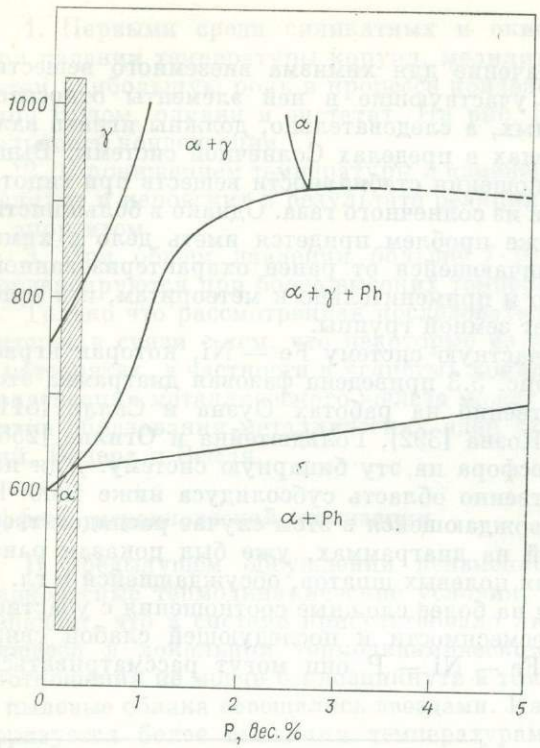


РИС. 5.4. Фазовая диаграмма системы Fe — Ni — P в сечении при содержании Ni 5,5%.

Затененная вертикальная олоса соответствует разбросу содержаний P в некоторых железных метеоритах [255].

по существу, как независимые, за исключением влияния Ni и P на активность железа.

Главную часть всей системы в целом составляют O, Si, Mg и Fe. Фазовые соотношения этих элементов для температуры ликвидуса и 1 атм общего давления хорошо известны по работам Боуэна и Шерера [31] и Муана и Осборна [545]. На рис. 5.5 приведена диаграмма Боуэна и Шерера для закисного состояния системы, которая формально рассматривается как состоящая из трех компонентов — MgO, FeO и SiO_2. При экспериментальных работах, однако, в качестве избыточной фазы всегда присутствовало металлическое

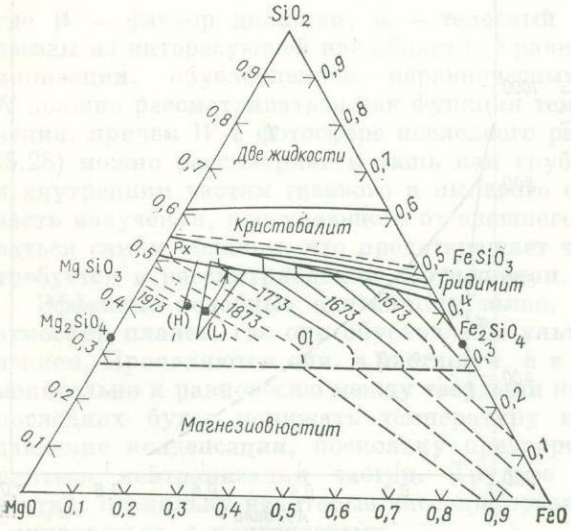


РИС. 5.5. Кристаллизация в тройной системе FeO — MgO — SiO_2 по данным Боуэна и Шерера [61].

Первичная диаграмма этих авторов построена повторно на основе молекулярных долей компонентов. Изотермы приводятся в °K. Точки H и L относятся к среднему составу высоко- и маложелезистых хондритов соответственно. Показаны связующие линии оливин — пироксен и линии равновесной кристаллизации (см. текст).

железо, так как из него были сделаны тигли. Таким образом, становится практически безразличным, рассматривать ли систему как трех- или как четырехкомпонентную, поскольку учет дополнительного компонента требует учета дополнительной фазы. Это аналогично случаю фазовых соотношений в системе $MgO - CaO - Al_2O_3 - SiO_2$ (рис. 4.9), когда мы исключали из рассмотрения SiO_2 при наличии кварца.

Как было показано Боуэном и Шерером, в этой системе возможны весьма различные пути кристаллизации. При этом обнаруживается тесная аналогия с системой альбит — анортит — диопсид. Так, в поле первичной кристаллизации оливина установлена серия криволинейных путей равновесной кристаллизации при охлаждении, очень похожая на наблюдающуюся в поле плагиоклаза. При этом в случае некоторых специфических исходных составов путь кристаллизации может пересечь поле пироксена, а затем вновь несколько позже возвратиться к границе пироксен — оливин.

При общем рассмотрении системы необходимо обратиться к нескольким реакциям оливина, пироксена, металла, феррита и газа. Наиболее существенными из этих реакций являются следующие:

$$\underset{\text{оливин}}{{}^1/_2\,Mg_2SiO_4} + \underset{\text{пироксен}}{FeSiO_3} \rightleftharpoons \underset{\text{пироксен}}{MgSiO_3} + \underset{\text{оливин}}{{}^1/_2\,Fe_2SiO_4}, \qquad (5.q)$$

$$\underset{\text{пироксен}}{2MgSiO_3} + \underset{\text{металл}}{2Fe} + \underset{\text{газ}}{O_2} \rightleftharpoons \underset{\text{оливин}}{Mg_2SiO_4} + \underset{\text{оливин}}{Fe_2SiO_4}, \qquad (5.r)$$

$$\underset{\text{пироксен}}{2MgSiO_3} + \underset{\text{феррит}}{{}^2/_3\,Fe_3O_4} \rightleftharpoons \underset{\text{оливин}}{Mg_2SiO_4} + \underset{\text{оливин}}{Fe_2SiO_4} + \underset{\text{газ}}{{}^1/_3\,O_2}, \qquad (5.s)$$

$$\underset{\text{металл}}{3Fe} + \underset{\text{газ}}{2O_2} \rightleftharpoons \underset{\text{феррит}}{Fe_3O_4}. \qquad (5.t)$$

В этой системе проявляются только дополнительные реакции с участием $FeSiO_3$ и $MgFe_2O_4$. Какие-либо реальные термохимические данные для $FeSiO_3$ отсутствуют, а характер смесимости $MgFe_2O_4$ и Fe_3O_4 недостаточно известен. Однако можно избежать детального рассмотрения роли этих компонентов при обсуждении всех реакций, за исключением (5.q). Уравнения равновесия для четырех приведенных выше реакций можно записать следующим образом:

$$K_{(q)} = \frac{X_{Mg}^{Px}\,(1 - X_{Mg}^{Ol})}{X_{Mg}^{Ol}\,(1 - X_{Mg}^{Px})}, \qquad (5.29)$$

$$K_{(r)} = \frac{(1 - X_{Mg}^{Ol})^2\,(X_{Mg}^{Ol})^2}{(X_{Mg}^{Px})^2\,(a_{Fe}^{M})^2\,P_{O_2}}, \qquad (5.30)$$

$$K_{(s)} = \frac{(1 - X_{Mg}^{Ol})^2\,(X_{Mg}^{Ol})^2\,P_{O_2}^{1/3}}{(X_{Mg}^{Px})^2\,(a_{Fe}^{Fer})^{2/3}}, \qquad (5.31)$$

$$K_{(t)} = \frac{a_{Fe}^{Fer}}{(a_{Fe}^{M})^3\,P_{O_2}^2}. \qquad (5.32)$$

В этих уравнениях все силикаты и феррит приняты как бинарные твердые растворы магнезиальных и железистых конечных членов. Кроме того, для всех силикатов принимается идеальная смесимость (идеальные растворы), тогда как для феррита и металлических компонентов допускается возможность неидеального поведения.

Для вычисления $K_{(r)}$, $K_{(s)}$ и $K_{(t)}$ как функций температуры имеются адекватные термохимические данные [553]; $K_{(q)}$ прямо рассчитать нельзя в связи с участием в реакции $FeSiO_3$. Однако для оценки этой величины можно прибегнуть к распределению Mg^{2+} и Fe^{2+} в сосуществующих природных оливинах и пироксенах. Для наших целей наиболее полезны данные

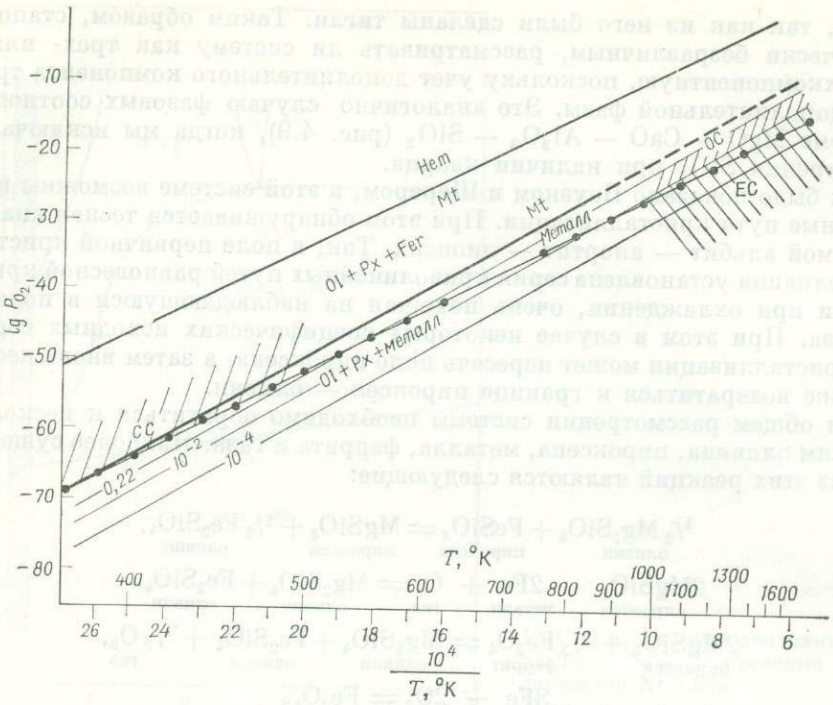


РИС. 5.6. Поля стабильности главнейших минералов в системе O — Si — Mg — Fe.

Приближенно показаны также поля устойчивости хондритовых метеоритов трех главных классов (ОС — обычных хондритов, ЕС — энстатитовых хондритов и СС — углистых хондритов). Тонкими линиями с цифрами при них отображены кривые для различных атомных долей $(Fe^{2+}/(Fe^{2+} + Mg)$ в гипотетической ассоциации оливин — пироксен — металл — газ. В поле ЕС оливин, однако, замещается свободным кремнеземом. Пунктирная линия отображает газ солнечного состава с давлением водорода, достаточно высоким для удерживания большей части углерода в виде метана. Из трех приведенных групп хондритов лишь для обычных хондритов хорошо определено поле стабильности.

по распределению этих компонентов в паре минералов в обычных хондритовых метеоритах, которые, как мы увидим далее, отвечают приближенно равновесию. В данном случае нет настоятельной необходимости знать точную величину $K_{(q)}$, и вполне можно использовать среднее значение этого параметра 1,13, выведенное Рингвудом [665], а также Кейлом и Фредрикссоном [396], исходя из оптических данных [1]. Далее мы допустим, что величина $K_{(q)}$ постоянна для всех температур. Ошибка, обусловленная этим допущением, будет меньше, чем ошибки в $K_{(r)}$ и $K_{(s)}$, связанные с точностью термохимических данных. На рис. 5.6 графически отображены результаты вычислений. Отметим прежде всего, что на этом рисунке обособляются три крупных поля проявления форм существования железа в металлическом состоянии — в виде феррита или гематита. Кривые, разграничивающие эти поля, вычислены для чистых веществ — Fe, Fe_3O_4 и Fe_2O_3. При таком подходе кривая магнетит — металл, приблизительно разделяющая поля металла и феррита, метастабильно протягивается в поле вюстита FeO, что показано на диаграмме пунктирной линией. Поле вюстита исключено из обсуждения, поскольку эта фаза не образуется в системах со столь высоким содержанием кремнезема, как описываемая. Правее границы металл — феррит располагается область проявления реакции (5.r), играющей важную роль в метеоритах. По уравнению (5.30), взятому в логарифмической форме, в системе, свободной от никеля с $a^{M}_{Fe} = 1$, получается семейство кривых, отвечающих отношениям

[1] Экспериментально установленные значения $K_{(q)}$ [450] слегка отличаются от принятой величины, но нам нет необходимости касаться здесь этих различий.

$Mg/(Mg + Fe^{2+})$ в оливине или пироксене. Эти кривые рассчитываются подстановкой уравнения (5.29) в уравнение (5.30) и решением последнего по значениям $\lg P_{O_2}$. Таким образом, при условно фиксированном составе одного из силикатов система будет моновариантной. Рассматриваемая система вполне отвечает правилу фаз, поскольку в ней присутствуют четыре фазы — оливин, пироксен, металл и газ, в которые входят четыре компонента — Mg, Fe, Si и O. Следовательно, имеются две степени свободы без наложенных ограничений, а при условии фиксации состава силиката — одна степень свободы. Кривые на рис. 5.6, отражающие характер уменьшения давления кислорода по мере увеличения содержания магния в силикатах при некоторой заданной температуре, фиксируют важную последовательность появления фаз, объясняющую возрастные взаимоотношения минералов в метеоритах.

К сожалению, в настоящее время невозможно использовать вычисления по реакции (5.s), как это было сделано по реакции (5.r), поскольку a_{Fe}^{Fer} как функция состава не установлена и вместе с тем в этом случае нельзя допустить идеальное поведение компонентов. Тем не менее можно произвести качественную оценку характера изменения состава силикатов в зависимости от P_{O_2}. Рассмотрим вначале поведение реакции (5.s) в пределах $X_{Mg}^{Ol} \to$ $\to X_{Mg}^{Ol} \to 0$. При таких соотношениях $a_{Fe}^{Fer} \to 1$, поскольку $X_{Mg}^{Fer} \to 0$ вследствие соотношений распределения между силикатами и ферритом. Тогда уравнение (5.31) приводится к выражению

$$K_s = \frac{P_{O_2}^{1/3}}{K_{(q)}^2}. \tag{5.33}$$

Поскольку $K_{(q)}$ для всех практических целей можно считать равной единице, получаем

$$K_{(s)} \simeq P_{O_2}^{1/3}. \tag{5.34}$$

Последнее выражение имеет такой же вид, как уравнение для неравновесного состояния, соответствующего случаю, когда все компоненты твердых растворов находятся в своих стандартных состояниях.

Рассмотрим другой предельный случай $X_{Mg}^{Ol} \to X_{Mg}^{Px} \to X_{Mg}^{Fer} \to 1$, для которого уравнение (5.31) приобретает вид

$$K_{(s)} = \frac{(1 - X_{Mg}^{Ol})^2}{(a_{Fe}^{Fer})^{2/3}} P_{O_2}^{1/3}. \tag{5.35}$$

Различия степеней в числителе и знаменателе внутри квадратных скобок этого выражения означают, что этот член в пределе уменьшается и соответственно P_{O_2} возрастает. Это находится в соответствии с экспериментальной работой Муана и Осборна [545]. Реакцию (5.s) и уравнение (5.31) можно широко применять к горным породам коры планет земной группы, особенно если среди них встречаются основные породы типа базальтов и габбро (гл. 13).

На рис. 5.6 графически изображены поля стабильности главных классов хондритовых метеоритов. Для сравнения приведена (линия с точками) граница окисного состояния газа, соответствующего по составу солнечной туманности. Этой линии отвечает уравнение

$$\lg P_{O_2} = 2\lg\left(\frac{2A_O}{A_H}\right) - 2\lg K,$$

где K — константа равновесия разложения воды. Положение поля обычных хондритов (OC) целиком слева от этой кривой при высоких температурах свидетельствует о том, что они формировались при более окислительных

условиях по сравнению с теми, которые господствовали по крайней мере в исходном газе туманности. Однако при температуре около 400 °К эта линия выходит в поле углеродистых хондритов (CC), и это свидетельствует об их более окисной природе, соответствующей состоянию небулярного газа при такой температуре.

Вследствие обычно больших относительных содержаний элементов этой системы в наблюдаемой области Вселенной обсуждаемые реакции должны быть широко приложимы к внеземным петрогенетическим процессам, которые проявляются в соответствующем интервале температур и давлений. К сожалению, процессы, происходящие при меньших температурах или более высоких давлениях паров воды, известны гораздо хуже. В этих последних условиях, видимо, должны быть устойчивы серпентиновые и хлоритовые минералы с переменными отношениями Mg/Fe в ассоциации с магнетитом. Примеры таких ассоциаций в углеродистых хондритах приведены в гл. 6. В земной обстановке эти ассоциации обычны в сильно измененных основных и ультраосновных породах.

6. МЕТЕОРИТЫ

Общая характеристика

Имеются доказательства того, что наша Земля, другие планеты и спутники с самого раннего геологического времени подвергались бомбардировке твердыми телами из космического пространства. Такие тела, имеющие относительно крупные размеры и достигшие земной поверхности в целом виде или в виде обломков, называются метеоритами. Метеориты описаны в сводке Уоссона [821].

Оптические и другие атмосферные явления, сопровождающие падение метеоритов и микрометеоритов в целом, определяют термином «метеоры». Как известно, метеоры часто проявляются в виде дождя мелких частиц в некоторые определенные периоды года. Такой дождь возникает в местах пересечения земной орбиты с орбитами распавшихся комет. Однако, как это будет показано далее, многие относительно крупные метеориты могут поступать из совершенно различных источников, расположенных в пределах Солнечной системы.

При исследовании метеоритов важно разграничивать случаи «находок» и «падений». К первым относятся метеориты, падение которых не наблюдалось и которые, следовательно, могли длительное время находиться на земной поверхности. Это разграничение важно при химических и петрологических исследованиях метеоритов, поскольку «находки» могли подвергнуться процессам выветривания с кардинальным изменением состава и структуры. Среди упавших метеоритов, которые предположительно хорошо отражают в целом характер тел, соударяющихся с нашей планетой, в настоящее время около 92% относится к классу «камней», или каменных метеоритов, так как они сложены преимущественно силикатами — оливином и пироксеном с подчиненным количеством самородных металлов и других соединений. Приблизительно 6% всех «падений» представлены «железными», или металлическими, метеоритами, состоящими преимущественно из железоникелевых сплавов. Остальные 2% — это железокаменные метеориты, которые содержат примерно в равном объеме металлические и силикатные фазы [634]. Однако среди находок метеоритов очень большой объем приходится на железные метеориты, что свидетельствует об их большей устойчивости по отношению к выветриванию по сравнению с другими типами метеоритов [494]. Железные метеориты более заметны по сравнению с каменными вследствие их большой плотности и необычного облика.

При полете сквозь атмосферу метеориты могут настолько разогреваться в результате трения, что они взрываются над земной поверхностью. Обломки, возникшие при таких взрывах, падают на Землю с небольшой скоростью. Более крупные метеориты, ударяющиеся о земную поверхность после прямого полета, сохраняют значительную долю своей первоначальной кинетической энергии, что приводит к образованию взрывных кратеров, похожих на бомбовые воронки. Ударная волна, возникающая в окрестностях таких

взрывных кратеров, может приводить к возникновению кратковременных высоких температур и давлений, благоприятных для синтеза минералов высокого давления, например коэсита и других необычных фаз. Такие фазы были обнаружены Чао и др. [108] в хорошо известном аризонском метеоритном кратере. Подобные кратеры известны и в других районах Земли, а также на Луне, Марсе и Меркурии.

В процессе полета сквозь атмосферу у метеоритов в результате генерирующегося тепла возникает корка плавления. Такие корки, которые, возможно, правильнее называть реакционными, обычно имеют толщину не более 1 мм и состоят из различных продуктов окисления и стекла. Если не учитывать корки плавления, то можно впасть в ошибку при интерпретации химизма минералов и происхождения метеоритов.

Хотя здесь нет необходимости уделять много внимания взаимодействию метеоритов с земной атмосферой, один аспект этой проблемы имеет большое значение для интерпретации химизма метеоритов. Этот аспект — возможная адсорбция метеоритами газов после вхождения в атмосферу. Сам факт такой адсорбции относится скорее к сфере рассуждений, нежели экспериментальных доказательств, хотя последние, конечно, необходимы для количественных оценок. При вхождении в атмосферу метеориты с поровым пространством должны «вдыхать» атмосферные газы, поскольку их поровое пространство изначально представляло, по существу, вакуум. Поглощение газов должно происходить еще и вследствие очень низкой температуры внутренних частей метеоритов, которая соответствует термическому режиму космического пространства [1]; подобные соотношения благоприятны для конденсации многих веществ. Такая адсорбция может приобретать большое значение в случае некоторых изотопов и элементов, редко присутствующих в веществе метеоритов.

Датировка событий в истории метеоритов

Одна из важных ветвей метеоритики — изучение «возраста» метеоритного вещества, или, точнее, датировка событий в истории метеоритов, запечатленная в изменениях химического или минерального состава, в соответствии с известной временно́й шкалой. До настоящего времени большинство датировок основывалось на измерениях относительных содержаний радиоактивных изотопов, на величинах их отношений. Андерс [17] в своей сводке выделил пять главных событий в истории метеоритов:

1) синтез ядер элементов (нуклеосинтез);
2) отвердевание некоторых метеоритов из расплавов в материнские твердые тела;
3) охлаждение материнских тел;
4) раздробление материнских тел;
5) падение метеоритов.

Из этих событий с точки зрения космологов наиболее важное — время нуклеосинтеза, поскольку оно предшествует всем петрогенетическим процессам. Для петрологов, наоборот, наибольший интерес представляют петрогенетические процессы, и в частности период фракционирования изотопов при осаждении кристаллов из расплава. Это событие в случае должной сохранности метеоритов имеет абсолютный возраст около 4,5 млрд. лет.

Метод датирования метеоритов в каждом случае зависит от конкретного события, для которого добывается информация. Для периода нуклеосинтеза информацию получают по временно́му интервалу Δt между этим событием

[1] Можно показать, что твердые тела в космическом пространстве имеют гораздо меньшую температуру, чем окружающие частицы газа.

и моментом максимума отвердевания 4,5 млрд. лет назад. Этот метод, впервые предложенный Брауном [76], основан на относительном содержании стабильных продуктов распада короткоживущих радиоактивных изотопов (^{129}I, ^{205}Pb и т. д.). ^{129}I распадается до ^{129}Xe с периодом полураспада 17 млн лет. По определениям Рейнолдса [658], Меррихью [509] и других исследователей, содержания ^{129}Xe, установленные в хондритовых каменных метеоритах Bruderheim, Richardton и др., позволяют оценить Δt величиной порядка 100 млн. лет, но с неопределенностью по крайней мере такой же величины. Значительная часть этой неопределенности связана с принятием той или иной скорости синтеза ^{129}I или других короткоживущих изотопов. В настоящее время эта проблема представляется неразрешимой, но полученные таким способом результаты наводят на интересные предположения, что стимулирует дальнейшие исследования.

Определение интервала Δt, так же как и возраста первичного отвердевания, возможно лишь в случае, если метеориты впоследствии не подвергались существенному нагреванию или если принятый для исследования изотоп слабо реагирует на нагревание. Совершенно очевидно, что метод, основанный на величине отношения ^{129}I/^{129}Xe, чувствителен к такому нагреванию, поскольку изотопы Xe легко и дифференциально удаляются при нагревании в интервале температур от 500 до 1800 °K [509]. При изучении возраста отвердевания можно воспользоваться методами, основанными на определении отношений тесно связанных металлов,— рубидий-стронциевым, рений-осмиевым или свинец-свинцовым.

Недавно Герцог и др. [333] применили ^{129}I/^{129}Xe-метод для датировки магнетита из углистого хондрита метеорита Orgueil. Авторы пришли к выводу, что I/Xe-возраст этого хондрита «примитивного» типа (с отсутствием хондр!) «близок к цифрам возраста хондритов всех других классов, определенных до настоящего времени». Исходя из этого, был сделан вывод, что стадия солнечной туманности, включая конденсацию, образование хондр и аккрецию, продолжалась лишь 2 млн. лет.

В противоположность этому история охлаждения наилучшим образом характеризуется процессами распада, в результате которых образуются благородные газы, поскольку последние легко диффундируют из минеральных зерен; таким образом, с этого момента запускаются радиоактивные часы, фиксирующие более молодой возраст охлаждения. Примером такого процесса может служить распад ^{40}K до ^{40}Ar с периодом полураспада 1,4 млрд. лет. Другие подобные процессы — распад изотопов урана и тория до свинца и гелия. По этим изотопам получают спектр значений радиометрических возрастов, колеблющихся от максимального в 4,5 млрд. лет до менее чем 0,5 млрд. лет. Предполагается, что малые значения возрастов отражают периоды нагревания или другие события, например соударения тел [18].

Еще более поздние события регистрируются методом следов, оставленных частицами космических лучей. Этим методом датируются моменты дробления материнских тел на обломки, у которых возникают свежие поверхности, подвергающиеся бомбардировке космическими лучами. Последние генерируют радиоактивные и нерадиоактивные ядра, относительные содержания которых можно использовать для датирования времени дробления тела. Как впервые было показано Файрменом [217], этот метод можно применить также для определения первоначального размера метеорита до его взаимодействия с атмосферой.

Схемы классификации

Как и в случае земных пород, для метеоритов в прошлом были предложены многочисленные классификации. Так же как и для горных пород, в эти схемы, к сожалению, включены многие типы, получившие названия по

отдельным падениям и находкам. Например, в классификации Брезины и других по метеориту Shergotty (упавшему близ Шерготти, шт. Бихар, Индия) как прототипу была выделена «шерготитовая» группа ахондритов, для которых характерно присутствие авгита и маскелинита [1]. Во избежание излишних усложнений здесь, вслед за Мейсоном [496, 497], принимается схема классификации Прайора [633], несколько видоизмененная Вииком [833] и другими исследователями. Эта схема (табл. 6.1) основана преимущественно на следующих признаках: 1) отношение металл/силикаты; 2) текстура и структура металлического и силикатного вещества; 3) дополнительные особенности химического состава.

Таблица 6.1

Классификация метеоритов

Группа	Класс и подкласс
Железные метеориты	Гексаэдриты Октаэдриты Малоникелистые атакситы Богатые никелем атакситы
Железокаменные метеориты	Палласиты Мезосидериты
Каменные метеориты	Энстатитовые хондриты Обычные хондриты { оливин-бронзитовые, оливин-гиперстеновые, пижонитовые Углеродистые хондриты { тип I, тип II, тип III Ахондриты { энстатитовые, оливин-пижонитовые, гиперстеновые, гиперстен-плагиоклазовые, диопсид-оливиновые, авгитовые

Однако в свете новейших опубликованных данных по метеоритам в общую схему классификации табл. 6.1 необходимо внести следующие дополнения в части подразделения хондритов:

Степень однородности состава	Общее содержание железа
1. Однородные хондриты 2. Неоднородные (неравновесные) хондриты	1. Высокожелезистая группа 2. Маложелезистая группа

[1] Маскелинит—редкое полевошпатовое стекло, образующееся локально в некоторых метеоритах при ударах.

Высоко- и маложелезистая группы отвечают примерно бронзитовым (от 14,7 до 17,2 мол.% $FeSiO_3$) и гиперстеновым (от 17,9 до 21,7 мол.% $FeSiO_3$) хондритам соответственно. Для однородных (равновесных?) хондритов характерно присутствие железомагнезиальных силикатов с постоянным отношением Mg/Fe во всем теле метеорита. При этом они по составу могут отвечать любым точкам в интервале мало- и высокожелезистой групп. Неоднородным (неравновесным) хондритам присуща резкая изменчивость состава силикатов от зерна к зерну в любом отдельном образце и присутствие фаз нескольких групп. Такие метеориты особенно характерны для групп углеродистых и энстатитовых хондритов.

Следует отметить, что специалисты по метеоритам в настоящее время используют более сложную классификацию, в которой отдельные группы и типы обозначаются буквенными и численными символами [394]. Однако здесь нецелесообразно прибегать к этой кодовой системе, поскольку она малопригодна для наших целей и довольно сложна.

Минералогия

Общие особенности. В большинстве метеориты легко отличить по минеральным ассоциациям и химическому составу от земных пород. В последнее время список метеоритных минералов резко увеличился и, вероятно, будет возрастать и в дальнейшем по мере развития чувствительных методов определения вещества. Здесь, однако, нет необходимости давать исчерпывающий обзор всех минералов, а скорее следует подчеркнуть главные из них и фазы, наиболее характерные для различных классов метеоритов или особенно интересные в качестве индикаторов обстановки формирования и эволюции метеоритов. В табл. 6.2 помимо кристаллических минералов приведены некоторые аморфные фазы и их смеси, имеющие важное значение для дальнейшего изложения. Более полный список, включающий редкие фазы, опубликован Мейсоном [499].

Многие из фаз, приведенных в табл. 6.2, широко распространены и встречаются в большинстве классов метеоритов. К числу таких фаз прежде всего относятся графит, троилит, пироксен, оливин, силикатное стекло и Fe- Ni-сплавы — камасит и тэнит. В целом в метеоритах присутствуют в наибольших количествах и распространены наиболее широко (в порядке уменьшения содержания) оливин, пироксен, Fe- Ni-сплавы и троилит. Эти минералы слагают основной объем наиболее многочисленного класса каменных метеоритов — хондритов, а также играют важную роль в группах ахондритов и железокаменных метеоритов. Оливин редок в энстатитовых и углеродистых хондритах типа I, но представляет главную хондрообразующую фазу не только в обычных хондритах, но также в типах II и III углистых хондритов. Из числа менее распространенных силикатных фаз характерен плагиоклаз, почти неизменно присутствующий в обычных хондритах, где он представлен главным образом высокотемпературным альбитом. Однако в мезосидеритах и пироксен-плагиоклазовых ахондритах плагиоклаз уже играет роль главной фазы и обычно имеет довольно кальциевый состав.

Положение многих фаз, приведенных в табл. 6.2, неопределенно, поскольку они присутствуют в небольших количествах и часто остаются незамеченными. Кроме того, они имеют, как и железомагнезиальные силикаты, изменчивый состав и соответственно могут быть устойчивыми в широком интервале условий температуры, общего давления и летучести кислорода. Особенно это относится к фосфатам и шпинели. Такие минералы, как геленит, перовскит, шпинель, содалит и гибонит, представляют интерес как возможные ранние конденсаты из солнечной небулы, что уже отмечалось в гл. 5.

Таблица 6.2

Характерные кристаллические и аморфные фазы метеоритов

Преимущественно в хондритах, ахондритах, железокаменных и железных метеоритах		Преимущественно в энстатитовых хондритах и ахондритах	
Камасит (α-железо)	(Fe, Ni, Co)-сплав	Энстатит	$MgSiO_3$
Тэнит (γ-железо)	(Fe, Ni, Co)-сплав	Алабандин	MnS
Троилит	FeS	Ольдгамит	CaS
Пентландит	(Fe, N) S_{1-n}	Синоит	Si_2N_2O
Графит	C	Осборнит	TiN
Алмаз	C	Тридимит	SiO_2
Ортопироксен	(Mg, Fe) SiO_3	Кристобалит	SiO_2
Клинопироксен	(Ca, Mg, Fe, Ti, Al) SiO_3	Кварц	SiO_2
Оливин	$(Mg, Fe)_2SiO_4$	Сфалерит	ZnS
Плагиоклаз	(CaAl, NaSi) $AlSi_2O_8$	Нинингерит	(Fe, Mg, Mn) S
Щелочной полевой шпат	(Na, K) $AlSi_3O_8$		
Стекло	Обогащено Al, K, Na	Преимущественно в углистых хондритах	
Витлокит	$Ca_3(PO_4)_2$	Слоистые силикаты	$(Mg, Fe)_6Si_4O_{10}(OH)_8$
Апатит	$Ca_5(PO_4)_3Cl$	Феррит	$(Fe, Ni)\ Fe_2O_3$
Шрейберзит	$(Fe, Ni)_3P$	Магнезит	$(Mg, Fe)\ CO_3$
Когенит	$(Fe, Ni)_3C$	Кальцит	$CaCO_3$
Добреелит	$FeCr_2S_4$	Доломит	$CaMgC_2O_6$
Ильменит	$FeTiO_3$	Гипс	$CaSO_4 \cdot 2H_2O$
Саркопсид	$(Fe, Mn)_3(PO_4)_2$	Эпсомит	$MgSO_4 \cdot 7H_2O$
Фаррингтонит	$Mg_3(PO_4)_2$	Органическое вещество	H—C—N—S—O
Шпинель	$(Mg, Ni)\ Al_2O_4$	Сера	S
Хромит	$FeCr_2O_4$	Акерманит	$Ca_2MgS_2O_7$
Рутил	TiO_2	Геленит	$Ca_2AlSiAlO_7$
Карлсбергит	CrN	Перовскит	$CaTiO_3$
		Гроссуляр	$Ca_3Al_2Si_3O_{12}$
		Содалит	$Na_4ClSi_3Al_3O_{12}$
		Гибонит	$Ca_2(Al, Ti)_{24}O_{35}$

Железные метеориты. При беглом взгляде представляется, что минералогия железных метеоритов проста, однако недавние работы показали ошибочность такого представления. В «металлических» метеоритах часто присутствуют до 8—10 фаз, однако некоторые из них обычно представлены столь мелкими кристаллами, располагающимися внутри других фаз, что их присутствие можно установить лишь при очень тщательных исследованиях. В гексаэдритах Fe-Ni-сплав представлен почти исключительно камаситом, поскольку содержание Ni не превышает 6%, однако в октаэдритах количество этого металла достаточно для возникновения характерной видманштеттовой структуры. Эта структура возникает в процессе охлаждения гомогенной тэнитовой при достижении двухфазного поля на диаграмме состояния Fe-Ni-фаз (рис. 5.3). В таких условиях за счет тэнита на октаэдрических плоскостях 111 его кристаллов образуются центры кристаллизации и растут пластинки камасита. Тэнит при этом в результате диффузии обогащается никелем. На рис. 6.1 приведена фотография полированного штуфа с видманштеттовой структурой, геометрический характер которой несколько меняется в зависимости от ориентировки среза. Поскольку отношение Ni/(Fe + Ni) почти всегда меньше 0,5, количество камасита обычно бывает значительно больше, чем тэнита. При величинах этого отношения более 0,25 тенденция к распаду при понижении температуры ослабевает и соответственно продукты распада становятся относительно тонкозернистыми и прерывистыми. Такие тонкозернистые смеси тэнита и камасита, называемые *плесситом*, особенно характер-

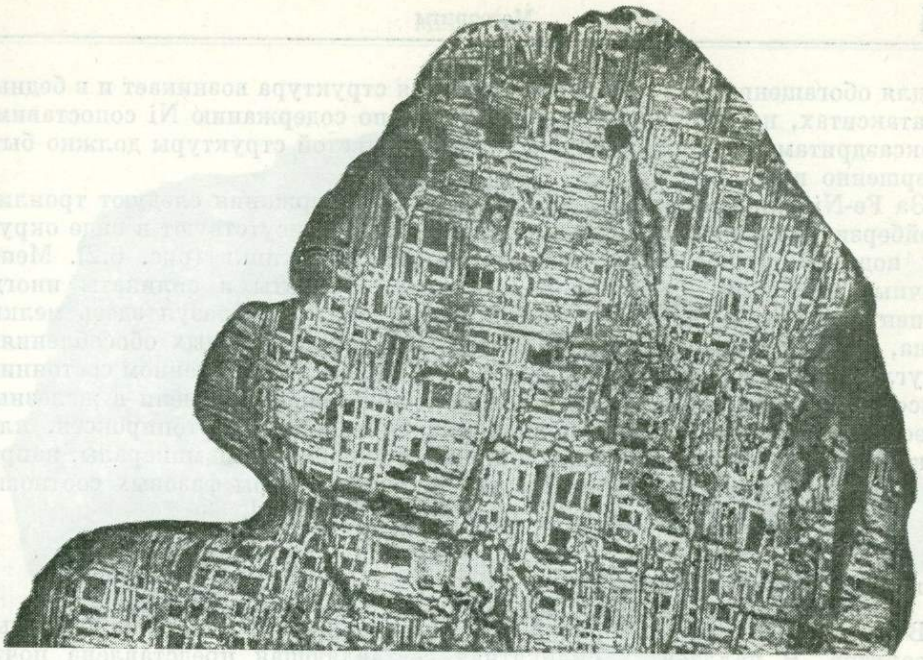


РИС. 6.1. Срез октаэдритового железного метеорита Rodeo Fine с характерной видманштеттовой структурой.

Поперечник образца около 15 см. Эта и следующие фотографии штуфов получены из Музея естественной истории в Чикаго.

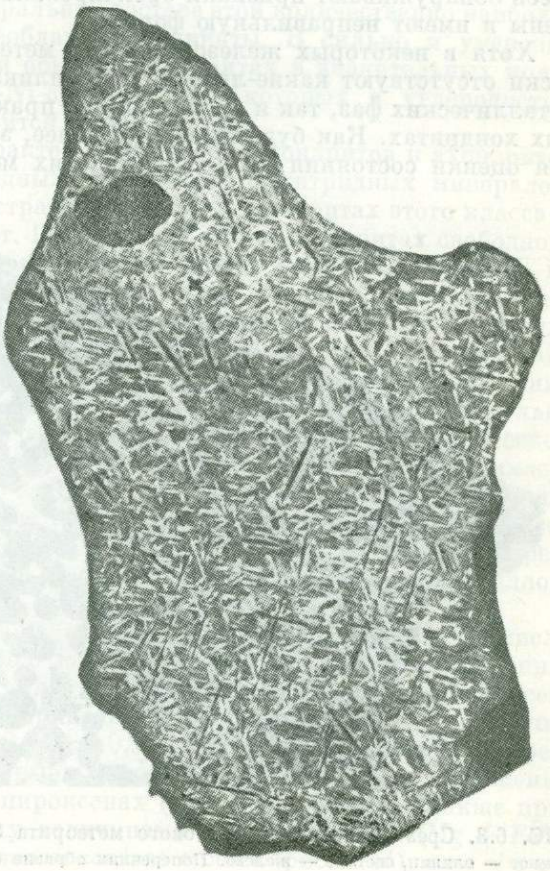


РИС. 6.2. Срез октаэдритового железного метеорита Breese Medium.

Видны неправильные округлые выделения графита, нодули троилита и тонкие пластинки шрейберзита (темное). Светлые пластинки — часть видманштеттовых сростков железа. Поперечник образца около 25 см.

ны для обогащенных Ni атакситов. Похожая структура возникает и в бедных Ni атакситах, но, поскольку эти метеориты по содержанию Ni сопоставимы с гексаэдритами, происхождение их тонкозернистой структуры должно быть совершенно иным.

За Fe-Ni-сплавами в порядке уменьшения содержания следуют троилит, шрейберзит и графит. Троилит и графит обычно присутствуют в виде округлых нодулей, а шрейберзит образует тонкие пластинки (рис. 6.2). Менее обычные минералы — когенит и добреелит. Фосфаты и силикаты иногда концентрируются в нодулях графита или троилита, образуя здесь мелкие зерна, но в других случаях встречаются в самостоятельных обособлениях, округлая форма которых свидетельствует о былом расплавленном состоянии. Список силикатных фаз, обнаруженных к настоящему времени в железных метеоритах, довольно велик и включает Ca-пироксен, ортопироксен, плагиоклаз, щелочной полевой шпат и стекло [88]. Некоторые минералы, например шрейберзит, могут использоваться как индикаторы фазовых соотношений ассоциирующихся с ними металлических фаз [255].

Железокаменные метеориты

В железокаменных метеоритах присутствуют многие минералы железных метеоритов. В палласитах силикатная составляющая представлена почти исключительно оливином, который слагает приблизительно до 50% их объема (рис. 6.3). Однако в мезосидеритах (рис. 6.4) как пироксен, так и плагиоклаз более обычны по сравнению с оливином. Кроме того, силикаты здесь обнаруживают признаки брекчирования, а металлические зерна разобщены и имеют неправильную форму.

Хотя в некоторых железокаменных метеоритах типа палласитов фактически отсутствуют какие-либо другие силикаты, кроме оливина, состав как металлических фаз, так и оливина в них практически такой же, как и в обычных хондритах. Как будет показано далее, этот факт имеет важное значение для оценки состояния окисленности этих метеоритов.

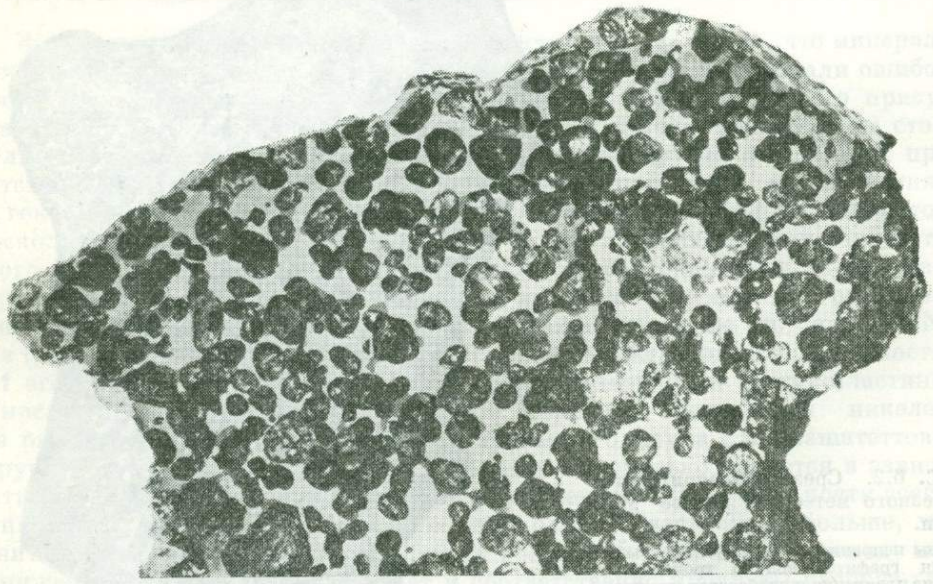


РИС. 6.3. Срез образца палласитового метеорита Springwater.
Темное — оливин, светлое — железо. Поперечник образца около 15 см.

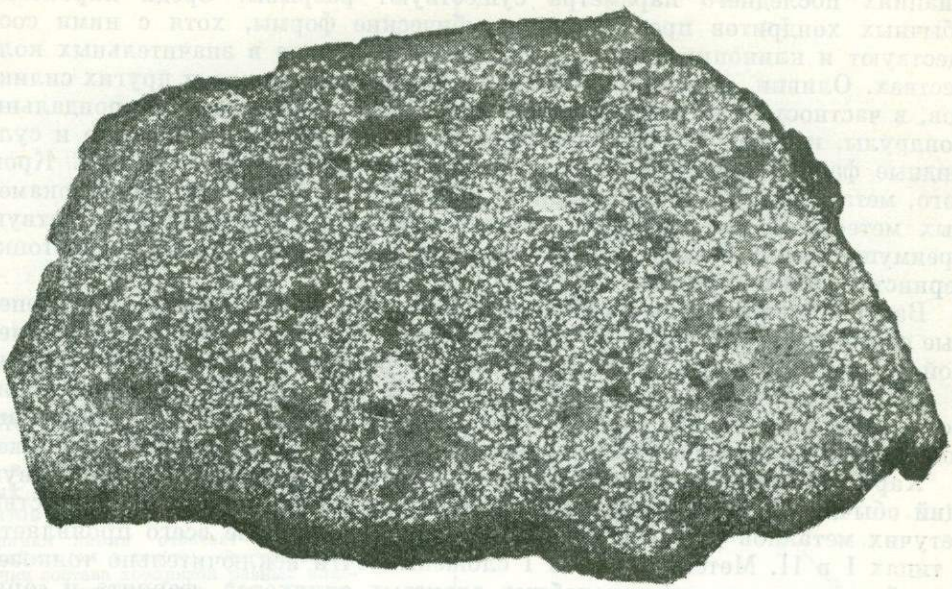


РИС. 6.4. Срез образца мезосидеритового метеорита Hainholz.
Темное — преимущественно силикаты, светлое — железо. Поперечник образца около 20 см.

Каменные метеориты. В минеральном составе этой количественно наиболее важной группы метеоритов преобладают силикаты. В сильно и умеренно восстановленных энстатитовых и обычных хондритах в значительных количествах присутствуют также Fe-Ni-сплавы, роль которых в углеродистых хондритах и ахондритах становится подчиненной.

Резко восстановительный характер энстатитовых хондритов и ахондритов проявляется в наличии сульфидных, карбидных и нитридных минералов, однако наиболее широко распространенные фазы в метеоритах этого класса — энстатит, Fe-Ni-сплавы и троилит. Присутствие в этих метеоритах свободного кремнезема обусловлено не только высокой степенью восстановления, но также более высокой величиной отношения Si/Mg, чем в других хондритах. Высокая степень восстановления оказывает влияние и на обычные минералы, обладающие специфическим составом. В частности, как это было показано Рингвудом [664, 665], в Fe-Ni-сплавах присутствует кремний в состоянии твердого раствора (несколько атомных процентов). Эти сплавы относительно бедны никелем, поскольку практически все железо находится в металлическом состоянии. Следовательно, эти сплавы представлены почти чистым камаситом. Поскольку почти все железо восстановлено до металла, пироксены крайне бедны этим компонентом. Кроме того, как это показали Кейл и Андерсен [395], некоторые сульфидные фазы, в частности троилит и алабандин, представляют собой сложные твердые растворы с участием других металлов, например Ti и Cr.

Судя по минеральному составу, обычные хондриты относятся к числу умеренно восстановленных пород высокотемпературного происхождения. В порядке уменьшения содержания в них присутствуют оливин, пироксен, Fe-Ni-сплав и троилит. Состав силикатов определяется интервалом величин отношения $Fe^{2+}/(Mg + Fe^{2+})$ от 0,15 до 0,30. Существуют, однако, интересные и пока не объясненные разрывы состава у величин этого отношения около 0,20 в оливинах и 0,18 в пироксенах (рис. 6.14). Имеется также приблизительное соответствие между величинами отношений $Fe^{2+}/(Mg + Fe^{2+})$ в силикатах и Ni/(Fe + Ni) в валовом составе сплава (рис. 6.14), хотя и в ва-

риациях последнего параметра существуют разрывы. Среди пироксенов обычных хондритов преобладают ромбические формы, хотя с ними сосуществуют и клинопироксены, часто присутствующие в значительных количествах. Оливин, пироксен, небольшие количества стекла и других силикатов, в частности плагиоклазов, образуют очень характерные сфероидальные хондрулы, которые будут описаны ниже. Наоборот, металлические и сульфидные фазы очень редко встречаются в сфероидальных частицах. Кроме того, металлические фазы хондритов в отличие от железных и железокаменных метеоритов не образуют видманштеттовых структур и присутствуют преимущественно в виде обособленных зерен этих фаз или образуют тонкозернистые смеси плессита.

Важное значение для понимания генезиса хондритов имеют второстепенные особенности состава и его вариации, послужившие основой для двучленной классификации на группы высоко- и маложелезистых и однородных и неоднородных хондритов. Последнее подразделение особенно важно, поскольку отделяются породы явно неравновесные, с резко изменчивым составом фаз, от вероятно равновесных или квазиравновесных.

Характерный минеральный состав углистых хондритов, свидетельствующий обычно об их формировании при низких температурах в присутствии летучих металлов околосолнечного пространства, лучше всего проявляется в типах I и II. Метеориты типа I сложены почти исключительно тонкозернистой смесью серпентиноподобных слоистых силикатов, феррита и «органического» вещества. Иногда в метеоритах этого типа присутствуют также небольшие количества карбонатов, сульфатов и свободной серы. По признаку присутствия слоистых силикатов, феррита и органического вещества метеориты типа II подобны метеоритам типа I. Однако здесь эта ассоциация образует связующую массу для хондр оливина и пироксена, иногда с примесью металлических фаз. Такие хондры явно образовались в условиях, резко отличающихся от обстановки кристаллизации связующей их массы.

Углистые хондриты типа III по минеральному составу, видимо, представляют собой переходную форму к обычным хондритам, особенно к их оливин-пижонитовой группе. Силикатная составляющая представлена преимущественно оливином, с которым ассоциируются небольшие количества пижонита и плагиоклаза. Феррит в них обычно сосуществует с малыми количествами Fe-Ni-сплава. В углистых хондритах также присутствуют включения, обогащенные Ca и Al (полимиктовые структуры), которые рассматриваются некоторыми авторитетными исследователями как конденсаты из солнечной туманности. Некоторые обломочные или полимиктовые хондриты представляют собой смеси материала, напоминающего обычные и углистые хондриты.

В ахондритах присутствуют те же минералы, что и в хондритах, но в иных количественных соотношениях. Кроме того, как это вытекает из названия, у них отсутствует структура хондр. По существу, они имеют обычное строение и во многих случаях обладают гранобластовой структурой, характерной для земных плутонических пород. Некоторые ахондриты представлены практически мономинеральными пироксенитами или дунитами, состоящими почти из одного пироксена или оливина. Однако самый распространенный тип ахондритов — это пироксен-плагиоклазовая разновидность. Некоторые образцы этого типа очень близки к земным габбро как по структуре, так и химическому составу. В единичных ахондритах присутствует значительное количество Fe-Ni-сплава, и многие из них обладают брекчиевидным строением. Вариации окислительного состояния у них почти столь же велики, как и у хондритов: от резко восстановленных энстатитовых до диопсид-оливиновых ахондритов, в которых оливин с содержанием 66% фаялитового компонента сосуществует с магнетитом [496].

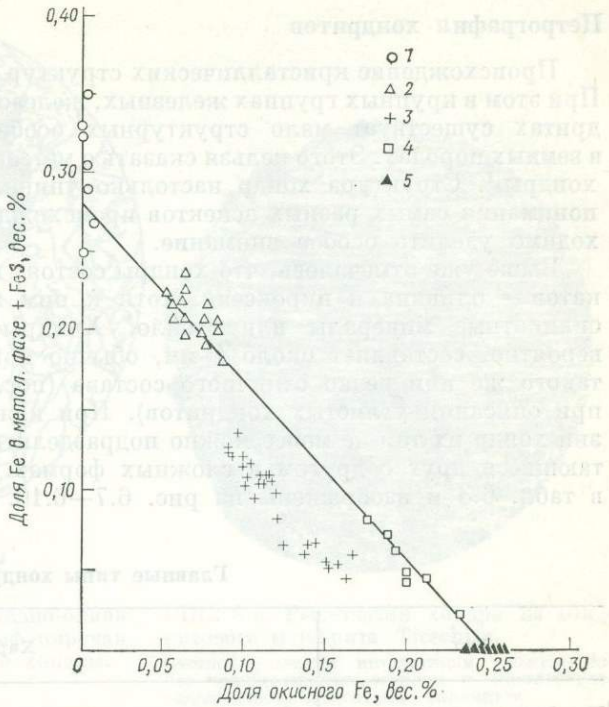


РИС. 6.5. Соотношения окисного железа и количеств этого элемента в виде металла и FeS в различных классах хондритовых метеоритов [494].

Прямая линия отвечает правилам Прайора (см. в тексте). Фигуративные точки состава хондритов разных классов: *1* — энстатитового, *2* — оливин-бронзитового, *3* — оливин-гиперстенового, *4* — оливин-пижонитового, *5* — углистого.

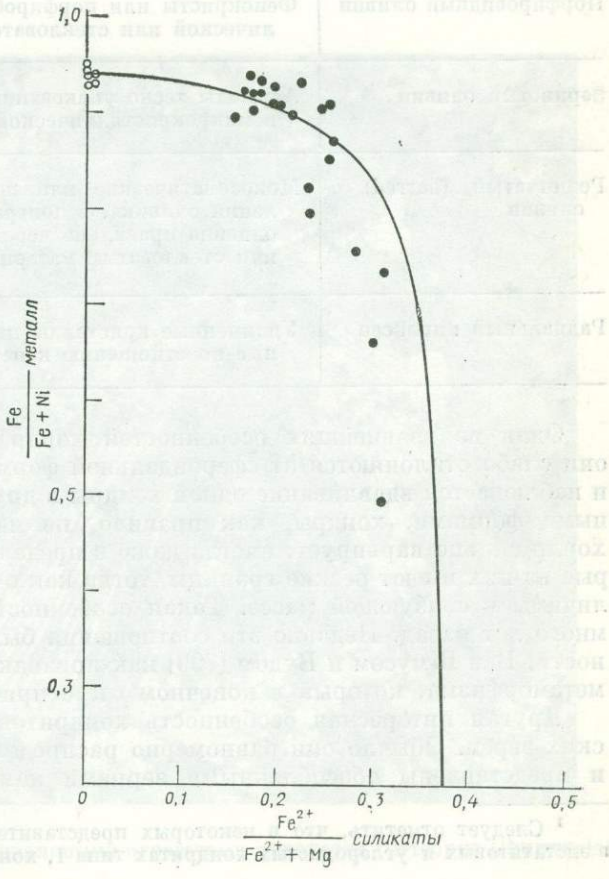


РИС. 6.6. Соотношения величин $Fe/(Fe + Ni)$ в металлической фазе и $Fe^{2+}/(Fe^{2+} + Mg)$ в силикатах различных метеоритов.

Кривая соответствует строгому проявлению правил Прайора (см. текст).

Петрография хондритов

Происхождение кристаллических структур метеоритов недостаточно ясно. При этом в крупных группах железных, железокаменных метеоритов и в ахондритах существует мало структурных особенностей, не наблюдающихся в земных породах. Этого нельзя сказать о метеоритах, в которых присутствуют хондры [1]. Структура хондр настолько уникальна и так много значит для понимания самых разных аспектов происхождения метеоритов, что ей необходимо уделить особое внимание.

Выше уже отмечалось, что хондры состоят почти исключительно из силикатов — оливина и пироксена, хотя к ним могут присоединяться другие силикатные минералы или стекло. Хондры, средний диаметр которых, вероятно, составляет около 1 мм, обычно погружены в связующую массу такого же или резко отличного состава (последний факт уже упоминался при описании углистых хондритов). При кажущемся огромном разнообразии хондр их тем не менее можно подразделить на четыре типа, иногда сочетающиеся друг с другом в сложных формах. Эти типы охарактеризованы в табл. 6.3 и изображены на рис. 6.7—6.10.

Таблица 6.3

Главные типы хондр

Тип	Характеристика
Порфировидный оливин	Фенокристы или порфиробласты оливина в микрокристаллической или стекловатой связующей массе
Зернистый оливин	Агрегаты тесно упакованных равноразмерных зерен оливина в микрокристаллической связующей массе
Решетчатый (barred) оливин	Моносоматические или полисоматические скелетные выделения оливина, в поперечных сечениях которых полосы оливина правильно чередуются с микрокристаллическим или стекловатым материалом
Радиальный пироксен	Удлиненные кристаллы пироксена, радиально расположенные по отношению к некоторой точке на ребре хондры

Одна из главнейших особенностей хондр — их регулярность. Обычно они слабо отклоняются от сфероидальной формы, хотя в некоторых случаях и наблюдается вдавливание одной хондры в другую. Обладая очень правильными формами, хондры, как правило, не нарушены. Индивидуализация хондр сильно варьирует, иногда даже в пределах одного метеорита. Некоторые из них имеют резкие границы, тогда как очертания других почти неразличимы в связующей массе. Такая особенность хондритов отмечалась уже много лет назад. Недавно эти соотношения были интерпретированы, в частности, Ван Шмусом и Вудом [799] как признак наложенного прогрессивного метаморфизма, который в конечном счете приводил к уничтожению хондр.

Другая интересная особенность хондритов — распределение металлических зерен. Обычно они равномерно распределены по всему телу метеорита и представлены обособленными зернами камасита, тэнита или плессита.

[1] Следует отметить, что в некоторых представителях группы хондритов, например в энстатитовых и углеродистых хондритах типа I, хондры вообще отсутствуют.

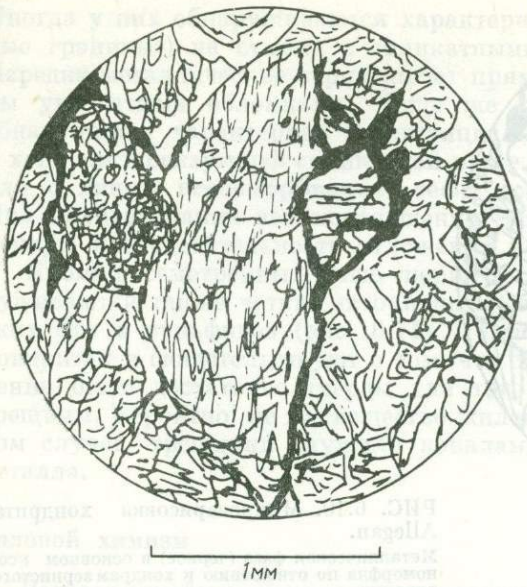


РИС. 6.7. Вдавливание порфировидно-оливиновой хондры в обломок девитрифицированного стекла решетчато-оливиновой хондры.



РИС. 6.8. Решетчатая хондра из хондритового метеорита Tieschitz.

Светлое — оливин; интерстиции сложены более кремнеземистым стеклом и криптокристаллическими агрегатами силикатов.

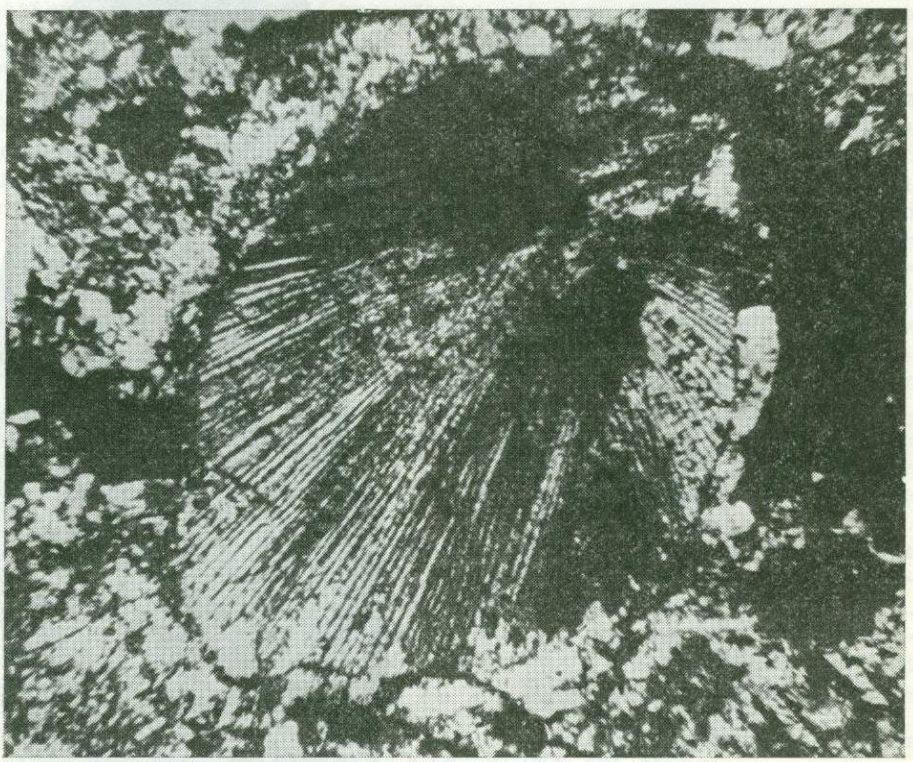


РИС. 6.9. Хондры, сложенные радиальными агрегатами пироксена (метеорит Dhurmsala).



РИС. 6.10. Микрозарисовка хондрита Allegan.

Металлическая фаза (черное) в основном ксеноморфна по отношению к хондрам зернистого оливина.

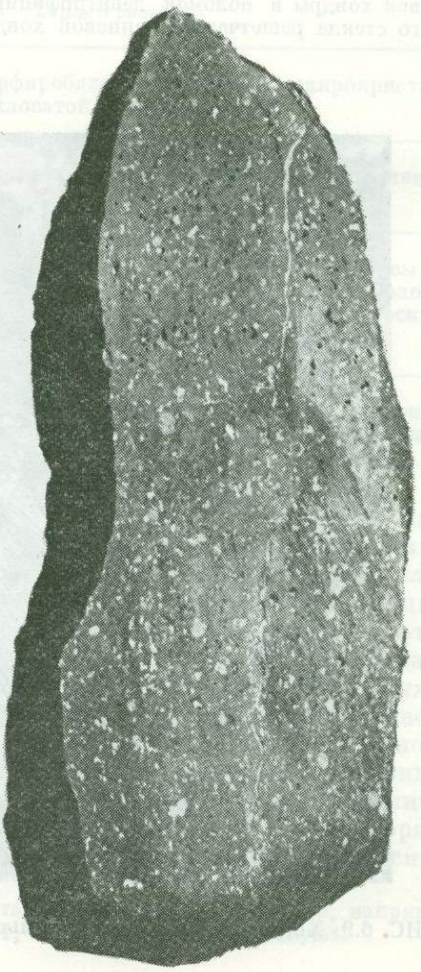


РИС. 6.11. Метеорит Farmington.

Поперечник образца около 25 см.

Иногда у них обнаруживаются характерные вариации состава («диффузионные границы») на стыках с силикатными или иными смежными зернами. Изредка металлические зерна имеют прямолинейные грани или представлены угловатыми обломками. Чаще же они имеют неправильную форму, обнаруживая характерное интерстициальное расположение по отношению к хондрам и связующей силикатной массе, вдаваясь в них тонкими язычками или с явным ксеноморфизмом, тесно соседствуя с хондрами (рис. 6.10). При наличии таких взаимоотношений можно предполагать некоторую временну́ю последовательность отложения компонентов.

Кроме рассмотренных выше «первичных» особенностей в хондритах обнаруживаются также четкие «вторичные» образования в виде жил металлических фаз и сульфидов (рис. 6.11). Такие жилки присутствуют во многих хондритах и свидетельствуют о том, что они до отложения жильного выполнения были достаточно тверды для того, чтобы в них могли возникнуть трещины. Вероятно, не все вещество жилок отлагалось в полости, но, во всяком случае, трещинки служили каналами для миграции мобилизованного металла.

Валовой химизм

Разграничение главных групп метеоритов прямо или косвенно основано на различиях их валового химического состава. Наиболее очевидное проявление этого признака — использование отношения металл/силикаты, по которому метеориты подразделяются на железные, железокаменные и каменные. Состав железных и железокаменных метеоритов настолько непостоянен, что общий химический анализ имеет классификационное значение только при специальных исследованиях. Справедливо это и по отношению ко многим ахондритам, которые представлены резко дифференцированными породами с преобладанием почти мономинеральных составов [1].

Вероятно, наиболее интересны и имеют наибольшее значение вариации состава в группе хондритов. Некоторое время признавалось, что хондриты в целом необычайно однородны по относительным содержаниям нелетучих металлов. Издавна также было установлено, что различные классы хондритов отличаются друг от друга степенью окисления присутствующего в них железа [591, 814]. Впоследствии Прайор [632] подтвердил эти положения своим теперь хорошо известным правилом, которое будет обсуждаться в следующем разделе. В табл. 6.4 приведены валовые химические составы главных классов хондритовых метеоритов. Эти же данные приводятся в табл. 6.5 в пересчете на ат.% за вычетом «летучих» и с общим железом. Из табл. 6.5 очевидно, что содержание железа в хондритах чрезвычайно устойчиво, тогда как в табл. 6.4 видны вариации степени его окисления. Отметим, однако, довольно небольшие, но имеющие важное значение различия в содержании общего железа в высокожелезистой (H) и маложелезистой (L) группах хондритов, которые были впервые отмечены Юри и Крейгом [790].

Слабая дифференцированность хондритов становится очевидной при сопоставлении содержаний нелетучих металлов в них и в солнечном веществе (табл. 6.6); хорошо видно, что соответствие содержаний вполне четкое.

Явная однородность состава хондритов в целом проявляется лишь в отношении нелетучих элементов, но не выдерживается в отношении всех летучих элементов-примесей: Se, Ag, Ga, Pb, Tl, Bi, Hg и In [2]. Фактически наблю-

[1] Обсуждение особенностей валового химического состава нехондритовых метеоритов и их генетического значения можно найти в работах [496, 497, 18].

[2] Исчерпывающие данные о содержании элементов-примесей в метеоритах со ссылками на оригинальную литературу можно найти в работах [18, 666].

Таблица 6.4

Представительные химические анализы хондритовых метеоритов различных групп, вес.% [496, 497, 666]

Компоненты	1	2	3	4	5	6
Fe	23,70	15,15	6,27	4,02	0,00	0,00
Ni	1,78	1,88	1,34	1,43	0,00	0,00
Co	0,12	0,13	0,05	0,09	0,00	0,00
FeS	8,09	6,11	5,89	5,12	3,66 (5) *	5,65 *
SiO_2	38,47	36,55	39,93	34,82	27,81	21,74
TiO_2	0,12	0,14	0,14	0,15	0,08	0,07
Al_2O_3	1,78	1,91	1,86	2,18	2,15	1,59
MnO	0,02	0,32	0,33	0,20	0,21	0,18
FeO	0,23	10,21	15,44	24,34	27,34	22,86
MgO	21,63	23,47	24,71	23,57	19,46	15,24
CaO	1,03	2,41	1,70	2,17	1,66	1,18
Na_2O	0,64	0,78	0,74	0,69	0,63	0,71
K_2O	0,16	0,20	0,13	0,23	0,05	0,07
P_2O_5	Сл.	0,30	0,31	0,20	0,30	0,27
H_2O	0,34	0,21	0,27	0,10	12,86	19,17
Cr_2O_3	0,23	0,52	0,54	0,58	0,36	0,35
NiO	0,11	—	—	0,00	1,53	1,19
CoO	—	—	—	0,00	0,07	0,06
C	0,32	—	0,03	0,19	2,48	2,99
						6,71 **
Сумма	99,89	100,29	99,67	100,08	101,00	100,03

1 – энстатитовый (Daniels, Kuil) [632]: *2* – обычный H (Oakley) [833]; *3* – обычный L (Kyushu) [495]; *4* – углеродистый типа III (Warrenton) [833]; *5* – углеродистый типа II (Mighei) [833]; *6* – углеродистый типа I (Orgueil) [833]. H – высокожелезистый; L – маложелезистый.
*Уиик приводил всю серу в виде FeS, но здесь она дается в виде S, а соответствующее количество железа в виде FeO. ** Органическое вещество.

Таблица 6.5

Представительные химические анализы хондритовых метеоритов различных групп (пересчет анализов на ат.% за вычетом воды, углерода и серы)

Компоненты	1	2	3	4	5	6
Fe	28,52	26,32	21,85	25,72	26,18	27,34
Ni	1,65	1,74	1,27	1,38	1,41	1,37
Co	0,11	0,12	0,04	0,08	0,06	0,07
Si	34,98	33,17	36,17	32,77	31,85	31,12
Ti	0,08	0,10	0,09	0,14	0,09	0,09
Al	1,91	2,04	2,01	2,42	2,90	2,68
Mn	0,02	0,25	0,26	0,16	0,19	0,22
Mg	29,43	31,72	33,92	33,03	33,19	32,48
Ca	1,67	2,34	1,57	2,19	2,04	1,81
Na	1,13	1,37	1,30	1,25	1,40	1,97
K	0,18	0,23	0,17	0,27	0,07	0,12
P	—	0,23	0,25	0,16	0,29	0,33
Cr	0,32	0,37	0,39	0,43	0,33	0,40
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Данные об анализированном материале и источнике сведений см. в табл. 6.4.

Таблица 6.6

Содержания главных нелетучих элементов в Солнечной системе и хондритах, ат.%

Элементы	Солнечная система *	Хондритовые метеориты **
Si	34,7	36,3
Mg	27,4	33,2
Fe	30,9	21,8
Na	2,19	1,59
Al	1,74	3,45
Ca	1,56	1,78
Ni	0,90	0,995
P	0,24	0,182
Cr	0,17	0,283
Mn	0,087	0,249
Ti	0,053	0,0888
K	0,055	0,115

* Содержание железа по данным работы [595], все остальные значения заимствованы из монографии Оллера [13]. ** По Зюссу и Юри [754].

дается последовательное уменьшение содержаний этих элементов от углистых хондритов типа I к обычным хондритам. Рид и др. впервые показали, что Tl, Bi, Pb и Hg присутствуют в углистых хондритах в количествах, на несколько порядков больших, чем в обычных хондритах. Рингвуд [666] сопоставил имеющиеся данные по относительным содержаниям элементов в углистых хондритах типа I и солнечном веществе и получил хорошее соответствие более чем для 30 главных и малых элементов, причем заметные расхождения обнаружились лишь для Y и Yb.

В заключение можно подчеркнуть, что хондритовые метеориты в целом замечательно однородны по содержаниям главных нелетучих металлов и по химизму примерно отвечают Солнцу и Солнечной системе в целом. Однако в них проявилось значительное фракционирование летучих элементов-примесей, в результате чего произошло заметное обеднение метеоритов всех классов, кроме углистых хондритов типа I, по сравнению с солнечным веществом.

Правила Прайора

В результате исследования вариаций химического состава метеоритов Прайор [632, 633] пришел к следующим важным выводам, которые известны как «правила Прайора»:

«Чем меньше количество железоникелевого сплава в хондритовых метеоритах, тем богаче он никелем и тем больше содержание железа в магнезиальных силикатах».

Как видим, в одной части этого положения речь идет об абсолютном количестве железа, тогда как во второй его части говорится о составе железоникелевого сплава и силикатов. Хотя это положение имеет качественный характер, оно будет справедливым лишь в том случае, если содержания главных компонентов, кроме кислорода, будут постоянными, и это условие, как уже отмечалось, действительно выдерживается в хондритах в целом. Юри и Крейг [790] впервые отметили одно следствие из строго количествен-

ной интерпретации правил Прайора: кривая зависимости восстановленного и окисленного железа должна представлять собой прямую линию с отрицательным наклоном, равным единице. Это соотношение может быть выведено следующим образом.

Допустим, что Fe_T — общее железо в г, Fe_M — металлическое железо в г, Fe_S — закисное железо (Fe^{2+}) в г, Σ' — вес всех составных частей, кроме железа и кислорода, O_S — кислород, соединяющийся с Fe^{2+} в г. Тогда

$$O_S = \frac{16{,}0}{55{,}85} Fe_S$$

и весовые доли окисленного и восстановленного железа будут

$$c_{Fe_M} = \frac{Fe_M}{\Sigma' + 0{,}28\, Fe_S + Fe_T},$$

$$c_{Fe_S} = \frac{Fe_S}{\Sigma' + 0{,}28\, Fe_S + Fe_T}.$$

Поскольку $Fe_T = Fe_M + Fe_S$, получаем

$$c_{Fe_M} = \frac{Fe_T}{\Sigma' + Fe_T + 0{,}28\, Fe_S} - c_{Fe_S}. \qquad (6.1)$$

На рис. 6.5 графически изображены заимствованные из работы Мейсона [494] фактически наблюдаемые соотношения, необходимые для проверки выражения (6.1). На этом графике отчетливо видно, что если фигуративные точки оливин-бронзитовых и оливин-пижонитовых хондритов ложатся приблизительно на прямую линию с наклоном, равным единице, то поле оливин-гиперстеновых хондритов располагается ниже этой линии. Такие соотношения, послужившие основанием для разграничения групп высоко- и маложелезистых хондритов, показывают, что правила Прайора имеют лишь полуколичественный характер.

Можно вывести соответствующие соотношения между металлом и составом силикатов, которые отвечают другой части правил Прайора [551]. На любой стадии окисления мольные доли железистого силиката X^S_{Fe} и железа в металлической фазе X^M_{Fe} будут

$$X^S_{Fe} = \frac{Fe^{2+}}{Fe^{2+} + Mg},$$

$$X^M_{Fe} = \frac{Fe}{Fe + Ni}.$$

Тогда, поскольку общее молярное содержание железа $Fe_T = Fe^{2+} + Fe$, получаем следующее соотношение:

$$X^M_{Fe} = \frac{Fe_T - A}{Fe_T - A + Ni}, \qquad (6.2)$$

где

$$A = \frac{X^S_{Fe}\, Mg}{1 - X^S_{Fe}}.$$

Теперь для любых заданных величин общего железа, магния и никеля (Fe, Mg и Ni) по уравнению 6.2 получаем кривую, в которой X^M_{Fe} представляет функцию X^S_{Fe}. Различные величины параметров Fe, Mg и Ni дадут семейство таких кривых, которые всегда будут иметь одну и ту же характеристическую форму.

На рис. 6.6 одна из семейства таких теоретических кривых сопоставляется с некоторыми данными по хондритовым метеоритам. Для кривой, показанной на рисунке, $Fe_T = 0{,}40$, $Mg = 0{,}65$ и $Ni = 0{,}25$. Видно, что фактические данные лишь частично удовлетворяют теоретическому соотношению. Таким

образом, обе части правил Прайора представляют лишь полуколичественную интепретацию.

Рассмотрим, однако, еще одно следствие из правил Прайора, а именно, что при постоянстве Fe_T, Mg, Ni и Si содержание оливина должно закономерно увеличиваться за счет пироксена и металлического железа. Общая реакция для этого процесса может быть записана следующим образом:

$$\underset{\text{пироксен}}{(Mg,\ Fe)\,SiO_3} + \underset{\text{металл}}{Fe} + 1/2\,\underset{\text{газ}}{O_2} \rightleftharpoons \underset{\text{оливин}}{(Mg,\ Fe)_2\,SiO_4}. \qquad (6.a)$$

Влияние этого соотношения на минеральный состав выражается уравнением

$$(\gamma^M_{Fe})^2\,P_{O_2}K_{(5.\,г)} = \left(\frac{X^{Ol}_{Mg}}{X^{Px}_{Mg}}\right)^2\left(\frac{X^{Ol}_{Fe}}{X^{M}_{Fe}}\right)^2, \qquad (6.3)$$

которое является видоизмененным уравнением (5.30). В этом выражении γ^M_{Fe} и X^M_{Fe} — коэффициент и атомная доля железа в металлической фазе соответственно, а P_{O_2} — давление кислорода при допущении, что он имеет характер идеального газа. Теперь, поскольку уже было показано (гл. 5), что константа распределения $K_{(5.g)}$ приблизительно равна 1.13, член в первой скобке с правой стороны уравнения (6.3) остается почти равным единице. Однако X^{Ol}_{Fe}/X^M_{Fe} и γ^M_{Fe} изменяются по мере увеличения P_{O_2}, а поскольку металл окисляется в этом процессе, X^{Ol}_{Fe}/X^M_{Fe} должно возрастать. Кроме того, вследствие соотношений распределения по уравнению (5.29) X^{Px}_{Fe} также одновременно должно возрастать. Следовательно, мы можем определить отношение

$$R = \frac{X^S_{Fe}}{X^M_{Fe}}, \qquad (6.4)$$

которое будет всегда возрастать с увеличением P_{O_2}. В этом отношении X^S_{Fe} — атомная доля Fe^{2+} в сумме силикатов (оливина и пироксена), т. е. имеет такое же значение, как и в уравнении (6.2).

Аналогично можно определить мольную фракцию оливиновой фазы следующим образом:

$$L = \frac{(Mg,\ Fe)_2\,SiO_4}{(Mg,\ Fe)_2\,SiO_4 + (Mg,\ Fe)\,SiO_3 + Fe}. \qquad (6.5)$$

На любой стадии процесса окисления (или восстановления) должно происходить некоторое «развитие реакции», при котором α молей $(Mg, Fe)\,SiO_3$ и Fe реагирует с образованием α молей $(Mg, Fe)_2SiO_4$ или наоборот. В начале окислительного процесса, когда все железо находится в восстановленном металлическом состоянии, должно присутствовать Px^0 молей пироксена состава $MgSiO_3$, Fe^0 молей железа (в твердом растворе с никелем) и Ol^0 молей оливина состава Mg_2SiO_4. Можно, следовательно, записать R и L в значениях α:

$$R = \frac{\alpha\,[(Fe^0 - \alpha) + Ni]}{(Fe^0 - \alpha)\,(Px^0 + 2Ol^0 + \alpha)}, \qquad (6.6)$$

$$L = \frac{\alpha + Ol^0}{Px^0 + Ol^0 + Fe^0 - \alpha}. \qquad (6.7)$$

Если α исключить из обоих этих уравнений, мы получим L как функцию R; это соотношение можно сопоставлять с фактически наблюдаемыми данными. На рис. 6.12 приведены две кривые из семейства, отражающего выведенную функцию. Эти кривые соответствуют разным величинам Ol^0 и Px^0 по одинаковым значениям Fe^0 и Ni. Пунктирная кривая отвечает идеализированному «чисто энстатитовому хондриту» без какого-то ни было исходного оливина,

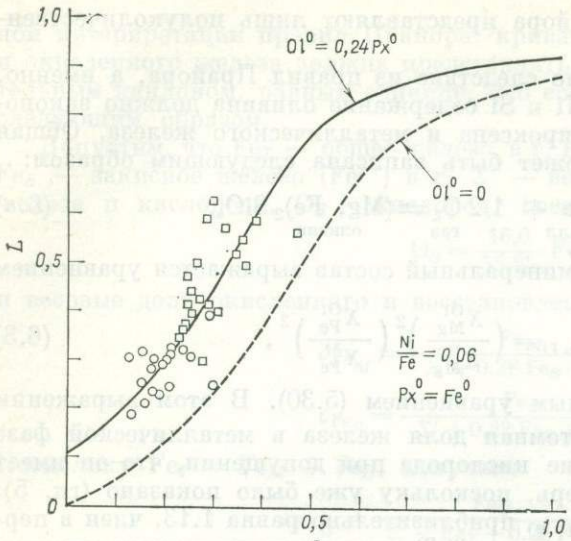


РИС. 6.12. Зависимость величины отношения окисного железа к закисному (R) от мольной доли оливина в сумме молекулярных содержаний оливина, пироксена и металлического железа (L).

Точки соответствуют фактическим величинам в обычных хондритах мало- (квадратики) и высокожелезистых (кружки) групп. Кривые соответствуют теоретической последовательности окисления (пунктирная линия соответствует идеализированным чистым энстатитовым хондритам).

тогда как сплошная соответствует породе такого типа с некоторым реальным количеством оливина. Можно видеть, что, несмотря на значительный разброс фигуративных точек фактических соотношений, соответствие чисто теоретической кривой и наблюдаемых данных довольно хорошее. Следует подчеркнуть, что разброс точек может быть обусловлен в значительной мере ошибками химического анализа, но независимо от этого такого рассеяния следует ожидать по аналогии с ранее показанными отклонениями от идеальных соотношений при количественной интерпретации правил Прайора. Разброс такого рода соответствует природным вариациям количеств Fe, Ni, Mg и Si, вследствие чего возникали различные количества оливина, а также различным величинам отношения Fe^0/Ni.

Состояния окисленности и гидратированности метеоритов [1]

Обычные хондриты и близкие к ним железные и железокаменные метеориты. Как мы видели, метеориты в среднем характеризуются сильно восстановленным состоянием (по земным стандартам), но степень их окисления варьирует в широких пределах. Окислительно-восстановительные процессы сопровождаются большими изменениями энергии и предполагается, что они играли важную роль в формировании метеоритов.

Поскольку приблизительно 90% или даже больше метеоритного вещества относится к системе O — Si — Mg — Fe — Ni, знание термодинамических свойств и фазовых соотношений этой системы может способствовать пониманию общих закономерностей развития химизма метеоритов. В гл. 2 были рассмотрены фазовые соотношения для недосыщенной кремнеземом части системы с особым упором на реакции окисления, приложимые к обычным хондритам. При этом было показано, что равновесие в типичной хондритовой ассоциации сохраняется с увеличением величины $Mg/(Mg + Fe^{2+})$ по мере уменьшения летучести кислорода при постоянной температуре или с увеличением температуры при постоянной летучести кислорода. Пределы вариаций состава железомагнезиальных силикатов обычных хондритов довольно

[1] Вследствие почти неопределимых и неясных содержаний воды в метеоритах всех типов, кроме углистых хондритов, точные оценки состояния их гидратированности определить невозможно.

ограничены и хорошо известны, и, как это мы увидим далее, существуют убедительные доказательства формирования этих метеоритов при температурах ликвидуса, общее поле хондритового вещества на диаграмме P_{O_2} — T определяется вполне четко, как показано на рис. 5.6.

Только что приведенный вывод о характере влияния окислительных процессов на обычные хондриты приложим и к другим типам железных и железокаменных метеоритов, несмотря на отсутствие в них критических фаз хондритовой ассоциации. Это следует из того факта, что, несмотря на обычное отсутствие в пироксеновых палласитах оливина, состав последнего, если он имеется, является примерно таким же, как и в хондритах. В силу известного распределения компонентов между оливином и пироксеном любой гипотетический пироксен в палласите должен иметь такой же состав, как и в обычных хондритах. Поскольку и металлическое железо в палласитах и хондритах имеет сходный состав, можно сделать вывод, что не только температуры образования, но и величины летучести кислорода во всех таких метеоритах должны быть близкими.

Палласитовую ассоциацию можно рассмотреть с учетом того, что реакция (5.r) смещена влево. В ассоциации оливина и железа характеристичного палласитового состава в закрытой системе, после того как P_{O_2} достигнет значений, соответствующих этому составу, образуется минимальное количество $MgSiO_3$, Fe и O_2. Вывод о том, что многие железные и железокаменные метеориты образовались в примерно одинаковых окислительных условиях, ранее уже был сделан Олсеном и Фредрикссоном [602] на основании изучения равновесия с участием фосфатов и фосфидов.

Энстатитовые хондриты и ахондриты. Хотя метеориты этой группы отражают резко восстановительные условия, было бы желательно определить их количественные взаимоотношения с обычными хондритами. Уже отмечалась выше специфичность их минеральных ассоциаций с участием характерных для них сульфидов Ca, Mg и Mn, нитридов кремния и титана при необычном составе Fe-Ni-сплава и силикатов. Кроме того, в них может встречаться свободный кремнезем в виде тридимита, кристобалита или кварца. В этой ситуации можно рассмотреть следующие реакции:

$$\underset{\text{кремнезем}}{SiO_2} \rightleftharpoons \underset{\text{металл}}{Si} + \underset{\text{газ}}{O_2}, \tag{6.b}$$

$$\underset{\text{пироксен}}{FeSiO_3} \rightleftharpoons \underset{\text{металл}}{Fe} + \underset{\text{кремнезем}}{SiO_2} + \underset{\text{газ}}{1/2\,O_2}, \tag{6.c}$$

$$\underset{\text{пироксен}}{MgSiO_3} + \underset{\text{троилит}}{FeS} \rightleftharpoons \underset{\text{алабандин}}{MgS} + \underset{\text{металл}}{Fe} + \underset{\text{кремнезем}}{SiO_2} + \underset{\text{газ}}{1/2\,O_2}, \tag{6.d}$$

$$\underset{\text{пироксен}}{MnSiO_3} + \underset{\text{троилит}}{FeS} \rightleftharpoons \underset{\text{алабандин}}{MnS} + \underset{\text{металл}}{Fe} + \underset{\text{кремнезем}}{SiO_2} + \underset{\text{газ}}{1/2\,O_2}. \tag{6.e}$$

Как уже упоминалось, Рингвуд [664, 665] обнаружил кремний в виде твердого раствора в камасите энстатитовых хондритов. Поскольку в этих метеоритах присутствует также свободный кремнезем, можно рассмотреть реакцию (6.b), равновесие которой определяется следующим уравнением:

$$K_{(b)} = X^M_{Si}\gamma^M_{Si}P_{O_2}, \tag{6.8}$$

в котором $X^M_{Si} = Si/(Si + Fe + Ni)$ — доля кремния в металлической фазе, а γ^M_{Si} — соответствующий коэффициент активности. Хотя для определения $\Delta^0_{(b)}$ этой реакции имеются необходимые термохимические данные, оценка величины и функциональной формы γ^M_{Si} очень затруднительна. Соответствующие расчеты показали, что для наблюдающихся содержаний кремне-

зема в камасите из энстатитовых хондритов величина P_{O_2} должна быть по крайней мере на несколько порядков ниже, чем в поле условий формирования обычных хондритов [1]. Для оценки реакций (6.c) и (6.d), к сожалению, недостаточно имеющихся термохимических данных. Для реакции (6.e) такие данные имеются для всех компонентов, за исключением пироксеновой молекулы $MnSiO_3$. Можно, однако, воспользоваться соответствующими значениями для родонита [2]. Ошибка, обусловленная этим допущением, будет, очевидно, невелика по сравнению с другими источниками погрешностей. Приняв это допущение, получаем уравнение

$$\lg P_{O_2} = 2 \lg K_{(e)} + 2 \lg X_{Mn}^{Px} \gamma_{Mn}^{Px}, \qquad (6.9)$$

в котором $X_{Mn}^{Px} = Mn/(Mg + Fe^{2+} + Mn)$. Также небольшой будет погрешность и в случае, если мы примем $\gamma_{Mn}^{Px} = 1$, поскольку большого отклонения от идеальной смесимости в этом случае ожидать не приходится. Использовав термохимические данные, получаем $\lg K_{(e)}$ как функцию температуры (табл. 6.7).

Таблица 6.7

Зависимость логарифмов константы равновесия реакции (6.e) от температуры

Температура, °К	$\lg K_{(e)}$
298	—49,2
400	—35,5
500	—27,5
600	—22,5
700	—18,7
800	—15,9
900	—13,8
1000	—12,1
1100	—10,7
1200	—9,46
1300	—8,41
1400	—7,62
1500	—6,85

По данным Мейсона [498], в энстатитовом хондрите Khaipur величина $X_{Mn}^{Px} = 3 \cdot 10^{-4}$. Если эту величину подставить в уравнение (6.9) и принять γ_{Mn}^{Px} равным единице, то при 1500 °К, например, $P_{O_2} = 10^{-20}$. Эта точка располагается на диаграмме (рис. 5.6) значительно правее поля обычных хондритов в пределах заштрихованной области, которую мы определили приближенно как поле составов энстатитовых хондритов [3].

Углистые хондриты. В углистых хондритах присутствует наиболее окисленное первичное метеоритное вещество. Общее поле их составов на диаграмме T — $\lg P_{O_2}$ (рис. 5.6) хуже определено по сравнению с обычными хондритами. Особенно это относится к верхним пределам температуры и летучести кислорода. В углистых хондритах типа I и II, как уже отмечалось, оливин, пироксен и Fe-Ni-сплавы присутствуют в виде включений и хондр. Они окружены тонкозернистой связующей массой, состоящей

[1] Личное сообщение И. С. Мак-Каллума.

[2] Это допущение сделано И. С. Мак-Каллумом.

[3] Для энстатитовых хондритов условия кристаллизации оценивались температурами от 900 до 1100°К при $P_{O_2} = 10^{-28}$ атм [452].

из слоистых силикатов, феррита и углеродистого вещества. Эти соотношения позволяют полагать, что рассматриваемая ассоциация в целом неравновесна и, вероятно, формировалась при изменчивых температурах и разных окислительных условиях. Кроме того, в этих метеоритах иногда встречаются включения минералов, которые интерпретировались как конденсаты солнечной туманности [294]. Возможно также, что состав металлической фазы в углистых хондритах отражает состав этой туманности [295].

Наличие серпентиноподобных слоистых силикатов в углистых хондритах должно быть ограничено реакциями дегидратации следующего типа:

$$\underset{\text{серпентин}}{5Mg_3Si_2O_5(OH)_4} \rightleftharpoons \underset{\text{тальк}}{Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2} + 6\underset{\text{оливин}}{Mg_2SiO_4} + 9\underset{\text{флюид}}{H_2O}. \qquad (6.f)$$

Соотношения стабильностей фаз, участвующих в этой реакции, были изучены Боуэном и Татлом [62], а позднее Олсен [599] оценил влияние Fe_2SiO_4 на это равновесие. К сожалению, отсутствие исчерпывающей информации о слоистых силикатах метеоритов побуждает несколько сомневаться в приложимости к ним реакции (6.f). Тальк, в частности, ни разу не отмечался в углистых хондритах, хотя, возможно, он не был найден. Если же все-таки допустить приложимость в данном случае этой реакции, то, судя по данным Олсена, при формировании углистых хондритов при температурах ниже 400 °К должно было быть очень низкое давление воды (<1 атм).

Кроме водных силикатов в углистых хондритах типа I присутствуют водные магнезиальные сульфаты. Сомнительно, однако, чтобы столь большая степень гидратации, как у этих минералов, могла проявиться вне земной обстановки [162]. Поэтому благоразумнее пока воздержаться от каких-либо выводов.

Реакции с участием углерода в метеоритах

Значительные содержания углерода присущи только некоторым типам метеоритов, в частности, конечно, углистым хондритам и некоторым железным метеоритам, однако он повсеместно в измеримых количествах присутствует и в обычных хондритах, а также в метеоритах других типов. Несмотря на умеренное содержание, генетическое значение этого элемента очень велико, поскольку он чутко фиксирует обстановку кристаллизации метеоритов.

Так, например, в хондритах и других метеоритах обычно присутствует твердый углерод в виде графита или его аморфного аналога, причем поля устойчивости этих фаз на диаграмме $T - \lg P_{O_2}$ хорошо определены. Если допустить, что достигалось равновесие с газовой фазой, могли осуществляться реакции, уже обсуждавшиеся в гл. 5, в частности реакции (5.c), (5.d) и (5.f). Важное значение имеют также реакции

$$\underset{\text{графит}}{C} + \underset{\text{газ}}{O_2} \rightleftharpoons \underset{\text{газ}}{CO_2}, \qquad (6.g)$$

$$\underset{\text{графит}}{C} + 1/2\,\underset{\text{газ}}{O_2} \rightleftharpoons \underset{\text{газ}}{CO}. \qquad (6.h)$$

Этими реакциями регулируются P_{CO} и P_{CO_2} для любых значений температуры и окислительных условий. На рис. 6.13 показаны вариации величин этих парциальных давлений, полученные для типичной ассоциации обычных хондритов. Из диаграммы явствует, что в этой ассоциации CO должна преобладать над CO_2 и что парциальные давления этих газов достигают ощутимых величин в присутствии свободного углерода. Можно также показать [552], что по мере уменьшения P_{O_2} уменьшается также отношение P_{CO_2}/P_{CO} и абсолютные величины P_{CO} и P_{CO_2}.

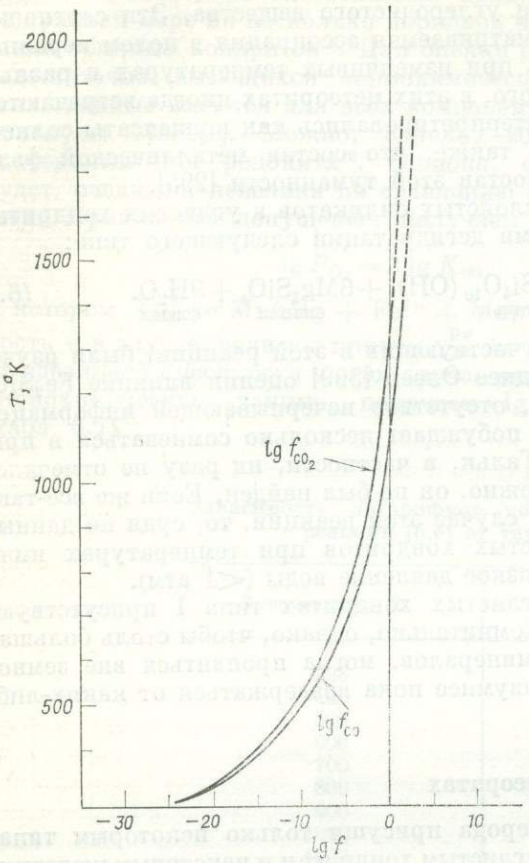


РИС. 6.13. Теоретическая зависимость логарифма летучести CO и CO_2 от температуры в ассоциации оливин — пироксен — чистое металлическое железо — графит с оливином, имеющим железистость $Fe^{2+}/(Mg + Fe^{2+}) = 0{,}22$.
Диаграмма отвечает степени окисления, присущей обычным хондритам.

В случаях недостатка углерода в металлической фазе в твердом растворе могут присутствовать фактически все его элементарные формы, так что следует прибегнуть к реакции следующего типа:

$$\underset{\text{металл}}{C} + \underset{\text{газ}}{1/2O_2} = \underset{\text{газ}}{CO}. \qquad (6.i)$$

Из этой реакции следует, что парциальные давления газообразных форм углерода должны быть пропорциональны активности углерода в сплаве.

Если в рассматриваемую углеродсодержащую систему вводится водород, возникают соотношения так называемых органических соединений со сложной термодинамикой и кинетикой. Наиболее типичными представителями этого класса соединений являются, конечно, углеводороды, а среди последних самыми многочисленными должны быть высокоустойчивые вещества рядов парафина и бензола. Равновесные реакции углеводородов парафинового ряда, графита и водорода можно представить следующим образом:

$$\underset{\text{графит}}{nC} + \underset{\text{газ}}{(n+1)H_2} = \underset{\text{газ}}{C_nH_{2n+2}}. \qquad (6.j)$$

Соответствующая константа равновесия будет

$$K_{(j)} = \frac{P_{C_nH_{2n+2}}}{P_{H_2}^{n+1}}. \qquad (6.10)$$

Термохимические расчеты показывают, что $K_{(j)}$ сильно возрастает с падением температуры, и, соответственно, в некоторой равновесной смеси должна

увеличиваться доля относительно высокополимеризованных углеводородов. Однако в большей части интервала температур, при которых достижимо такое равновесие, должны преобладать легкие углеводороды — CH_4, C_2H_6 и т. д.

К сожалению, за недостатком места нельзя более подробно рассмотреть интересную проблему органических соединений в метеоритах. Следует, однако, отметить, что соединения углерода в метеоритах представляют собой объект всевозрастающих интенсивных исследований. В настоящее время большинство работ непосредственно направлено на выяснение происхождения углеводородов в углеродистых хондритах [752]. В дальнейшем, вероятно, исследования в этой области будут касаться углерода как индикатора обстановки формирования метеоритов в более широких аспектах.

Реакции с участием соединений серы и фосфора в метеоритах

Сульфиды, фосфиды и фосфаты относятся к числу наиболее распространенных второстепенных минералов в большинстве метеоритов. Наряду с другими уже рассмотренными минеральными ассоциациями эти фазы также представляют информацию о физико-химической обстановке на различных стадиях эволюции метеоритов.

Одна из наиболее очевидных реакций металлического железа и его сульфида следующая:

$$\underset{\text{металл}}{Fe} + \underset{\text{газ}}{1/2S_2} \rightleftharpoons \underset{\text{троилит}}{FeS}. \qquad (6.k)$$

Троилиту в земных породах соответствует пирротин, всегда обнаруживающий дефицит железа, величина которого зависит от летучести серы [1]. Как это отчетливо показано в работе [780], при любой данной температуре избыток серы в пирротине (в термодинамическом смысле) достигает наибольшей величины, когда этот сульфид сосуществует с пиритом, и устойчиво уменьшается до стехиометрии FeS на границе FeS — Fe. Для большей части интервала температур, проявляющихся при формировании метеоритов, P_{S_2}, отвечающее равновесию реакции (6.k), не превышает 10^{-4} атм. Однако при температурах выше примерно 1200 °K $P_S > P_{S_2}$, в связи с чем в газовой фазе начинает преобладать моноатомная сера.

В некоторых метеоритах в качестве второстепенной фазы присутствует сфалерит, образующий с пиритом твердые растворы широкого интервала смесимости. Система Zn — Fe — S изучалась Бартоном и Тулмином [34], а также Скоттом и Барнсом [713]. Использовав экспериментальные данные Бартона и Тулмина [34], Шварц и др. [706] вычислили следующее предварительное соотношение между X^{Sp}_{FeS} (мольная доля FeS в сфалерите, сосуществующем с троилитом), давлением (кбар) и температурой (°K):

$$\ln X^{Sp}_{FeS}(P, T) = \ln(1{,}5 \cdot 10^{-4}T + 0{,}394) - \frac{P(5{,}803 - 4{,}806 \cdot 10^{-4}T) - 5{,}22 \cdot 10^{-3}P^2}{8{,}206 \cdot 10^{-2}T}. \qquad (6.11)$$

В метеоритных сфалеритах мольная доля FeS колеблется от 0,34 до 0,49. Для того чтобы определить давление при равновесии, необходимо оценить температуру, при которой достигаются конечные равновесные величины FeS. Возможный интервал температуры составляет 350—600 °C. Шварц и др. [706] приняли нижний температурный предел и нашли, что для большинства изученных ими метеоритов (Odessa, Campo del Cielo, Sardis, Bogou, Gladstone)

[1] Фазовые соотношения и особенности твердых растворов пирита, пирротина и металла детально рассмотрены в работе [780].

давление конечного равновесия при этой температуре варьирует от 1,7 до 3,4 кбар.

При температурах порядка 1200 °К в зависимости от присутствия или отсутствия дополнительных компонентов существуют котектические соотношения между тэнитом, троилитом и обогащенным Ni расплавом, что установлено при экспериментальном исследовании [121]. При небольшом содержании Ni эта система кристаллизуется в виде смеси троилита и тэнита, но, если величина отношения Ni/Fe превышает 0.2, продукт закалки представляет собой сросток металлической фазы, троилита и пентландита.

Реакции и фазовые равновесия с участием фосфора в различных его формах и комбинациях в метеоритах изучались Олсеном и Фредрикссоном [602], Бухвальдом [82], Олсеном и Фухсом [601], а также Гольдштейном и Доаном [255]. Экспериментально было показано [1], что присутствие фосфора резко повышает температуру перехода камасит — тэнит (рис. 5.4). Кроме того, фосфор понижает температуру ликвидуса в системе Fe — Ni — P, так что при содержании P около 1 вес.% этот ликвидус отвечает температуре 1250 °К [82]. Поскольку содержания элементарного фосфора в металле, превышающие 0,5%, редки, условия для возникновения таких жидкостей реализовались редко. Однако в тех случаях, когда эффект фосфора усиливался FeS, расплавы иногда могли возникнуть даже при более низких температурах.

Не ясно, какую роль могло играть плавление в эволюции многих железных и железокаменных метеоритов. Однако возможны определенные реакции, связывающие фосфидные, металлические и фосфатные фазы таких метеоритов, которые формально приложимы ко всем случаям присутствия этих критических фаз независимо от того, проявлялось или не проявлялось плавление. Так, Олсен и Фредрикссон [602] в некоторых октаэдритах наблюдали следующие реакции между фазами:

$$\underset{\text{металл}}{3Fe} + \underset{\text{металл}}{2P} + \underset{\text{газ}}{4O_2} \rightleftharpoons \underset{\text{саркопсид}}{Fe_2(PO_4)_2}, \qquad (6.l)$$

$$\underset{\text{оливин}}{3Mg_2SiO_4} + \underset{\text{металл}}{4P} + \underset{\text{газ}}{8O_2} + \underset{\text{металл}}{6Fe} \rightleftharpoons \underset{\text{фаррингтонит}}{2Mg_3(PO_4)_2} + \underset{\text{оливин}}{3Fe_2SiO_4}, \qquad (6.m)$$

$$\underset{\text{оливин}}{3Mg_2SiO_4} + \underset{\text{шрейберзит}}{4Fe_3P} + \underset{\text{газ}}{8O_2} \rightleftharpoons \underset{\text{фаррингтонит}}{2Mg_3(PO_4)_2} + \underset{\text{оливин}}{3Fe_2SiO_4} + \underset{\text{металл}}{6Fe}. \qquad (6.n)$$

Отметим прежде всего, что в реакциях (6.l) и (6.m) участвует фосфор, растворенный в металлической фазе. Если допустить, что некоторое количество магния также растворено в саркопсиде, и если считать, что никель в металлической фазе присутствует в постоянном количестве, то в соответствии с правилом фаз реакции (6.l) и (6.m) должны быть трехвариантными. В реакции (6.n) участвует дополнительная фаза — шрейберзит, и, следовательно, в этом случае система при постоянном содержании Ni становится бивариантной [2]. Таким образом, она похожа на главную ассоциацию обычных хондритов (рис. 5.6) в том отношении, что при фиксированном составе оливина $\lg P_{O_2}$ представляет собой моновариантную функцию температуры. Как уже отмечалось ранее, при учете ассоциаций фаз, изученных Олсеном и Фредрикссоном [602], устанавливается, что окислительное состояние таких железных метеоритов и обычных хондритов было близким.

[1] Сылки на многие более ранние экспериментальные работы по системе Fe—Ni—P можно найти в работе [82].

[2] Для того чтобы аналитически доказать это положение, необходимо принять во внимание несколько дополнительных обменных реакций с участием оливина, шрейберзита и фаррингтонита.

Распределения элементов в метеоритах

В гл. 1 и в других разделах уже указывалось, что связанные друг с другом сложные равновесия, подобные рассматриваемым здесь, отчасти зависят от функций распределения элементов между сосуществующими фазами, причем эти функции в свою очередь зависят от температуры и давления. Однако в гл. 5 было также отмечено, что роль распределений становится небольшой, когда константа распределения приближается к единице, а характер твердых растворов — к идеальному. В таких условиях ошибки, обусловленные игнорированием влияния температуры на константу распределения, приобретают такой же порядок или становятся даже меньше, чем ошибки, связанные с погрешностями термохимических данных для высокоэнергетических реакций, сопровождающихся окислением. Независимо от этого распределение элементов потенциально представляет очень эффективный инструмент для установления температур и давлений кристаллизации.

К сожалению, большинство важных равновесий распределения элементов, проявляющихся в метеоритах, пока установлено недостаточно четко. Лучше всего из них известны распределения таких элементов, как Ni, Co и Fe среди металлических фаз, которые строго ограничены кинетическими факторами. Поскольку тэнит и камасит несмесимы при температурах ниже 700 °K, трудно ожидать, что при изучении этих фаз будет получена надежная информация относительно какого-либо высокотемпературного периода. Как уже указывалось ранее [552], в качестве ассоциации, которая потенциально может быть использована в целях высокотемпературной термометрии, следует рассматривать пару оливин — пироксен. Для этого равновесия имеются экспериментальные данные [450, 507, 575, 838], однако в них проявляется большой разброс, свидетельствующий о том, что степень равновесия, достигнутая в лабораторных условиях, недостаточна для установления вариаций константы этого равновесия в зависимости от температуры. На рис. 6.14 сведены некоторые фактические данные по распределению железа и магния в этой паре минералов. Можно видеть, что точные данные [396], основанные на электронном микрозондировании, располагаются очень плотно, тогда как в более ранних материалах Рингвуда, по которым выведена величина $K_{(5\cdot q)} =$

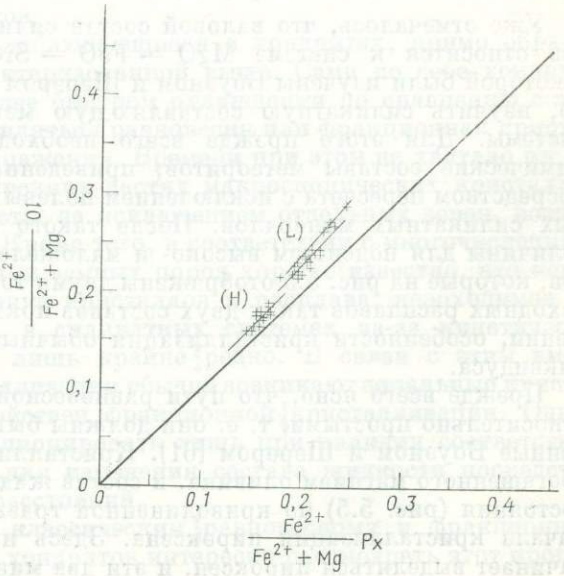


РИС. 6.14. Соотношения железистости оливинов и сосуществующих с ними пироксенов в обычных хондритах высоко- и маложелезистой групп [396].

Линии, проведенные через группы точек, приблизительно соответствуют кривым распределения, основанным на модели идеальной смесимости с последовательно возрастающими величинами коэффициента распределения.

= 1,13, точки распределены по трем группам с последовательно возрастающим смещением в сторону от линии, наклоненной под углом 45°, по мере увеличения отношения $Fe^{2+}/(Mg + Fe^{2+})$. Линейная концентрация точек в этих группах приближенно соответствует кривым распределения для идеальных растворов с последовательно возрастающими величинами $K_{(э.ч)}$, так что, если эта константа уменьшается с увеличением температуры, такие данные можно интерпретировать как свидетельствующие о том, что высокожелезистая группа кристаллизовалась при более высоких температурах, чем маложелезистая. В следующем разделе, однако, будет показано, что такая интерпретация является, вероятно, ошибочной.

Банч и др. [88], Фодор и др. [222], Ван Шмус и Коффман [798], Банч и Олсен [89] для оценки температуры кристаллизации обычных хондритов использовали состав сосуществующих Ca-пироксена и ортопироксена. Результаты последних авторов свидетельствуют о равновесной перекристаллизации в интервале температур от 750 до 950 °С. Оценки температур по двупироксеновому термометру затруднительны в связи с необходимостью очень точных сведений о составе сосуществующих минералов и недостатком термодинамических данных для тройных пироксеновых твердых растворов [699]. Как указывали Банч и Олсен [89], оценки температур Фодора и др. [222] были завышены вследствие аналитических ошибок. Однако данные Онумы и др. [605] по распределению изотопов кислорода можно интерпретировать как доказательство гомогенизации минералов при магматических температурах. Проблема оценки температур по фракционированию главных элементов не может быть решена при современном уровне наших знаний термодинамики кристаллических твердых растворов.

Помимо равновесий распределения Fe — Mg в метеоритах имеется в принципе большое количество индикаторов обстановки формирования в виде распределений малых и менее известных главных элементов. Так, в работе Банча и др. [88] отмечено, например, очень упорядоченное распределение Mn. Можно полагать, что весьма различная зависимость функций распределения от кинетических факторов позволит в конечном счете детально расшифровать на основании этих данных историю охлаждения метеоритов.

Механизмы ликвидусной кристаллизации хондритов

Уже отмечалось, что валовой состав силикатной составляющей метеоритов относится к системе $MgO — FeO — SiO_2$, ликвидусные соотношения в которой были изучены Боуэном и Шерером [61]. Желательно, следовательно, изучить силикатную составляющую метеоритов с точки зрения этой системы. Для этого прежде всего необходимо «нормализовать» валовые химические составы метеоритов, приведенные, в частности, в табл. 6.4, посредством пересчета с исключением полевых шпатов и других второстепенных силикатных минералов. После такого пересчета получаются средние величины для подсистем высоко- и маложелезистой групп обычных хондритов, которые на рис. 5.5 отображены двумя точками. Рассмотрение поведения исходных расплавов таких двух составов покажет, хотя бы в первом приближении, особенности кристаллизации обычных хондритов при температурах ликвидуса.

Прежде всего ясно, что пути равновесной кристаллизации должны быть относительно простыми, т. е. они должны быть такого же типа, как установленные Боуэном и Шерером [61]. Кристаллизация начинается с выделения обогащенного магнием оливина, и состав жидкости изменяется на диаграмме состояния (рис. 5.5) по криволинейной траектории до достижения границы начала кристаллизации пироксена. Здесь из расплава вместе с оливином начинает выделяться пироксен, и эти два минерала вступают в реакционные

взаимоотношения с участием SiO_2 расплава. В период соосаждения оливина и пироксена составы этих двух минералов на каждой стадии определяются связующей линией, точная ориентировка которой представляет функцию температуры и давления. Эта связующая линия служит основанием треугольника, вершина которого отвечает составу сосуществующего расплава. По мере кристаллизации линия смещается вправо, вплоть до того момента, когда она достигнет точки исходного валового состава. Здесь кристаллизация заканчивается. В процессе кристаллизации происходит непрерывный обмен Mg и Fe между кристаллами и расплавом, так что по окончании кристаллизации консолидировавшаяся масса состоит из гомогенных оливина и пироксена, составы которых на диаграмме отображаются конечной связующей линией, фиксирующей температуру и давление, соответствующие моменту исчезновения последних остатков жидкости. Следует подчеркнуть, что в расплавах с валовыми составами, отвечающими маложелезистой группе L хондритов, кристаллизация заканчивается при слегка меньшей температуре, чем у расплавов высокожелезистой группы H.

Можно рассмотреть и другой способ кристаллизации, часто обсуждаемый применительно к таким системам, а именно фракционную кристаллизацию, играющую очень важную роль в интерпретациях земных магматических пород. В этом случае ранее образовавшиеся обогащенные магнием кристаллы непрерывно удаляются или изолируются от расплава, в связи с чем фактический валовой состав непрерывно смещается на диаграмме вправо и система обогащается FeO. Этот процесс может заходить настолько далеко, что достигается тройная инвариантная точка и вместо пироксена кристаллизуются обогащенный железом оливин и фаза свободного кремнезема. Как это хорошо известно, фракционная кристаллизация может осуществляться по нескольким механизмам посредством осаждения кристаллов или за счет изоляции вещества в результате образования зональных кристаллов. Установление факта проявления того или иного из этих механизмов вместе с тем служит и доказательством фракционной кристаллизации.

Представляется очевидным, по крайней мере в общих чертах, что однородные хондриты похожи на продукты равновесной кристаллизации, тогда как неоднородные обнаруживают некоторые признаки фракционной кристаллизации в виде зональных кристаллов и других особенностей. Однако этот вывод приходится делать лишь в самой общей форме ввиду наличия определенных противоречивых фактов.

Прежде всего структуры, наблюдающиеся в хондритах, прямо обратны схеме кристаллизации, охарактеризованной выше. Сами по себе хондрулы свидетельствуют о гораздо более быстром охлаждении по сравнению с тем, при котором могли бы осуществляться равновесия или фракционная кристаллизация в их классическом выражении. Времени при этом не хватало ни для обмена компонентами во внутренних частях макроскопических кристаллов, ни для образования зональности, за исключением отдельных зерен, возникших до обособления хондрул. Кроме того, в соответствии с многочисленными экспериментами и наблюдениями земных пород хорошо известно, что непрерывное взаимное приспособление кристаллов и расплава, необходимое для равновесной кристаллизации, в силикатных системах из-за кинетических факторов бывает возможным лишь крайне редко. В связи с этим вместо продуктов равновесной кристаллизации обычно возникают зональные кристаллы такого типа, который свойствен фракционной кристаллизации. Однако и этот механизм может функционировать лишь при наличии соответствующего времени, необходимого для изменения состава жидкости посредством диффузии в пределах макрорасстояний.

В качестве альтернативы классическим равновесному и фракционному способам кристаллизации для хондритов интересно рассмотреть этот процесс,

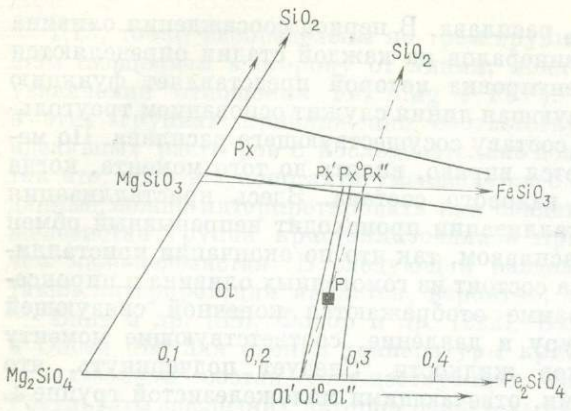


РИС. 6.15. Часть диаграммы состава системы $MgO - FeO - SiO_2$ (увеличенный фрагмент диаграммы рис. 5.5).

Иллюстрируется идеализированный предельный случай быстрого охлаждения и кристаллизации. Пунктирная линия Ol′ — P — Px″, которая также проходит через вершину SiO_2, отображает охлаждающуюся смесь кристаллов и стекла с различными соотношениями оливин/пироксен и с постоянной величиной отношения Mg/Fe^{2+}. Линии Ol′ — Px′, Ol — Px⁰ и Ol″ — Px″ отражают правильные, но неравновесные соотношения при температурах, вероятно, несколько меньших ликвидусных.

как контролируемый кинетическими факторами, таким образом, чтобы нашли объяснение как признаки быстрого охлаждения, так и гомогенность минерального состава однородных хондритов. В такой модели, основанной на представлениях Фредрикссона [223], прежде всего следует рассмотреть крайний случай, при котором охлаждение осуществляется столь быстро, что в отвердевающем или кристаллизующемся веществе не может осуществиться никакой диффузии или она будет очень незначительной. Графически эта ситуация иллюстрируется рис. 6.15. Для валового состава расплава P соотношения компонентов в сосуществующих оливинах и пироксенах должны отвечать точкам Ol′ и Px″, расположенным на пунктирной линии, исходящей из вершины SiO_2. В противоположность этому приближенно равновесные составы нескольких пар этих минералов, взятых из рис. 6.14, фиксируются точками Ol′ — Px′ и Ol″ — Px″, соединенными сплошными линиями.

Таким образом, если рассмотренный выше идеальный предельный случай и реализовался, то впоследствии эти соотношения затушевывались при отжиге или перекристаллизации. Можно, однако, утверждать, что эти предельные взаимоотношения вообще не проявлялись. Для подтверждения последнего обратимся к решетчатым хондрам, в которых оливиновые пластинки толщиной около 10^{-2} мм разделены пироксеноподобным стеклом или микрокристаллическим материалом. В этом случае при образовании пластинок оливина Si^{4+} должен был, очевидно, диффундировать из места их кристаллизации и, наоборот, туда должны были мигрировать Mg^{2+} и Fe^{2+}. Но если такая миграция действительно осуществляется, то времени должно хватать и для установления распределения, соответствующего температуре закалки [1]. Другими словами, временны́е масштабы кристаллизации и обмена ионами должны быть одинаковыми. Кроме того, представляется вероятным, что размеры пластинок в решетчатых оливиновых хондрах будут в значительной мере определяться расстояниями диффузии участвующих в этом процессе ионов, особенно Si^{4+}, который в данном случае должен быть наименее подвижным.

Посредством такой быстрой «квазиравновесной» кристаллизации можно объяснить гомогенность кристаллов и упорядоченное распределение компонентов, наблюдающиеся в однородных хондритах. Необходимо, однако, еще объяснить вариации валового состава, обусловливающие возникновение хондр с переменными количественными соотношениями оливина и пироксена. Для этого нужно обратиться к деталям формирования хондр. К сожалению, почти ничего не известно о механизме образования хондр, за исключением

[1] Нельзя, однако, считать, что эта температура отвечает «средней» температуре ликвидуса.

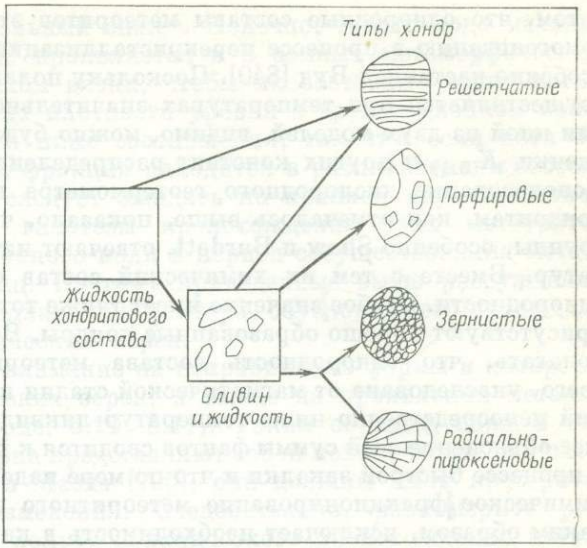


РИС. 6.16. Общая схема образования хондр различного типа в результате неспецифического быстрого разрушительного процесса, приводящего к разделению кристаллов и жидкости.

того, что расплав, видимо, должен был фрагментироваться или дезинтегрироваться, в результате чего возникала валовая химическая неоднородность. Можно, следовательно, говорить о «неспецифичном процессе дезинтеграции», при котором взвесь кристаллов в расплаве разделялась на оливин и пироксеноподобную жидкость. Такое явление в особенности должно было реализоваться в поле кристаллизации оливина, вероятно, одновременно с кристаллизацией этого минерала. На рис. 6.16 изображена общая схема образования главных структур хондритов. В соответствии с этой схемой хондры решетчатого оливина и радиального пироксена в наибольшей степени отвечают составам возможных жидкостей, тогда как порфировидные хондры соответствуют взвесям или кумулятам кристаллов в расплавах. Однако, как это зафиксировано точками на рис. 5.5, лишь решетчатые хондры по составу отвечают силикатной составляющей метеоритов в целом. Радиально-пироксеновые хондры, естественно, отражают состав расплава, близкого к пироксеновому сечению системы, т. е. в данном случае процесс дезинтеграции расплава осуществлялся с заметной дифференциацией. В противоположность этому порфировые оливиновые хондры, по крайней мере в случаях, когда они хорошо развиты, должны свидетельствовать о периоде относительно медленного охлаждения и кристаллизации в поле оливина до того, как произошла дезинтеграция, а следовательно, они должны быть несколько обогащены магнием.

Реальную температуру проявления процесса квазиравновесной кристаллизации, предположительно фиксируемую $K_{(5.q)}$, можно оценить только грубо. Допустим, например, что температуры ликвидуса, приведенные на рис. 5.5, понижаются вследствие влияния дополнительных компонентов. Если такое понижение составит около 100 °К, то температура закалки должна колебаться в пределах от 1800 до 1600 °К. Возможно также, что слегка бóльшая величина $K_{(5.q)}$ в хондритах маложелезистой группы действительно отражает расширение интервала закалки в сторону понижения температур ликвидуса, связанное с присутствием в этих метеоритах большего количества FeO.

Необходимо подчеркнуть, что изложенное выше толкование природы однородных хондритов — лишь одно из нескольких возможных. Наиболее известная в настоящее время альтернативная интерпретация заключается

в том, что однородные составы метеоритов этого типа попросту отражают гомогенизацию в процессе перекристаллизации или «метаморфизма», на чем особенно настаивал Вуд [840]. Поскольку полагают, что перекристаллизация осуществляется при температурах значительно ниже ликвидуса, выбор той или иной из двух моделей, видимо, можно будет сделать посредством точной оценки $K_{(5.q)}$ и других констант распределения как функций температуры. Использование кислородного геотермометра применительно к однородным хондритам, как отмечалось выше, показало, что многие из метеоритов этой группы, особенно Shaw и Burdett, отвечают интервалу магматических температур. Вместе с тем их химический состав отличается высокой степенью однородности. Особое значение имеет также тот факт, что в метеорите Burdett присутствуют хорошо образованные хондры. Все это вместе взятое позволяет полагать, что однородность состава метеоритных минералов, вероятнее всего, унаследована от магматической стадии или по крайней мере от состояний непосредственно ниже температур ликвидуса. Таким образом, простейшее объяснение всей суммы фактов сводится к тому, что хондры образовались в процессе быстрой закалки и что по мере падения температуры проявлялось химическое фракционирование метеоритного вещества. Эта интерпретация, таким образом, исключает необходимость в каком-либо наложенном повторном нагревании или метаморфизме метеоритного вещества.

Происхождение металлических компонентов хондритов

Любая исчерпывающая гипотеза происхождения хондритовых м оритов должна учитывать не только наличие хондр и связующей их силикатной массы, но и металлических зерен. В большинстве недавно опубликованных работ, посвященных хондритам, происхождение и даже способы образования этих зерен не рассматриваются. Однако Юри и Маеда [795] в результате исследования многочисленных хондритов пришли к выводу, что металлические зерна — это остатки ранее существовавшего «первичного объекта», согласно космогонической концепции, предложенной Юри. Предполагается, что этот объект раздробился и воссоздался с образованием хондритов. Главным основанием для такого заключения послужило присутствие некоторых дезинтегрированных, трещиноватых и смещенных металлических зерен, наличие тэнита и камасита в обособленных зернах и «диффузионные границы» некоторых металлических зерен.

Прежде чем излагать нашу концепцию происхождения металлических зерен, рассмотрим вопрос о равновесном состоянии комбинированной системы силикатов и металла. Хотя и существуют признаки приближения к равновесию между металлом и силикатами (ранее обсуждавшееся окисление и характерные распределения элементов между фазами), случаи тесного приближения к полному равновесию пока не установлены. Вместе с тем уже отмечалось, что металлические зерна очень равномерно распределены среди силикатов. Это свидетельствует о том, что рассматриваемая система никогда не находилась в состоянии равновесия в условиях гравитационного поля. Последнее утверждение вытекает из условия непременного совмещения химического равновесия с механическим. Равномерное распределение металлических зерен явно не отвечает этому требованию. Для того чтобы оценить эти соотношения с точки зрения свободной энергии, представим, что 1 см^3 металла плотностью δ_M располагается выше 1 см^3 силиката плотностью δ_S, причем $\delta_M > \delta_S$. Если расстояние, разделяющее эти зерна, Δh, а ускорение силы тяжести g, свободная энергия, высвобождающаяся при взаимной перемене мест рассматриваемых зерен, составит

$$\Delta G = \Delta h g (\delta_S - \delta_M) < 0,$$

поскольку Δh имеет положительный знак [1]. Конечно, такого рода механическая неустойчивость широко проявляется и в земных метаморфических породах. Такие породы слишком вязки, чтобы их составные части могли достигнуть соответствующего их плотности уровня в гравитационном поле. Однако в магмах наблюдаются иные соотношения, так что, если хотя бы силикатная или металлическая фракция находится в расплавленном состоянии в гравитационном поле, следует ожидать по крайней мере частичной сегрегации. Фактически все гипотезы происхождения этих метеоритов допускают наличие гравитационного поля в период сосуществования металлических и силикатных частиц. Поэтому приведенные выше рассуждения как будто исключают роль расплава как фактора, обусловившего наблюдающееся распределение металлических зерен.

Следует, однако, обратить внимание на неправильные формы и интерстициальную природу металлических зерен, а также на проявления металла в виде характерных жилок (рис. 6.10, 6.11). Таким образом, даже в том случае, если металлические зерна представляют собой механические обломки, как это предположили Юри и Маеда [795], они должны были претерпеть последующие интенсивные изменения. Следовательно, равномерное распределение свидетельствует в пользу механического происхождения металлических зерен не более, чем в пользу магматического.

Единственный механизм, который, по нашему мнению, следует рассматривать в качестве вероятного объяснения наблюдающихся особенностей металлических зерен,— это выпадение их из газовой фазы в пределах некоторого интервала температур. Формы существования железа и никеля в газовой фазе пока точно неизвестны. Из термохимических данных, однако, известно, что при относительно низких температурах порядка 1500 °К давление паров металлического Fe составляет $10^{-3{,}41}$ атм, а величина P_{Ni} при той же температуре равна $10^{-6{,}63}$ атм. Следовательно, исходя из кинетических факторов, можно ожидать значительного переноса этих металлов в газообразной фазе при температурах непосредственно ниже ликвидуса. И если такие металлоносные пары не могли проникать в горячие хондры, то металлы из них должны были быстро отлагаться в интерстициях. Этот вывод подтверждается некоторыми экспериментами Морлока [533], который наблюдал выросшие из газовой фазы за 16 ч при температуре 1333 °К нитевидные кристаллы металлов длиной до 200 мк. Такая форма высокотемпературного отложения металла позволяет считать, что плессит отмечает местоположение бывших зерен гомогенного тэнита. Однако для того, чтобы объяснить возникновение обособленных зерен тэнита и камасита, приходится допускать, что газовый перенос осуществлялся при температурах ниже 1100 °К, когда эти две фазы могли кристаллизоваться в равновесии друг с другом. С точки зрения приведенных выше экспериментальных данных это предположение не кажется таким уж неправдоподобным.

В свете изложенного выше вырисовывается следующая картина. После быстрого образования в результате закалки при температурах силикатного ликвидуса выше 1600 °К силикатные хондры объединились как твердые частицы в материнское тело с гравитационным полем. В этот период между силикатными минералами и газовой фазой установился хороший обмен химическими компонентами и было достигнуто в целом состояние, близкое к равновесному. Непосредственно после обособления хондр и других силикатных обломков в интерстициях между ними началось отложение металла из проникающей газовой фазы. Отложение, переотложение или переработка металлических зерен газовой фазой продолжались по мере дальнейшего понижения температуры, и этим объясняется их разнообразие, в том числе

[1] В данном случае игнорируются небольшие эффекты сжимаемости и изменения величины g.

наличие агрегатов плессита и обособленных зерен камасита и тэнита. Как указывал Маррингер [см. 495], в этих зернах проявились наложенные движения, которыми и объясняются дислокации, наблюдавшиеся Юри и Маедой [795]. Нельзя, конечно, исключать полностью механическое переотложение некоторых ранее существовавших металлических зерен, как и нельзя сбрасывать со счетов их очень локальное плавление. Однако в качестве главного механизма образования металлических зерен следует признать их отложение из газовой фазы, что объясняет как равномерное распределение, так и интерстициальный и жильный характер присутствия металла в хондритах.

Давление при образовании метеоритов

В принципе во всех метеоритах присутствуют минералы — индикаторы, свидетельствующие о температурах и давлениях их кристаллизации. Как мы уже видели, несмотря на отсутствие окончательных данных о точной температуре кристаллизации большинства метеоритов, некоторую информацию о термическом режиме их кристаллизации или отжига все-таки можно получить, используя несколько ассоциаций — термометров. Меньше перспектив в аспекте возможных индикаторов давления, хотя в будущем можно надеяться на установление более жестких пределов давления при формировании метеоритов, чем в настоящее время.

Проблема давления относится к числу классических в метеоритике. Суть ее заключается в выборе одного из двух альтернативных решений: образовались ли метеориты в виде планетарных тел или тел гораздо меньших размеров, порядка астероидов и комет. В ранний период развития метеоритики была выдвинута очень привлекательная гипотеза дробления планетарного тела. Эта концепция имела сторонников и в более позднее время. К их числу относились Браун и Паттерсон [77], Заварицкий [866], Ловеринг [478] и Рингвуд [665]. Ряд других исследователей, начиная с Сорби [737], предполагали, что некоторые метеориты, в частности хондриты, образовались при низких давлениях, поскольку их представления основывались на предположении о проявлении процессов вулканической природы. Чисто логический подход к этой проблеме и опыт изучения земных пород позволяют говорить по крайней мере о некоторых вариациях давления при формировании метеоритов различных классов.

К сожалению, в настоящее время существует значительная неопределенность даже в отношении небольшого числа уже известных индикаторов давления. В работе Шварца и др. [706] приведены некоторые результаты использования сфалерита в качестве геобарометра и общая дискуссия по этому вопросу. Один из наиболее простых и несомненных индикаторов давления — переход графит — алмаз, описанный в гл. 2. Эта пара практически обособлена от остальной части метеоритной системы. Поскольку алмаз обнаружен в некоторых ахондритах и железных метеоритах, Юри [791] предположил, что они отвечают центральным частям объектов лунных размеров. Для алмазсодержащих ахондритов вопрос остался открытым, но по крайней мере для одного железного метеорита (Canyon Diablo) очень убедительно доказано [475], что алмаз в нем образовался при ударе о земную поверхность во многом таким же способом, как и коэсит в окружающих этот кратер породах.

Вскоре после этого Рингвуд [663] указал, что реакция типа

$$\underset{\text{металл}}{3Fe} + \underset{\text{графит}}{C} \rightleftharpoons \underset{\text{когенит}}{Fe_3C} \qquad (6.0)$$

происходит со значительным уменьшением объема, а следовательно, образованию когенита должно благоприятствовать давление. К сожалению, наклон граничной кривой, отделяющей ассоциацию металла и графита от когенита, отрицателен, так что при достаточно высоких температурах (более 1100 °К) когенит может возникать в равновесных условиях даже при низком давлении. Кроме того, Олсен [600] и Бретт [71] показали, что это равновесие усложняется в присутствии Ni.

Система Fe-Ni-сплава могла быть полезным индикатором давления, если бы она не обладала неблагоприятными кинетическими свойствами, обусловливающими несмесимость тэнита и камасита в широком интервале условий. Известно, например, что переход α — γ чувствителен к давлению, и, как указывал Улиг [788], температура этого превращения уменьшается по мере увеличения давления. Улиг попытался объяснить некоторые особенности железных метеоритов, в частности характер проявления и структуру плессита, а также отсутствие видманштеттовой структуры в высоконикелевых метеоритах, высокими давлениями и внезапным их падением при дроблении материнского планетарного тела. Эти представления подверглись критике со стороны Юри и других исследователей, например Андерса [18], и после этого идея о возможности использования фаз металлических сплавов в качестве индикаторов давления не находит многочисленных сторонников.

При рассмотрении хондритов оказывается, что здесь с индикаторами давления дело обстоит еще хуже, чем в железных метеоритах; они или попросту отсутствуют, или затруднительны для идентификации, или фиксируют еще большую степень неравновесности, чем металлическая фаза. Тем не менее в этом аспекте заслуживают внимания сами по себе хондры и в немногих случаях такие фазы, как тридимит и кристобалит. Трудности использования главнейших химических реакций между хондритовыми минералами для определения давлений при их кристаллизации иллюстрируются попыткой Уильямса [838] применить в этих целях обменную реакцию между оливином и пироксеном. Давление при кристаллизации, полученное при таком подходе, оказалось равным 5 ± 5 кбар! Ранее полагали, что хондры могут быть разновидностью порфировластовой структуры, хотя ничего похожего в земных метаморфических породах не обнаружено. Трудно представить, чтобы эти хрупкие образования со всеми присущими им признаками быстрого охлаждения могли возникать в обстановке даже умеренных давлений. Действительно, присутствие в них стекла, микрокристаллов, скелетных выделений, а также сфероидальные формы и часто очень хрупкое сложение свидетельствуют против того, что они подвергались давлениям, превышающим 1 кбар. Таким образом, на основании присутствия одних лишь хондр можно уверенно полагать, что по крайней мере в хондритах первичные особенности возникали в условиях высоких температур и низких давлений.

Происхождение метеоритов: критика теорий и гипотез

Общие положения. Обсуждая происхождение метеоритов, необходимо прежде всего определить, что мы подразумеваем под «происхождением». Другими словами, следует ограничивать наши утверждения определенными временем, местом и типом метеоритов. Например, говоря о времени их образования, мы обычно подразумеваем не период синтеза слагающих метеоритное вещество элементов, а преимущественно важное событие или серию событий, происшедших 4,5 млрд. лет назад. Возможно, однако, что нас будет интересовать период, в течение которого произошли некоторые последующие события, например дифференциация с обособлением железных метеоритов или возникновением аномальных концентраций некоторых элементов.

Большая часть нашей дискуссии о происхождении метеоритов относится к классу хондритов в связи с наибольшим их распространением, наименьшей дифференцированностью и наличием именно в них большинства уникальных и интересных структур. Конечно, нас интересует также происхождение железных, железокаменных метеоритов и ахондритов, однако существует почти полное общее согласие исследователей в том, что метеориты этих классов возникли в результате интенсивной дифференциации в глубинных частях материнских метеоритных тел и, вероятно, представляют собой производные хондритоподобного вещества. Аналогичным образом, как мы уже видели, структуры и текстуры нехондритовых метеоритов, детали кристаллизационной эволюции которых недостаточно ясны, в целом очень обыкновенны и во многом похожи на наблюдающиеся в земных породах.

В результате минералогических исследований хондритов стало ясно, что при изучении таких метеоритов, как углистые хондриты, придется иметь дело с физическими смесями высоко- и низкотемпературного, окисленного и восстановленного вещества. Такие соотношения послужили основанием для предположений, особенно настойчиво высказанных Юри, что в метеоритах наблюдаются признаки проявления ряда сложных событий, в том числе дробления «первичных объектов» в результате столкновений и последующего перераспределения этого материала с образованием вторичных тел. Эта гипотеза, следовательно, подразумевает наличие в метеоритах компонентов разных генераций.

Обычно допускается, что происхождение метеоритов в подчеркнутом выше смысле связано с образованием самой Солнечной системы и что их изучение должно предоставить информацию об этом важнейшем событии. Следовательно, прежде всего необходимо задаться вопросом, какие особенности метеоритов относятся к числу первичных и каким образом их можно отличить от вторичных, наложившихся в некоторый более поздний период. По этому поводу существует вполне единодушное мнение о том, что некоторые наблюдаемые соотношения имеют фундаментальный характер и должны получить объяснение в любой удовлетворительной теории. К их числу относятся следующие:

1. Соответствие содержания элементов в хондритах в целом, и особенно в углистых хондритах типа I, химическому составу Солнца.

2. Относительные содержания изотопов в хондритах, особенно изотопов, образующихся в результате радиоактивного распада короткоживущих элементов.

3. Структура хондритов.

Другие общие данные, представляющие определенный интерес для исследователей метеоритов, сводятся к следующему:

4. Различия относительных содержаний элементов в разных классах хондритов, вариации в них состояния окисленности, отражающие правила Прайора, и существование высоко- и маложелезистой групп хондритов.

5. Характер распределения металлических зерен в хондритах.

6. Существование групп однородных и неоднородных хондритов.

7. Признаки смешивания в некоторых хондритах двух или более генераций вещества.

8. Признаки шоковых явлений в метеоритах.

9. Природа распределений элементов в сосуществующих минералах и заключения, которые могут быть получены, исходя из этих распределений, относительно приближения к равновесию и о температурах и давлениях в период кристаллизации.

Памятуя о перечисленных выше пунктах, можно теперь рассмотреть различные идеи, высказанные относительно происхождения метеоритов.

Прямая конденсация из солнечной туманности или ее дифференцированных аналогов. В настоящем разделе затронута классическая проблема, выдвинутая Юри, которую мы уже обсуждали с количественной точки зрения в гл. 5. Сама по себе идея о том, что хондриты представляют собой первичные продукты конденсации исходных газов туманности, высказана давно. Так, Чемберлин [107], рассматривая хондры в связи со своей гипотезой, пришел к выводу о том, что они образовались в результате конденсации горячих газов, выброшенных Солнцем на ранней стадии его существования. Представления о небулярном происхождении хондр развивали Зюсс [753], Левин и Слонимский [466] и особенно Вуд [840]. Термодинамические расчеты с целью определения последовательности конденсации из солнечной туманности выполнялись также Лордом [477], Ларимером [449] и Гроссманом [294], тогда как кинетические механизмы этого процесса были рассмотрены Бландером и Кацем [48]. Как указывали Вуд и другие исследователи, лишь в очень немногих хондритовых метеоритах состав минералов находится в видимом соответствии с концепцией прямой конденсации из газа, имеющего предполагаемый состав солнечной туманности, поскольку в большинстве случаев силикатные минералы хондритов обогащены железом в такой мере, что необходимо предполагать более окислительную обстановку их формирования (рис. 5.6). Аналогично, по данным Гроссмана, лишь в некоторых углистых хондритах присутствуют ранние высокотемпературные конденсаты, обогащенные Ca и Al, такие, как мелилит.

В гл. 5 уже было показано, что минеральный и химический составы конденсатов критически определяются соотношениями относительных содержаний водорода, металлов и кислорода, а также общим давлением в области, в которой происходит конденсация. Как подчеркивал Гроссман, слабые локальные отклонения от химического равновесия, обусловленные незавершенной реакцией конденсатов с газами туманности, могут привести к образованию включений, обогащенных Ca и Al. Аналогичным образом предполагаемая более ранняя по сравнению с большинством силикатов конденсация металлического железа и усиление такой дифференциальной конденсации в результате увеличения давления находятся по крайней мере в соответствии с гипотезой, согласно которой ядра планет ведут начало от стадии аккреции. Однако, если большая часть хондритовых метеоритов действительно возникла в результате прямой конденсации из газов туманности, последние должны были претерпевать существенную дифференциацию с изменением исходного состава.

Вулканические процессы. Представления о вулканическом или квазивулканическом происхождении хондр выдвигались рядом исследователей и в последнее время преимущественно Рингвудом [665, 666] и Фишем, Гоулсом и Андерсом [218], хотя Андерс впоследствии изменил свое мнение на этот счет.

Наиболее последовательная и самосогласованная теория разработана Рингвудом. По этой концепции различные группы и классы метеоритов представляют собой производные первичного вещества, по составу отвечающего углистым хондритам типа I. В этой схеме предполагается разогревание, вероятно, за счет короткоживущих радиоизотопов материнских тел несколько неопределенных размеров, не превышающих, однако, нашу Луну. В результате нагревания происходили сложные химические реакции, особенно восстановление исходного закисного железа соединениями углерода, в частности углеводородами и свободным углеродом. На начальной стадии этого восстановительного процесса, когда температура не превышала примерно 900 °K, выделяющиеся газы состояли преимущественно из CO_2 и H_2O, но при более высоких температурах к ним добавлялись CO и H_2. Далее предполагается,

что H_2O совместно с H_2S действовали как мощный растворитель, в связи с чем происходило выщелачивание многих элементов, присутствующих в относительно повышенных количествах в иных типах метеоритов, кроме углистых хондритов типа I.

В соответствии с моделью Рингвуда степень восстановления, достигнутая метеоритами и затем фиксируемая правилами Прайора, зависит от исходного содержания углерода. Так, наиболее окисленные обычные хондриты маложелезистой группы предположительно изначально содержали наименьшее количество углерода, тогда как в энстатитовых хондритах этот элемент присутствовал в избытке, что подтверждается присутствием в них графита.

Допускается, что на кульминационной стадии процесса во внутренней части материнского тела или тел происходило плавление. Образовавшиеся магмы извергались на поверхность, что сопровождалось быстрым истечением газов, состоящих в основном из CO и H_2. В результате этого вулканического процесса магма интенсивно дезинтегрировалась и в сочетании с быстрым охлаждением возникали хондры и типичные структуры хондритов. Сосуществование металлических и силикатных частиц объясняется допущением, что гравитационная сепарация предотвращалась турбулентными движениями в магме.

Несколько отличается от рингвудовской модель Фиша и др. [218]. Наиболее важное отличие заключается в том, что углистые хондриты не рассматриваются как обязательно изначальные. Они признаются преимущественно приповерхностными продуктами, аккумулировавшимися на астероиде или астероидах, тогда как обычные хондриты, ахондриты, железокаменные и железные метеориты отражают последовательность по направлению внутрь того же тела или тел. В отличие от модели Рингвуда вулканические эманации считаются обогащенными главным образом S_2 и SiS, а не соединениями углерода, водой или водородом. В конечном счете в модели Фиша и его соавторов наблюдающееся фракционирование малых элементов между различными классами метеоритов приписывается вертикальному движению FeS и летучих газов в сложном «цикле серы».

Явления при соударении и близкие к ним процессы. Модель происхождения метеоритов, основанная на соударении, разрабатывалась преимущественно Юри, который в течение длительного времени выдвигал различные ее варианты. Юри [793, 794] предполагал двухстадийный процесс образования хондритов. На первой стадии из солнечной туманности в результате конденсации и агломерации возникли «первичные объекты» лунных размеров. Предполагается, что они были сложены низкотемпературными конденсатами, во многом подобными углистым хондритам с относительными содержаниями летучих соединений и железа, отвечающими преимущественно окисному состоянию. По мере нагревания этого материала развиваются восстановительные процессы, во многом похожие на постулированные в модели Рингвуда, возникает металлическое железо, отделяющееся от силикатного вещества при участии магматизма и гравитационных сил. В течение последующего охлаждения металлическое вещество распалось на камасит и тэнит и при высоких давлениях во внутренних частях тела образовались алмазы.

Вторая стадия процесса начинается с дробления первичных объектов в результате столкновений. Юри полагает, что при таких столкновениях силикат и троилит дробились в очень тонкую пыль, полностью рассеивались и терялись, тогда как более прочные металлические зерна сохранялись и падали на другие первичные объекты, избежавшие к тому времени столкновений. Затем эти металлические обломки смешивались с хондрами, возникшими в результате вулканического процесса.

С нашей точки зрения, наиболее интересное следствие, вытекающее из схемы Юри, заключается в том, что по крайней мере часть металлических частиц хондритов поступила из иного источника по сравнению с силикатами. Как уже отмечалось, Юри и Маеда [795] полагали, что они нашли обоснование этому положению при изучении металлических частиц хондритов.

Позднее Рингвуд [666] предложил версию ударного происхождения хондритов в качестве альтернативы своей автовосстановительно-вулканической модели. Новая схема также начинается с планетезималей, по составу отвечающих углистым хондритам типа I. Однако в этом случае энергия, необходимая для плавления и восстановительных процессов в первичных телах, поставляется соударением с нашей Луной или каким-то другим крупным небесным телом, образовавшимся 4,5 млрд. лет назад. Отметим, что в этой концепции Луна служит источником метеоритов, падающих на Землю. Эту идею некоторое время отстаивал Юри [792].

Метаморфизм хондритов. Исследователи метеоритов, начиная с Сорби [737], отмечали наличие признаков перекристаллизации или метаморфизма метеоритов (см. обзор Додда [156]). Вуд [840], однако, пошел в интерпретации этих наблюдений дальше других и предположил, что главные классы хондритов образовались таким путем за счет некоторого более примитивного хондритового вещества. По мнению этого исследователя, внутренний разогрев материнских метеоритных тел обусловливал реакцию между исходными существенно магнезиальными силикатами хондр и связующей их массой, обогащенной окисным железом, так что «Fe^{2+} из тонких зерен Fe_3O_4 диффундировало в минералы хондр». При этом происходило постепенное затушевывание структуры хондр, обусловливающее уже отмечавшиеся наблюдаемые признаки различной степени размытости контуров хондр. Предполагается, что такая перекристаллизация осуществлялась при низких температурах порядка 800 °К. По оценкам Вуда, для возникновения наблюдающихся соотношений процесс перекристаллизации при таких температурах должен был протекать около 10^7 лет [1].

Необходимо отметить, что даже по мнению самого Вуда многое в предложенной им схеме приходится принимать на веру. Метаморфическая версия не нашла единодушной поддержки исследователей, хотя ее энергично поддержали Андерс [18] и его сотрудники. Предположенный процесс метаморфизма хондритов послужил также основанием для схемы классификации, предложенной Ван Шмусом и Вудом в 1967 г.

Критическая оценка гипотез. При анализе данных, относящихся к происхождению хондритовых метеоритов, создается впечатление об отсутствии убедительных доказательств, позволяющих уверенно отдать предпочтение какой-либо одной из только что обсужденных моделей — конденсации из туманности, вулканической или ударной. Тем не менее мы склоняемся в пользу вулканической гипотезы или, во всяком случае, модели, учитывающей конденсированную среду, отличающуюся от дисперсного вещества, подразумеваемого моделью конденсации из туманности. Достоинства вулканической гипотезы заключаются в том, что она примиряет друг с другом большинство наблюдаемых фактов и не встречается со сколько-нибудь противоречащими ей соотношениями. Это в особенности справедливо по отношению к девяти перечисленным ранее наиболее общим положениям, относящимся к происхождению метеоритов.

[1] Эта оценка, однако, основана на ошибочно использованных коэффициентах межгранулярной диффузии, тогда как необходимо было прибегать к коэффициентам диффузии сквозь кристаллическую решетку [555].

Из нескольких версий вулканической модели наиболее детальна разработанная Рингвудом [666]. Достоинство ее прежде всего заключается в том, что в качестве отправной точки в ней приняты наименее дифференцированные углистые хондриты типа I, которые рассматриваются в качестве исходного вещества метеоритов. В метеоритах этого типа отсутствуют хондры, но имеются в виде углеродистых соединений вещества, способные вызвать автовосстановительный процесс, неизбежный в том случае, если правила Прайора имеют эволюционное значение. Кроме того, мы уже указывали, что абсолютные величины давлений моноокиси углерода, которые могли возникать в минеральных ассоциациях хондритов, достаточно велики и способны обусловить интенсивный эксплозивный вулканизм при температурах ликвидуса или несколько ниже его. В этом смысле модель Рингвуда реалистичнее схемы Фиша и др. [218], использующей такие газы, как S_2, давление которых не достигает больших величин, за исключением условий с неправдоподобно высокими температурами. Воспользуемся, однако, удобным случаем для того, чтобы отметить необходимость некоторого изменения рассматриваемой концепции с введением в нее обоснования равномерного распределения металлических зерен или воздействия других факторов помимо турбулентного движения магмы, предположенного Рингвудом. Даже если в магме достигнута необходимая степень гомогенности (в сущности, весьма неопределенная), нет никаких оснований считать, что это состояние сохранится после извержения такого закаленного вещества и накопления его при наличии гравитационного поля. Это затруднение можно легко преодолеть, приняв хорошо известный механизм вулканизма в виде газовой транспортировки. Фактически скопления новообразованных силикатных хондр являются идеальной средой для газовой транспортировки, поскольку они представляют собой горячую, очень пористую массу. Пористость эта должна быть весьма однородной, и в таком случае одна эта особенность метеоритных вулканических толщ сможет обусловить очень равномерное распределение металлических зерен.

Нельзя, однако, полностью исключать возможность присутствия в этих отложениях некоторых ранее консолидированных металлических обломков. Вероятно, именно такие металлические зерна, в которых наблюдались трещины, и послужили основанием для гипотезы Юри и Маеды [795] о чужеродном происхождении металлических обломков.

Как представляется, отложением из газовой фазы наилучшим образом можно объяснить присутствие плессита и обособленных зерен камасита и тэнита, тогда как для медленно охлаждавшегося метеоритного вещества очень характерны структуры распада (видманштеттовы) металлической фазы. Обособленные зерна этих минералов могли прямо кристаллизоваться из газовой фазы при температурах ниже точки распада.

Как мы указывали при обсуждении кинетической модели ликвидусной кристаллизации, при быстрой закалке в условиях эксплозивного вулканизма могли возникать характерные особенности минерального состава однородных хондритов в том случае, если магма в пределах этих однородных тел имела постоянный состав. Кроме того, вопреки аргументации Андерса [18], не поддержанной другими исследователями, вулканические процессы с их довольно хаотическим режимом как раз могут быть наиболее вероятной причиной возникновения таких неравновесных хондритов, как метеорит Renazzo, в котором присутствует материал разного происхождения. Вместе с тем обстановка вулканизма наиболее благоприятна для образования зональных кристаллов, очень характерных для неоднородных хондритов. Для возникновения зональных кристаллов необходимо определенное время, а этому условию удовлетворяют лишь значительные магматические массы.

Возвращаясь к концепции метаморфического происхождения метеоритов, следует прежде всего отметить несколько существенных внутренних противо-

речий в схеме, предложенной Вудом [840]. Кейл и Фредрикссон [396] уже указывали, что гипотезе Вуда противоречит отсутствие какой-либо связи между содержанием железа в силикатах и степенью размытости хондровой структуры. Даже при самом беглом исследовании выявляется, что наиболее железистые силикаты могут присутствовать в хондрах с четкими границами. Трудно также объяснить совместное присутствие кристаллов однородного состава и стекла. Последнее положение кажется особенно справедливым при детальном рассмотрении очерченного Вудом [840] процесса гомогенизации. Хотя сам автор и не утверждает этого определенно, охарактеризованный им процесс должен осуществляться с участием реакции следующего типа:

$$\underset{\text{феррит}}{Fe_3O_4} + \underset{\text{металл}}{Fe} + \underset{\text{пироксен}}{4MgSiO_3} \rightleftharpoons \underset{\text{оливин}}{2Mg_2SiO_4} + \underset{\text{оливин}}{2Fe_2SiO_4}. \qquad (6.\text{р})$$

Иначе он должен сопровождаться еще более сложными окислительными или восстановительными реакциями. Из приведенной реакции видно, что в процессе гомогенизации происходит диффузия Mg и Fe^{2+}, тогда как Вуд обсуждал только диффузию железа. Вместе с тем из реакции (6.р) видно, что помимо диффузии должны происходить разрушение одних и кристаллизация других фаз. Подобный процесс нельзя обсуждать с точки зрения одной диффузии. Представляется совершенно невероятным, чтобы при такого рода реакции могло сохраниться стекло или даже микрокристаллические продукты закалки.

Хотя приходится признать несостоятельной метаморфическую версию происхождения метеоритов в целом, гипотезам перекристаллизации и отжига метеоритного вещества следует уделить самое серьезное внимание. Понять роль этих процессов в формировании особенностей химизма однородных хондритов можно лишь при очень детальном изучении структур и химизма, особенно минеральных ассоциаций, играющих роль температурных индикаторов. Особенности перекристаллизации, как уже отмечалось выше, в большей мере подтверждают ее осуществление в интервале температур непосредственно ниже ликвидуса, нежели какого-либо более позднего самостоятельного периода «термического метаморфизма». В вулканической модели происхождения метеоритов это явление само собой подразумевается как некоторый постконсолидационный отжиг.

В любом исследовании, подобном настоящей работе, не следует предъявлять к рассматриваемым моделям чрезмерно жестких требований, поскольку наблюдающиеся отклонения впоследствии могут быть объяснены совершенно самостоятельными вторичными процессами. Особенно важными процессами такого рода могут быть ударные, установленные в той или иной мере во многих метеоритах. Экспериментально было показано, что ударные эффекты шоков могут сильно влиять, например, на адсорбцию газов [227]. Аналогичным образом при ударах в метеоритах иногда может проявляться селективное плавление силикатов, тогда как ассоциирующаяся с ними металлическая фаза будет оставаться неизменной, как это предположено на основании некоторых признаков, наблюдавшихся в железном метеорите Kodiakanal [604]. Если, как мы имеем основания полагать, метеориты действительно представляют собой обломки более крупных тел, то вполне логично ожидать проявления признаков ударных явлений в самом широком диапазоне в зависимости от величины возникавших при этом напряжений и состояния сталкивавшихся тел. Возможно, следы ранних столкновений тел в горячем состоянии были затушеваны процессами отжига или сохранились лишь в виде таких особенностей, как металлические жилки, тогда как другие структурные признаки, например незалеченные трещинки или раздробленные кристаллы, имеют гораздо более позднее происхождение. Для уточнения природы таких структурных особенностей метеоритов наиболее полезным является сопоставление с тектоническими характеристиками земных пород.

7. ПЛАНЕТЫ ЗЕМНОЙ ГРУППЫ

Главнейшие физические и химические характеристики

Планеты земной группы находятся в физических условиях, последовательно изменяющихся в широких пределах, что и определяет их химические и петрологические характеристики.

В последние годы изучение атмосфер, поверхности и внутренних частей планет приобрело небывалый размах не только в связи с появлением космических аппаратов, но особенно в связи с непосредственным зондированием планет, которое открыло новые возможности их исследования. Первостепенное значение имели советское зондирование Венеры, американские — Венеры и Марса, программа «Аполлон» с посадкой на Луне, запуск «Викинга» к Марсу. Из числа этих операций лишь зондирование Марса привело к коренному пересмотру дискуссионных проблем, относящихся к этой планете, тогда как в остальных случаях были получены важные подтверждения и уточнения данных, накопленных ранее при помощи спутников и другими средствами.

Перечислим некоторые наиболее важные для наших целей данные по планетам, отчасти иллюстрируемые табл. 7.1 и 7.2:

1. Размеры и форма планет, определяемые их плотностью, радиусом, сжатием и топографией поверхности.
2. Такие параметры, как расстояние до Солнца и скорость вращения.
3. Магнитные свойства.
4. Особенности отражения от поверхности и атмосферы планет, в частности альбедо, поляризация, и непосредственно визуально наблюдаемые детали.
5. Пределы температур на поверхности и вариации их в атмосфере и внутри планет.
6. Химизм и минеральный состав атмосферы и поверхности планет.

Характеристики, относящиеся к категориям 1 и 3, тесно связаны с валовым химическим составом небесного тела и степенью его дифференциации, фиксируемой распределением плотностей внутри планеты [789]. Со средним расстоянием до Солнца связаны скорости вращения и количество поступающей солнечной энергии. Оптические свойства поверхности и атмосферы планет, конечно, связаны с химическим составом, но эти соотношения обычно очень сложные, за исключением случаев характерных атомных и молекулярных спектров. На первый взгляд кажется, что температура поверхности планет должна быть простой функцией расстояния их до Солнца, однако в действительности эта характеристика находится в сложной зависимости от всех перечисленных выше факторов.

В табл. 7.1 приведены наиболее важные для настоящего изложения физические данные, которые подобраны преимущественно с точки зрения их значения для химических и парагенетических процессов, например рассеяния и относительного накопления составных частей в атмосферах, хими-

Таблица 7.1

Общие физические параметры планет земной группы

Параметры	Меркурий	Венера	Земля	Луна	Марс
Среднее относительное расстояние до Солнца	0,387	0,723	1,0	1,0	1,524
Относительная интенсивность солнечной радиации	6,68	1,91	1,0	1,0	0,43
Период обращения вокруг Солнца, сут	88	225	365	365	687
Период обращения вокруг оси, сут	59	243	1,0	27,3	1,0
Средний радиус (относительный)	0,38	0,965	1,000	0,273	0,532
Средняя плотность	5,5	5,06	5,52	3,33	3,96
Относительная сила тяжести на поверхности	0,37	0,88	1.00	0,16	0,39
Визуальное альбедо	0,058	0,760	0,39	0,072	0,198
Эллиптичность	?		0,00337	—	0,0089
Космическая скорость, км/с	4.3	10,4	11,3	2,4	5,1
Пределы температур на поверхности, °К	110—625	600—800	225—315	75—400	140—315

Данные заимствованы из работ [439, 789, 606] с дополнениями по более поздним исследованиям. Относительные величины даны сравнительно с Землей.

ческих реакций между молекулами и минеральными фазами. Важное значение в этом смысле имеют температуры поверхности и атмосферы, а также величины ускорения силы тяжести. Оценки величин температуры поверхности Меркурия и Венеры в последние годы в результате достижений радиотехники столь резко изменились, что кардинально иными стали все наши представления об этих планетах. Для Венеры эти важные данные подтверждены прямым зондированием планеты. Для Венеры и Марса, хотя и в сильно измененной форме, установлены важные для Земли уменьшение температуры атмосферы с высотой и температурные минимумы. Наименьшая температура, зарегистрированная по инфракрасному излучению в верхней части атмосферы Венеры, составляет около 220 °К, тогда как для Марса соответствующая величина приблизительно равна 140 °К.

В табл. 7.2 сведены данные по составу планетарных атмосфер в значениях общих и парциальных давлений на поверхности. Эти данные скудны для всех планет, кроме Земли. Многие из приведенных значений отвечают верхним пределам величин или имеют точность в лучшем случае около порядка. При оценке этих цифр следует помнить, что они определялись различными способами. Бессмысленно, например, сопоставлять неопределимо низкую величину парциального давления кислорода на Луне с соответствующей величиной для Венеры. Последняя из этих двух величин получена косвенно на основании состояния окисленности поверхностных горных пород, тогда как первая величина, если бы даже ее удалось точно определить, не имеет, вероятно, никакого отношения к равновесным процессам. Все, что можно сказать о давлении кислорода на этих двух небесных телах, хотя и по совершенно разным соображениям, заключается в констатации очень низкой его величины. Сходным образом не исключено, что парциальное давление метана на Марсе (верхний предел, определенный спектроскопически) меньше, чем

Таблица 7.2

Состав атмосфер планет земной группы

Компоненты	Меркурий	Венера	Земля	Луна	Марс
Ar	+ *	+	0,00934	~ 0	$1{,}5 \cdot 10^{-4}$
N_2	+	~ 10	0,78	~ 0	$1{,}5 \cdot 10^{-4}$
O_2	~ 0 **	$\sim 10^{-25}$	0,21	~ 0	$\sim 10^{-5}$
H_2	~ 0	$< 10^{-4}$	$\sim 10^{-8}$	~ 0	~ 0
CO_2	?	~ 90	$3{,}3 \cdot 10^{-4}$	~ 0	$7{,}3 \cdot 10^{-3}$
CO	?	$\sim 5 \cdot 10^{-3}$	+	~ 0	$\sim 10^{-5}$
H_2O	~ 0	$< 10^{-1}$	$10^{-4} \sim 10^{-1}$	~ 0	$< 10^{-6}$
CH_4	~ 0	$< 10^{-10}$	10^{-8}	~ 0	$< 10^{-4}$
NH_3	~ 0	$< 10^{-7}$	+	~ 0	$< 10^{-5}$
HCl	~ 0	$\sim 5 \cdot 10^{-5}$	~ 0	~ 0	?
HF	~ 0	$\sim 10^{-6}$	~ 0	~ 0	?
Всего	?	~ 100	1,0	~ 0	$\sim 7{,}3 \cdot 10^{-3}$

* Пока не определенное, но значимое содержание.
** Неопределимо низкое содержание.
Приведенные в таблице величины (для атмосфер планет) основаны на литературных данных, упомянутых в тексте, и на расчетах (см. текст).

на Венере (верхний предел, вычисленный исходя из допущения термодинамического равновесия с поверхностью планеты). Для Венеры величины, полученные на основе модели квазиравновесия, представляются более надежными по сравнению с полученными прямыми измерениями, поскольку последние не соответствуют относительным содержаниям в атмосфере других молекул, так что эти измерения имеют сомнительную ценность. Так, давление кислорода, установленное при зондировании Венеры, кажется завышенным на много порядков и не сопоставимым с вполне надежными измерениями величины отношения CO_2/CO.

Происхождение и эволюция

Величины плотности и наблюдаемые характеристики состава планет и других внеземных небесных тел, в частности метеоритов, свидетельствуют в пользу гипотез, в основу которых положено представление о генетическом единстве всех этих тел, а не о захвате их Солнцем в некоторый поздний период.

Юри [789] предпринял попытку оценить средние плотности планет земной группы в условиях нулевого давления. Его расчеты основывались на оценке содержания железа в планетах при допущении, что оно имеет плотность 7,2 (в жидком состоянии), тогда как остальное вещество представлено силикатами с плотностью 3,3. Несмотря на очень большие неопределенности в этих расчетах, они, видимо, свидетельствуют, что наибольшую плотность имеет Меркурий, за которым в порядке уменьшения этой величины следуют Венера, Земля, Марс и Луна. Неопределенность в этом ряду Юри заключается в том, что плотности Венеры и Земли оказались одинаковыми. Таким образом, представляется, что существует тенденция к преобладанию железа или по крайней мере к более высокой доле металлов у внутренних планет с одновременным уменьшением в них примеси кислорода, азота, углерода и серы. Далее будут приведены многие признаки диффузии O, N, C и S от Солнца, тогда как металлы удерживались здесь различными способами. Принято считать, что этот процесс проявился до того, как планеты приобрели свои современные размеры.

Химизм процесса конденсации планетарного вещества из гипотетической солнечной туманности поддается строгим расчетам и оценкам, однако о спо-

собе агломерации таких конденсатов в «протопланеты», или «планетезимали», можно лишь строить догадки. Проблема агломерации конденсированных зерен на кеплеровских орбитах довольно детально обсуждалась Альвеном [9]. Скорость агломерации, конечно, зависит от величины плотности зерен, но она также определяется такими факторами, как электростатические и магнитные свойства этих зерен, очень плохо поддающимися оценке. Можно, однако, допустить, что первыми продуктами конденсации и агломерации были фазы низкого давления, поскольку давления, достигаемые в телах, из которых истекали тяжелые газы, не могли превышать величин порядка 10^3 атм в большей части их объемов. Вследствие этого появляется возможность установить некоторые пределы относительных количеств ряда составляющих, в настоящее время сконцентрированных в глубоких внутренних частях планет. Так, если углерод присутствовал в конденсатах в таком же количестве по отношению к водороду, как и в составе Солнца, он не мог конденсироваться лишь в виде карбонатных соединений и частично должны были возникать восстановительные соединения углерода — графит или углеводороды. Однако доказательства присутствия больших количеств углерода в планетах земной группы отсутствуют, и приходится допускать, что большая его часть транспортировалась во внешнюю область до завершения конденсации. Приходится признать, что при известных средних плотностях в наиболее правдоподобных составах планет земной группы отсутствуют большие количества N, C и S, а также инертные газы Ne, Ar, Kr и Xe. Пониженное содержание инертных газов по сравнению с их количеством в космосе или солнечном веществе достоверно установлено, конечно, лишь для земной атмосферы, что впервые было отмечено Зюссом [753].

Истечение из ближайшего окружения Солнца летучих составных частей легко можно объяснить в том случае, если эти летучие не удерживаются гравитационным полем некоторого массивного тела. Истечение нейтральных составных частей из планетарных атмосфер представляет проблему кинетики газов, которая детально обсуждалась многими авторами, в особенности Шпитцером [741]. Обсуждение ведется под углом зрения «критического уровня» в верхней части атмосферы, за пределами которого частицы со скоростью, допускающей истечение, или большей претерпевают настолько мало столкновений, что последние уже не могут обусловить их возвращение назад в атмосферу. Общая скорость истечения для планеты в целом дается выражением

$$L = 4\pi R_c^2 \frac{n_c}{4} \int_{v_c}^{\infty} v p(v)\, dv, \tag{7.1}$$

где v_c — скорость истечения на критическом уровне, n_c — количественная плотность истекающих частиц на этом уровне, R_c — расстояние критического уровня от центра планеты, $p(v)$ — функция распределения максвелловской скорости

$$p(v) = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{2KT}{m}\right)^{-3/2} v^2 \exp\left(\frac{-mv^2}{2kT}\right) \tag{7.2}$$

Отметим, что L определяется не только температурой и массой частиц m, но также критически зависит от n_c, концентрации истекающих частиц. Шпитцер показал, что на планетах с такими размерами, как Земля или Венера, главная часть H и He, присутствующих в атмосфере, может истекать со скоростью в течение геологически приемлемых периодов времени, тогда как атомы элементов с большей массой, таких, как кислород и азот, не истекают. Эти последние элементы, однако, могут удаляться из атмосферы Марса

и Меркурия. Исходя из фактического известного содержания гелия в нашей атмосфере, свидетельствующего о его удалении в мировое пространство, приходится допускать, что температуры на критическом уровне составляли по крайней мере 1500 °К.

Поскольку периоды истечения, вычисленные исходя из теории кинетики газов, относятся лишь к фракционному удалению газов из уже сформировавшейся атмосферы, их нельзя распространять на составные части, которые еще не перешли в летучее состояние. Так, большая часть атмосферного водорода должна была удалиться от Земли. Однако в атмосфере присутствовала лишь небольшая доля общего земного количества элемента, так что в целом как n_c, так и абсолютная скорость истечения водорода от Земли очень невелики. Наиболее зримая форма присутствия водорода на Земле — в виде воды, очевидно истекающей с небольшой скоростью или быстро возмещаемой в результате поступления из внутренних частей нашей планеты. Вследствие малого содержания H и H_2 в атмосфере большая часть водорода транспортируется в слой истечения в виде молекул H_2O, где они диссоциируют под воздействием ультрафиолетового излучения. Таким образом, абсолютная скорость истечения водорода фактически контролируется скоростью переноса молекул H_2O из нижних слоев атмосферы в верхние. Проблема такого переноса рассматривалась Кёйпером [439] и Юри [792]. По заключениям этих исследователей, движению вверх воды сильно препятствует температурный минимум на границе тропосферы (tropopause) в связи с очень низким давлением паров воды над льдом в этой области. Такие же соотношения должны в разной мере проявляться и на других планетах с температурными минимумами, и, таким образом, следует признать, что в общем скорость истечения определенных составных частей должна в большой мере зависеть от температурного профиля атмосферы в целом, а не только от температуры уровня истечения.

Зюсс [753] отмечал, что степень обеднения земной атмосферы инертными газами Ne, Ar, Kr и Xe представляет функцию их позиций в периодической системе элементов. Зюсс [753] попытался связать величину этого дефицита с атомным весом и нашел, что для истечения этих тяжелых элементов из небесного тела земных размеров необходимы невероятно высокие температуры. Позднее было показано, что величина дефицита этих компонентов, возможно, прежде всего обусловлена потенциалами их ионизации [387]. Дифференциальное обеднение элементов в этой концепции связывается с «эмбиполярной» или дифференциальной диффузией ионизированных и нейтральных частиц в магнитном поле, как это трактуется теориями Альвена [9] и Хойла [361]. Элементы с большими потенциалами ионизации — H, He и большинство других благородных газов — должны истекать из области Солнца, тогда как элементы с небольшими потенциалами удерживались солнечным магнитным полем и впоследствии конденсировались с образованием планет земной группы. Так объясняется истечение многих тяжелых составных частей.

Величины средних плотностей планет земной группы свидетельствуют о том, что в этих телах сохранилось значительное количество кислорода. Потенциал ионизации атомарного кислорода, который должен быть наиболее распространенной современной формой этого элемента в межпланетном пространстве, составляет 13,5 эВ, т. е. почти такой же, как и атома водорода. Если эмбиполярная диффузия действительно играет важную роль, то прежде всего можно сказать, что кислород должен был бы диффундировать вместе с другими составными частями, обладающими большими потенциалами ионизации. Однако кислород имеет большое сродство почти ко всем металлам, а также к углероду, в связи с чем представляется, что значительная его часть конденсировалась в виде окислов и силикатов и таким образом

удерживалась в области внутренних планет. Однако большую плотность Меркурия можно связать все-таки с тем, что в ранний период формирования конденсатов, из которых в конечном счете образовалась эта планета, произошло значительное обеднение кислородом. Возможно также, что диффузия вовне кислорода из области Меркурия происходила интенсивнее по сравнению с металлами вследствие большей степени ионизации последних в этой высокотемпературной области.

Потенциал ионизации атомов углерода составляет 11,2 эВ; он также относительно велик по сравнению с потенциалом ионизации металлов. Однако перенос этого элемента вовне, вероятно, связан преимущественно с его тенденцией к образованию таких летучих соединений, как CH_4 и CH, которые были устойчивы в газе солнечного состава в широком интервале условий, как это было показано в гл. 5. Те же соображения сохраняют силу и при оценке поведения серы, присутствовавшей в виде S, HS и H_2S.

Таким образом, фракционирование было обусловлено либо дифференциальной диффузией нейтральных компонентов, либо определенную роль играла ионизация, зависящая от температуры Солнца и степени прозрачности газа туманности. Если температура Солнца была ниже, чем в настоящее время, ионизация была слабой или вообще не проявлялась. В таком случае должен был функционировать какой-нибудь механизм разделения нейтральных частиц. Если же температура Солнца была выше, чем сейчас, и к тому же оно обладало соответствующим магнитным полем, вероятно, приобретала важную роль эмбиполярная диффузия.

Любой из рассмотренных выше механизмов может обусловить интенсивное фракционирование вещества туманности до или во время формирования планет. Начальные стадии консолидации и дифференциации самих планет должны были приводить к дальнейшим изменениям их изначальных атмосфер. Это положение особенно справедливо при условии, если новообразованные планеты проходили через высокотемпературную стадию. В таком случае должны были осуществляться реакции между изначальными атмосферными газами и веществом поверхности планет; частично и глубинные слои литосферы были доступны для атмосферных газов, так что состав атмосферы должен был находиться в равновесии с этим твердым веществом. Поскольку массы атмосфер у планет земной группы невелики по сравнению с массами их конденсированных сфер, заметные изменения этих атмосфер могут быть связаны с относительно небольшим выделением или поглощением газов литосферой. Исходя из этого положения, можно сразу же отвергнуть представление Камерона [101] о том, что атмосфера Венеры представляет собой захваченный остаток солнечной туманности, что дополнительно обосновывается ниже в разделе, посвященном этой планете.

Процесс дифференциации планет обусловлен наличием градиентов химических потенциалов, в свою очередь связанных с гравитационными полями и температурными градиентами. В гл. 1 в упрощенном виде уже было показано, что воздействие гравитационного поля на распределение компонентов раствора в изотермических условиях значительно усложняется неидеальным поведением растворов, в связи с чем распределение тяжелых и легких компонентов может значительно отклоняться от ожидаемого для идеального раствора. Механический аспект термодинамического равновесия в гравитационном поле требует, чтобы плотность фазы (или фаз в многофазной системе) уменьшалась вверх. Однако для очень плотных компонентов, присутствующих в ничтожных количествах, могут наблюдаться прямо обратные соотношения и их концентрации будут возрастать по направлению вверх. Такие соотношения возникают в тех случаях, когда эти плотные малые компоненты проявляют сильное сродство к менее плотным главным компонентам. Так объясняется, в частности, высокая концентрация некоторых тяжелых

элементов, например урана, в земной коре, на что впервые указал Бруэр [72].

Атмосферы планет явно отвечают требованию плотностной стратифицированности, поскольку они представляют собой наилегчайшую фазу [1]. Аналогичным образом коровые породы сложены преимущественно фазами малой плотности, в частности полевыми шпатами. Однако в земной коре присутствуют также элементы и фазы, не подчиняющиеся условию гравитационного равновесия. С ними часто приходится иметь дело в петрологии. Например, при достижении механического равновесия в земной коре базальтовые лавы не могли бы сохраняться на поверхности континентов, которые неизменно были бы перекрыты более легкими породами. Большая часть таких неравновесных соотношений обусловлена взаимодействием температурных градиентов и снятием напряжений в сравнительно холодных коровых породах. В неоднородных напряженных участках возникают локальные зоны трещиноватости, которые впоследствии становятся областями интенсивного преобразования пород в результате метаморфизма и инъекций магмы. Часто давление основных магм в таких участках превышает гидростатическое, и магмы внедряются на более высокие, чем нормальные для них, уровни. Как уже было показано в гл. 2, некоторые составные части магм в соответствующей химической обстановке становятся летучими, переносятся в направлении понижения термического градиента и вновь отлагаются в относительно холодных участках. Подобные процессы несомненно широко проявляются в коровых породах всех планет земной группы. Эти явления полностью соответствуют классическим механизмам, постулируемым многими геологами для объяснения широко распространенных метасоматических изменений метаморфических толщ.

В общем следует ожидать, что все эти процессы в планетарных телах должны стремиться к равновесию, хотя могут проявляться многочисленные отклонения. Такая тенденция хорошо иллюстрируется теорией изостазии. В соответствии с этой теорией массы более легких пород плавают на относительно плотном субстрате подобно айсбергам, так что тела с наибольшей вертикальной протяженностью оказываются и более высокими. Подобные соотношения отражают механическое проявление все тех же градиентов химических потенциалов, которые обусловливают плотностную дифференциацию в гравитационном поле. Однако в данном случае эта реакция очень нечеткая и эффективно проявляется лишь в массах больших размеров, поскольку большая прочность земной коры исключает малые перемещения такого рода. Часто также забывают, что изостатические состояния существенно зависят от очень высокой вязкости или прочности земной коры. При отсутствии такой прочности изостатически высокие массы должны были бы растекаться в боковых направлениях с образованием однородного слоя вокруг всей планеты.

Кроме изостатической приспособляемости силы всплывания проявляются на Земле многими другими способами. Роль этих сил в эволюции крупных планетарных структур и становлении некоторых плутонических тел рассматривалась в статьях Ван Беммелена [797], Белоусова [37] и Рамберга [648, 649]. Согласно Рамбергу [649], сиалическая земная кора должна была возникнуть независимо от того, как протекала эволюция планеты (в твердом или расплавленном состоянии). При этом первоначально кора должна была представлять собой однородную оболочку. Наблюдающееся современное обособление континентальных и океанических областей возникло в результате базитового вулканизма. Ранние магмы, формировавшиеся ниже или

[1] Классическое определение фазы имеет значительно более общий характер, чем определение применительно к полю силы тяжести. В данном случае это определение используется в относительно широком смысле.

внутри примитивной сиалической коры, всплывали относительно твердого сиаля; но после излияния и консолидации из них формировались более плотные породы, которые начинали погружаться. В результате такого процесса сиаль выдавливался в боковых направлениях и образовывались ядра континентов, тогда как области опускания стали океаническими бассейнами. Такие относительно пониженные и сложенные твердым базитовым и симатическим материалом области, продолжали служить ареной базитового вулканизма, поскольку базитовые лавы легче своих консолидированных аналогов. С другой стороны, высокие сиалические континенты в сильной мере препятствовали излиянию базитовых лав в связи с меньшей плотностью по сравнению с базитовыми магмами. Эта роль континентов и океанических бассейнов устойчиво сохраняется и усиливается до настоящего времени.

Эффекты всплывания проявляются и в таких планетарных процессах, как раздвигание океанического дна. При этом в целом считается, что морское дно сформировалось в результате последовательных инъекций базальтовой магмы в срединно-океанические хребты с образованием базальтовых даек. Весь процесс предположительно связан с гигантской конвекционной ячейкой, в которой нисходящий поток субдуктируется, или поддвигается, под окраины континентов или островные дуги. В недавнем обзоре Лоуман [482] назвал процесс роста океанических бассейнов «океанизацией»; он считает его главным в эволюции поверхности нашей планеты.

Химизм и петрология Венеры

Общие положения. Венеру часто называют сестрой Земли в связи с близостью величин их плотности и диаметров, что позволяет высказать предположение и о большом сходстве их химического состава. Венера представляет особый интерес с точки зрения проблем петрологии, поскольку высокие температуры на ее поверхности и в коре должны благоприятствовать химическим реакциям, во многом похожим на наблюдающиеся в лабораторных экспериментах, посвященных фазовым равновесиям силикатов. В некотором смысле Венера — это другой «земной эксперимент», проведенный при более высокой температуре. Бесспорно большое значение данных по Венере для создания теорий эволюции планет.

Основываясь на сходстве размеров и предполагаемом сходстве состава, можно допустить, что и эволюция Венеры протекала так же, как и эволюция Земли. Следовательно, можно полагать, что на Венере существуют аналогичные земным коровые породы, образовавшиеся в результате дифференциации мантии. Вероятно, аналогия на этом заканчивается, поскольку существование на Венере высоких температур должно обусловить различия литосфер двух планет. Кроме того, Венера имеет очень слабое магнитное поле, с чем может быть связана наблюдающаяся небольшая скорость ее вращения.

Высокие температуры должны благоприятствовать установлению на Венере термохимического равновесия между атмосферными газами и минералами литосферы, хотя бы в пределах отдельных областей. Постулируя такое «квазиравновесное» состояние, мы создаем предпосылки для далеко идущих выводов о составе нижней атмосферы и литосферы, главные особенности которых должны быть обусловлены повсеместными химическими реакциями между молекулами атмосферных газов и коровыми минералами. В принципе, исходя из состава атмосферы, таким образом можно определять пределы устойчивости минералов. Пока такую модель, которую можно назвать «внутрireакционной моделью», следует рассматривать лишь как гипотетическую, хотя в ее пользу уже начинают накапливаться факты.

Кардинальный вопрос во всей этой проблеме, конечно, заключается в том, допускают ли кинетические свойства минералов и газов необходимое приближение к равновесному состоянию в условиях, господствующих на Венере. Применительно к реакциям однородных газов о таком состоянии можно говорить вполне обоснованно, особенно в присутствии таких обычных коровых окисных катализаторов, как Fe_2O_3 и TiO_2. Действительно, в многочисленных экспериментах в присутствии этих окислов в интервале температур 400—700 °К реакции таких газов, как CO и O_2, протекали очень быстро. Однако в случае более сложных гетерогенных реакций в рамках масштабных планетарных процессов возможно лишь грубое приближение к равновесию по следующим соображениям:

1. Для осуществления реакции необходимо некоторое время, которое может быть продолжительнее по сравнению со скоростью физических возмущающих процессов. Особенно это справедливо в отношении массопереноса при таких возмущениях, как вулканические извержения.

2. Скорости химических реакций, так же как температуры и давления равновесий в пределах зон взаимодействия литосферы и атмосферы, должны варьировать.

3. Градиенты поверхностной температуры, особенно в радиальном направлении, должны обусловливать химический массоперенос некоторых составных частей в направлении этих градиентов.

4. Реакции будут проявляться лишь при условии, если реагирующие вещества находятся в состоянии химического общения.

Анализ возможных механизмов дифференциации в литосфере Венеры [559] показал, что должна существовать тесная взаимосвязь между высокими температурами и химическими составами ее коры и мантии. Высокие температуры должны влиять не только на термодинамическое равновесие и скорости реакций, но и на природу вещества, которое может вступать в реакции на каждой стадии эволюции и на каждом уровне. Высокие температуры должны оказывать сильное влияние на временной масштаб самих процессов дифференциации, а также на степень приближения к гидростатическому равновесию на каждом уровне. Процесс дифференциации, сопровождающийся большим массопереносом, отчасти должен определяться кинетикой вязкого течения (см. уравнения (3.50, 3.51)), которое зависит от вязкости как силикатных расплавов, так и твердых пород. Одно из следствий из этого положения, которое детальнее рассматривается ниже, заключается в том, что рельеф поверхности Венеры должен быть сглаженным по сравнению с земным, поскольку высокие температуры ослабляют кору и приводят к «разжижению» корней гор. Применительно к массопереносу высокие температуры должны быть благоприятны для сокращения времени релаксации, что в свою очередь будет приводить к большему приближению к состоянию химического равновесия отдельных минеральных фаз в гравитационном поле, а следовательно, и к более совершенной плотностной стратифицированности, чем на Земле. Однако этой тенденции к установлению равновесия должны противодействовать эффекты химического и физического переноса вещества в направлении градиентов температуры. К числу таких эффектов, сопровождающихся течением жидкости, относится и восходящее движение магм с образованием интрузивных тел и излиянием лавовых потоков. При охлаждении этих магм образуются твердые тела, которые могут оказаться более плотными, чем подстилающие их кристаллические породы; в таких случаях возникает гравитационная неустойчивость. Вследствие общей равномерности венерианской коры в местах базитового вулканизма могут образоваться впадины. Газовая транспортировка минеральных фаз вдоль радиальных температурных градиентов может привести, как это уже отмечалось в гл. 3, к отложению некоторых плотных минеральных фаз на неглубоких

коровых уровнях. К этому вопросу мы еще вернемся при обсуждении сравнительной планетологии.

Данные по полям устойчивости наиболее обычных породообразующих минералов, присутствующих в земной литосфере, позволяют полагать, что многие из них должны быть устойчивыми и в верхней части литосферы Венеры. Однако вследствие высоких температур они должны концентрироваться там на иных уровнях, чем на Земле. Следует полагать, что неглубокие слои венерианской коры должны быть сложены преимущественно щелочными полевыми шпатами (плотность 2,57—2,61) и кварцем (плотность 2,65) [1]. Несколько глубже можно ожидать появления таких фаз, как анортитовый полевой шпат (плотность 2,71), доломит (плотность 2,87) и кальцит (плотность 2,70), тогда как еще большая глубина благоприятна для концентрации минералов с плотностями больше 3 — железомагнезиальных силикатов (пироксенов и амфиболов), а также кальциевых силикатов, например волластонита. По мере реализации плотностной стратифицированности будет проявляться, следовательно, тенденция к взаимному разобщению реагирующих минералов с различными плотностями. Например, может случиться так, что в результате реакции образуется карбонат, отделенный от свободного кремнезема, представленного кварцем. В результате могут возникнуть пространственные препятствия для достижения квазиравновесного состояния в отношении данной реакции.

На рис. 7.1 приведен схематический поперечный разрез гипотетической оболочки взаимодействия венерианской литосферы. Предполагается, что в пределах этой оболочки неопределенной мощности $S - S'$ осуществляется взаимодействие с атмосферой, выделяются и адсорбируются газы. Оболочка взаимодействия пронизана питающими каналами вулканов, которые периодически поставляют на поверхность газы из более глубоких горячих областей литосферы. Предполагается, что излившиеся лавы быстро затвердевают

[1] Гамма-лучевые спектры, полученные от пород, развитых на поверхности Венеры, советским космическим кораблем «Венера-8», дали следующие содержания (в вес.%): K 4, U $2{,}2 \cdot 10^{-4}$, Th $6{,}5 \cdot 10^{-4}$ с точностью порядка 30% [811]. Эти цифры свидетельствуют о резко дифференцированном характере венерианской коры.

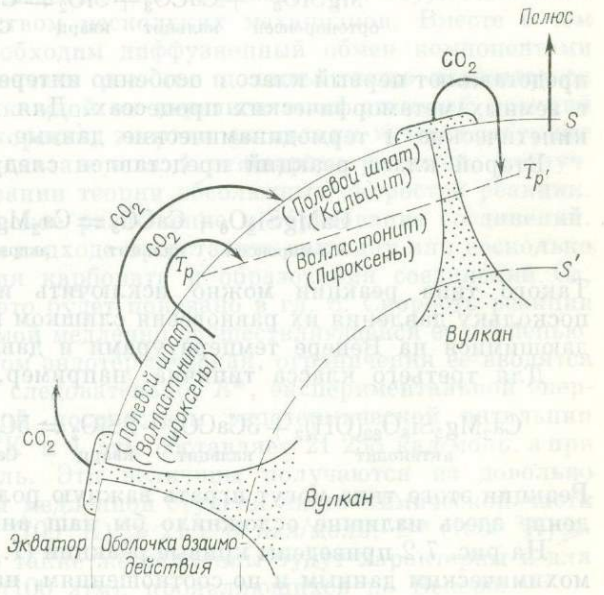


РИС. 7.1. Схематический разрез гипотетической приповерхностной зоны Венеры мощностью $S - S'$.
Рисунок безмасштабный, символы объяснены в тексте.

и проявляется тенденция к опусканию на уровень, соответствующий возросшей плотности. Отсюда следует, что высокие щитовые вулканы практически не могут существовать на Венере и в вулканических центрах следует ожидать возникновения неглубоких депрессий.

Важную особенность оболочки взаимодействия представляет поверхность, обозначенная на рисунке пунктирной линией $T_p - T'_p$. Вдоль этой поверхности устанавливается моновариантное равновесие для некоторой данной газопроизводящей или газопоглощающей реакции. Если пренебречь небольшим влиянием на такое равновесие давления, действующего на твердые вещества, участвующие в реакции, то рассматриваемая поверхность будет фиксировать фактически изотерму, которую можно назвать «эффективной температурой» данной реакции. На меньших широтах и больших глубинах по отношению к поверхности $T_p - T'_p$ данный газ выделяется, а в областях, расположенных в более высоких широтах и на меньших глубинах, тот же газ поглощается.

Реакции, идущие на Венере с выделением CO_2. Атмосфера Венеры совместима с моделью квазиравновесного взаимодействия, однако реакции, участвующие в ее формировании, пока точно не установлены. Наиболее обильная составляющая венерианской атмосферы — CO_2 (табл. 7.2). Поэтому интересно рассмотреть, за счет каких реакций и в каком временно́м масштабе мог возникать этот газ.

Многие из вероятных реакций такого рода обсуждаются в других разделах этой книги в связи с земными метаморфическими процессами. В широком аспекте эти реакции распределяются по трем классам:

1. Реакции между карбонатами и кварцем.
2. Реакции между карбонатами и иными силикатами, помимо кварца.
3. Реакции с участием воды, помимо CO_2.

Реакции

$$\underset{\text{кальцит}}{CaCO_3} + \underset{\text{кварц}}{SiO_2} \rightleftharpoons \underset{\text{волластонит}}{CaSiO_3} + \underset{\text{газ}}{CO_2} \qquad (7.a)$$

и

$$\underset{\text{ортопироксен}}{MgSiO_3} + \underset{\text{кальцит}}{CaCO_3} + \underset{\text{кварц}}{SiO_2} \rightleftharpoons \underset{\text{Са-пироксен}}{CaMgSi_2O_6} + \underset{\text{газ}}{CO_2} \qquad (7.b)$$

представляют первый класс и особенно интересны в связи с их важной ролью в земных метаморфических процессах. Для них также имеются некоторые кинетические и термодинамические данные.

Второй класс реакций представлен следующим примером:

$$\underset{\text{Са-пироксен}}{CaMgSi_2O_6} + \underset{\text{кальцит}}{CaCO_3} \rightleftharpoons \underset{\text{акерманит}}{Ca_2MgSi_2O_7} + \underset{\text{газ}}{CO_2}. \qquad (7.c)$$

Такого типа реакции можно исключить из дальнейшего рассмотрения, поскольку давления их равновесия слишком низки и несовместимы с наблюдающимися на Венере температурами и давлениями CO_2.

Для третьего класса типична, например, следующая реакция:

$$\underset{\text{актинолит}}{Ca_2Mg_5Si_8O_{22}(OH)_2} + 3\underset{\text{кальцит}}{CaCO_3} + 2\underset{\text{кварц}}{SiO_2} \rightleftharpoons 5\underset{\text{Са-пироксен}}{CaMgSi_2O_6} + 3\underset{\text{газ}}{CO_2} + \underset{\text{газ}}{H_2O}. \qquad (7.d)$$

Реакции этого типа могут играть важную роль на Венере, однако их обсуждение здесь излишне осложнило бы наш анализ.

На рис. 7.2 приведены кривые реакций (7.a) и (7.b), рассчитанные по термохимическим данным и по соотношениям, наблюдающимся в земных поро-

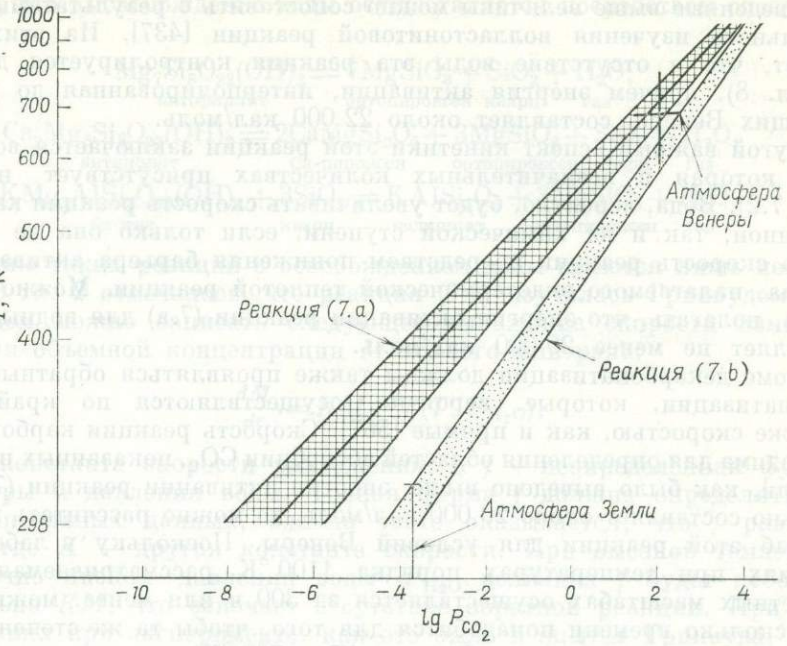


РИС. 7.2. Соотношения равновесных условий проявления реакций (7.a) и (7.b), дающих CO_2, с давлением этого компонента в атмосфере Венеры (показано крестом).

Ширина полос соответствует неопределенности в термохимических данных. Для сравнения показано давление CO_2 в атмосфере Земли.

дах [554]. Вероятные пределы температур и давлений CO_2 на Венере отображены большим крестом. Приведены также аналогичные данные для земной атмосферы.

Кинетика образования CO_2. Такие сложные реакции минералов, как приведенные выше в качестве выделяющих CO_2, вероятно, осуществляются в несколько стадий и посредством нескольких механизмов. Вместе с тем для того, чтобы они шли, необходим диффузионный обмен компонентами в местах реакции. В самом начале реакции должны также зарождаться центры кристаллизации. Для каждой из перечисленных ступеней реакций характерны свои константы скорости, энергии активации и температурные коэффициенты. Как уже было показано в гл. 1, эти параметры можно наилучшим образом оценить на основании теории абсолютных скоростей реакции.

Рассмотрим вначале химическое разложение и образование соединений. Реакцию (7.a) можно при таком подходе представить как одну или несколько ступеней процессов разложения карбоната и образования соединений Ca, O, Si, CaO, SiO_2 и т. д., как это будет показано в гл. 8. Скорость реакции в целом будет определяться самой медленно осуществляющейся ее ступенью. Поскольку реакция (7.a) в целом эндотермическая, ограничения ее вводятся энтальпией активации ΔH^*, а следовательно, E^*, экспериментальной энергией активации, установленной посредством эндотермической энтальпии реакции. Последняя при 700 °K и 1 атм составляет 21 258 кал/моль, а при 1000 °K равна 20 424 кал/моль. Эти величины получаются из довольно простого соотношения у самой медленной ступени чисто химической части волластонитовой реакции (E^* (700 °K) $\geqslant$ 21 258 кал/моль, E^* (1000 °K) $\geqslant$ $\geqslant$ 20 424 кал/моль). Примерно такие же величины будут характерны и для несколько больших давлений (100 атм), проявляющихся на Венере.

Выведенные выше величины можно сопоставить с результатами экспериментального изучения волластонитовой реакции [437]. Из этих данных следует, что в отсутствие воды эта реакция контролируется диффузией (ср. гл. 8), причем энергия активации, интерполированная до давлений, присущих Венере, составляет около 22 000 кал/моль.

Другой важный аспект кинетики этой реакции заключается во влиянии воды, которая в незначительных количествах присутствует на Венере (табл. 7.2). Вода, вероятно, будет увеличивать скорость реакции как на диффузионной, так и на химической ступени, если только она не уменьшит общую скорость реакции посредством понижения барьера активации ниже предела, налагаемого эндотермической теплотой реакции. Можно, следовательно, полагать, что энергия активации реакции (7.а) для водных условий составляет не менее 20 000 кал/моль.

Кроме декарбонатизации должны также проявляться обратные реакции карбонатизации, которые, вероятно, осуществляются по крайней мере с той же скоростью, как и прямые [567]. Скорость реакции карбонатизации необходима для определения областей абсорбции CO_2, показанных на рис. 7.1.

Если, как было выведено выше, энергия активации реакции (7.а) действительно составляет около 20 000 кал/моль, то можно рассчитать временной масштаб этой реакции для условий Венеры. Поскольку в лабораторных условиях при температурах порядка 1100 °К рассматриваемая реакция в заметных масштабах осуществляется за 300 ч или менее, можно установить, сколько времени понадобится для того, чтобы та же степень реакции проявилась на поверхности Венеры ($T \simeq 700$ °К).

Общая зависимость константы скорости реакции от температуры определяется выражением

$$\frac{\partial \ln K}{\partial T} = \frac{E^*}{RT^2} . \qquad (7.1)$$

Если это уравнение интегрировать в пределах между 1100 °К и 700 °К, получим

$$\lg \frac{K\,(700)}{K\,(1100)} = -2{,}27.$$

Таким образом, в условиях поверхности Венеры рассматриваемая реакция декарбонатизации с образованием волластонита протекает со скоростью в $10^{-2{,}27}$ раза меньшей, чем при 1100 °К, т. е. степень реакции, осуществившаяся при 1100 °К в течение года, будет достигнута на поверхности Венеры лишь в течение нескольких сот лет. Конечно, на глубине внутри оболочки взаимодействия временной масштаб должен еще уменьшиться. Следовательно, обмен CO_2 между атмосферой и литосферой Венеры протекает с большей скоростью относительно геологического масштаба времени.

Вода на Венере. Точно количество воды на Венере неизвестно, однако ее содержание в атмосфере, по-видимому, невелико (табл. 7.2). Температуры верхних слоев атмосферы этой планеты также исключают наличие холодной преграды, столь эффективной на Земле. Вместе с тем можно полагать, что как фотохимическое разложение молекул воды, так и истечение водорода из верхнего слоя атмосферы Венеры происходят по крайней мере не медленнее, чем на Земле. Однако малое содержание воды в атмосфере Венеры нельзя связывать только с этими процессами, поскольку изначально в протопланетной стадии Венера уже была суше Земли.

Необходимо также рассмотреть случай обезвоживания Венеры, контролируемого не продвижением воды через холодный барьер, как это имеет место у Земли, а скоростью истечения из литосферных слоев. Возможно,

например, что высвобождение воды осуществляется посредством следующих реакций:

$$\underset{\text{антофиллит}}{Mg_7Si_8O_{22}(OH)_2} \rightleftharpoons \underset{\text{ортопироксен}}{7MgSiO_3} + \underset{\text{кварц}}{SiO_2} + \underset{\text{газ}}{H_2O}, \qquad (7.e)$$

$$\underset{\text{актинолит}}{Ca_2Mg_5Si_8O_{22}(OH)_2} \rightleftharpoons \underset{\text{Са-пироксен}}{2CaMgSi_2O_6} + \underset{\text{ортопироксен}}{3MgSiO_3} + \underset{\text{кварц}}{SiO_2} + \underset{\text{газ}}{H_2O}, \qquad (7.f)$$

$$\underset{\text{биотит}}{KMg_3AlSi_3O_{10}(OH)_2} + \underset{\text{кварц}}{3SiO_2} \rightleftharpoons \underset{\text{калишпат}}{KAlSi_3O_8} + \underset{\text{ортопироксен}}{3MgSiO_3} + \underset{\text{газ}}{H_2O}. \qquad (7.g)$$

По кинетике таких реакций с освобождением воды имеются лишь немногие данные. В гл. 2 отмечалось, что реакция (7.e) изучалась Гринвудом [280].

В общем можно записать следующее выражение скорости изменения во времени объемной концентрации M водного минерала:

$$-\frac{dM}{dt} = KM - f(T, P_{H_2O}), \qquad (7.2)$$

где K — константа скорости разложения, а f — неопределенная функция температуры и давления воды. Точная форма f должна определяться из экспериментальных данных, однако часто оказывается, что f равняется $K'P_{H_2O}$, где K' — другая константа скорости. При высокой температуре и достаточно низком давлении воды P_{H_2O} величина f будет небольшой относительно KM, что означает отсутствие обратной реакции. При таких соотношениях при эксперименте, как это было в опытах Гринвуда, можно оценить величину E^*. Для реакции (7.e) эта величина составила 147 000 кал/моль. Исходя из этого, очевидно, что при температурах, господствующих на поверхности Венеры, реакция дегидратации антофиллита не может осуществиться в течение геологического времени. Однако при 800 °К величина $1/K$ равна 10^9 лет, а при 900 °К — лишь 10^4 лет. Последняя температура должна проявляться на Венере на глубине нескольких десятков километров, и это означает, что кинетика Венеры благоприятна для высвобождения воды на умеренных глубинах. Если при этом истечение водорода из атмосферы происходит достаточно медленно, f в уравнении (7.2), как величина, определяющаяся обратным притоком воды в литосферу, может быть лишь слегка меньше, чем KM. Эти соотношения будут соответствовать квазиравновесию между водными минералами и молекулами H_2O в нижней атмосфере, но с постоянной небольшой утечкой водорода через верхнюю атмосферу до установления стационарного состояния.

Окислительная обстановка на Венере. Величина отношения P_{CO}/P_{CO_2} в атмосфере Венеры по спектроскопическим данным составляет приблизительно $10^{-4,29}$ [865], что соответствует очень низкому равновесному давлению кислорода для господствующих на поверхности этой планеты температур (табл. 7.2). Величины неопределенностей в оценке температуры квазиравновесия в термохимических данных, однако, таковы, что можно предполагать и понижение P_{O_2} ниже границы гематит — магнетит. Однако даже при таких условиях давление не должно сильно превышать 10^{-25} атм.

Поскольку поля стабильности многих природных соединений ограничены давлением кислорода, можно рассчитать, могут ли они встречаться на Венере. Так, исходя из реакции

$$\underset{\text{газ}}{CO_2} + \underset{\text{газ}}{H_2} \rightleftharpoons \underset{\text{газ}}{CO} + \underset{\text{газ}}{H_2O} \qquad (7.h)$$

и прибегнув к процедуре, использованной в гл. 6, можно показать, что для верхнего предела $P_{H_2O} = 10^{-1}$ атм, $(P_{CO}/P_{CO_2}) = 10^{-4,29}$ и $T = 700$ °К парциальное давление водорода составит $P_{H_2} = 10^{-4,34}$ атм. Аналогичным

образом, использовав такие реакции, как (5.b) с участием метана или CH_4, можно показать, что парциальное давление метана на поверхности Венеры не превышает примерно 10^{-10} атм.

Развив эту методику, можно определить верхние пределы всех более высокополимеризованных парафинов в газовой фазе, и этот анализ можно распространить также на другие ряды углеводородов. Например, как только мы установим предельную величину для парафина *n*-октана, мы можем получить и связанную с этим величину для этилциклогексана, исходя из реакции

$$\underset{\text{газ}}{C_8H_{18}} \rightleftharpoons \underset{\text{газ}}{C_8H_{16}} + \underset{\text{газ}}{H_2}. \qquad (7.i)$$

Константа равновесия этой реакции при 700 °K составляет $10^{-0,15}$, и это свидетельствует о том, что при низких давлениях водорода $P_{C_8H_{16}} > P_{C_8H_{18}}$. Однако при таких низких давлениях величина $P_{C_8H_{16}}$ также будет очень низкой, а следовательно, количество этилциклогексана всегда будет оставаться небольшим. Из всех этих выкладок вытекает, что углеводороды на Венере, вероятно, присутствуют лишь в виде следов.

Посредством таких реакций, как (5.c) и (5.d), в которых участвует графит, можно показать, что окислительная обстановка в венерианской атмосфере превышает пределы, допускающие существование этого вещества на поверхности планеты. Это заключение, видимо, должно фактически исключить также присутствие асфальтов или углеводородного вещества любого рода, широкое распространение которых на Венере ранее неоднократно предполагалось. Легко можно показать, что таким же должен быть вывод и о других водородных соединениях, например о важном предшественнике организмов и продукте их жизнедеятельности — аммиаке. Молекула этого вещества связана с входящими в его состав компонентами реакцией

$$\underset{\text{газ}}{{}^1/_2N_2} + \underset{\text{газ}}{{}^3/_2H_2} \rightleftharpoons \underset{\text{газ}}{NH_3}. \qquad (7.j)$$

Приняв, что константа равновесия этой реакции $K_{(j)}$ равна $10^{-2,03}$ ($T = 700$ °K) и учитывая ранее выведенную величину давления водорода, получаем следующее граничное соотношение:

$$P_{NH_3} \leqslant 10^{-2,03}\,(10^{-4,34})^{3/2} P_{N_2}^{1/2}. \qquad (7.3)$$

Становится очевидным, что при венерианском $P_{N_2} \leqslant 10$ атм (табл. 7.2) содержание аммиака на этой планете может быть лишь очень небольшим.

Представляется наиболее вероятным, что окислительная обстановка Венеры контролируется преимущественно соединениями FeO и Fe_2O_3 в коре, поскольку они должны по аналогии с Землей присутствовать и на Венере в очень большом количестве. Вероятно, большая часть первичного кислорода, связанного в водной молекуле, в течение продолжительного периода реагировала с горными породами, и выделяющийся при этом водород удалялся. В том случае, если на Венере изначально было столько же воды, как на Земле, ее кора могла интенсивно окислиться до значительных глубин. Оценить эти соотношения можно следующим образом. Допустим, что все 280 кг/см^2 воды, присутствующей по оценкам на земной поверхности (Гольдшмидт, 1933), прореагируют с FeO базальта:

$$FeO + {}^1/_2H_2O \rightleftharpoons {}^1/_2Fe_2O_3 + {}^1/_2H_2.$$

Допустим теперь, что каждый грамм базальта с плотностью 3 г/см^3 содержит 0,1 г FeO. В таком случае 280 кг воды достаточно для полного окисления

слоя базальта до глубины 75 км. Если первоначальное содержание воды на Венере было меньшим, P_{O_2} могло быть недостаточным для образования гематита как такового. В таком случае следует рассматривать реакции типа (5.s), согласно которым P_{O_2} представляет собой многовариантную функцию твердых растворов. При подобных соотношениях P_{O_2} может определяться перемещением FeO в коровых породах из больших глубин. Если такое движение осуществляется только ограниченно, железомагнезиальные силикаты с увеличением степени окислительной обстановки должны обогащаться магнием.

Доминирующее значение в установлении окислительных равновесий имеют соединения железа; другие способные к окислению соединения играют подчиненную роль, но учет их средних содержаний в атмосфере тем не менее способствует более точному определению окислительной обстановки. К числу наиболее важных в этом аспекте элементов относится сера. Содержание серы в верхней литосфере Земли невелико, она содержится в меньших количествах, чем титан, марганец и фосфор. Однако в космосе сера представляет один из наиболее распространенных элементов. По аналогии с Землей следует ожидать, что и в литосфере Венеры сера присутствует преимущественно в виде сульфидов железа и сульфатов, в зависимости от локального валового состава. Ранее было показано [553, 467], что преобладающими газообразными соединениями серы в атмосфере Венеры должны быть COS и SO_2, хотя они еще не установлены.

Галогенные соединения на Венере. Одним из наиболее сенсационных открытий на Венере было обнаружение в ее атмосфере молекул HCl и HF в следующих приблизительных соотношениях [133]:

$$\frac{P_{HCl}}{P_{CO_2}} = 10^{-6{,}22}, \quad \frac{P_{HF}}{P_{CO_2}} = 10^{-8{,}30}.$$

Соответствие этих наблюдаемых соотношений с моделью взаимодействия можно рассмотреть при помощи реакций следующего типа:

$$\underset{\text{галит}}{2NaCl} + \underset{\text{андалузит}}{Al_2SiO_5} + \underset{\text{кварц}}{5SiO_2} + \underset{\text{газ}}{H_2O} \rightleftharpoons \underset{\text{плагиоклаз}}{2NaAlSi_3O_8} + \underset{\text{газ}}{2HCl}, \qquad (7.k)$$

$$\underset{\text{флюорит}}{CaF_2} + \underset{\text{кварц}}{SiO_2} + \underset{\text{газ}}{H_2O} \rightleftharpoons \underset{\text{волластонит}}{CaSiO_3} + \underset{\text{газ}}{2HF}. \qquad (7.l)$$

Присутствие участвующих в этих реакциях фаз на Венере не установлено, однако известные там условия их не исключают. Во всяком случае, реакции можно использовать в качестве отправной точки нашего анализа.

В расчетах по этим реакциям существуют большие неопределенности. Тем не менее термохимические данные для них совместимы с наблюдающимися величинами [561], и, таким образом, можно полагать, что установленные на Венере относительные содержания HCl и HF обусловлены взаимодействием галогенных и силикатных фаз в литосфере. Следовательно, ситуация в горячей венерианской атмосфере отчасти похожа на обстановку вулканических фумарол, в которых именно эти галогенные молекулы находятся в квазиравновесии с располагающейся ниже магмой (гл. 15).

В связи с отсутствием на Венере воды интенсивное осадконакопление солей и карбонатов там исключено. Господствующие горячие сухие условия благоприятствуют комбинациям NaCl с силикатами не только по реакции (7.к), но и при взаимодействии с плагиоклазом с образованием минерала содалита. Это предположение подтверждается экспериментальным получением содалита в результате реакции NaCl и плагиоклаза при температурах выше 1000 °K.

Химическая зональность атмосферы. Выше были обсуждены возможные последствия химического взаимодействия литосферы и нижней атмосферы Венеры. Однако многие из ожидаемых химических характеристик, в частности пониженное содержание воды и окислительная обстановка, в известной степени определяются условиями, господствующими в верхней атмосфере. Значительная часть средних слоев атмосферы также имеет относительно низкие температуры, которые недостаточны для достижения внутреннего химического равновесия [359]. Процессы фотосинтеза в верхней атмосфере, осуществляющиеся с участием воды, оказывают влияние фактически на все присутствующие вещества, и это необходимо учитывать в любом детальном исследовании относительных содержаний элементов в атмосфере. Последние в основном определяются следующими наиболее важными реакциями:

$$CO_2 + h\nu \rightarrow CO + O, \tag{7.m}$$

$$CO + O + Z \rightarrow CO_2 + Z, \tag{7.n}$$

$$O_2 + h\nu \rightarrow 2O, \tag{7.o}$$

$$2O + Z \rightarrow O_2 + Z, \tag{7.p}$$

$$H_2O + h\nu \rightarrow OH + H. \tag{7.q}$$

Кроме нейтральных частиц при этом должны возникать также многие ионы. В приведенных реакциях символом Z обозначены третьи частицы любого рода. Реакции (7.m) — (7.p) изучались Симидзу [727], который рассчитал теоретические содержания O, CO и O_2 как функции высоты в верхней атмосфере Венеры. Работа Симидзу показывает, что при отсутствии интенсивной диффузии перечисленные выше вещества должны накапливаться в верхней атмосфере на определенных уровнях. Следовательно, необходимо учитывать возможность того, что спектрограммы фиксируют бо́льшие количества этих веществ, чем ожидалось, исходя из термохимического равновесия и их

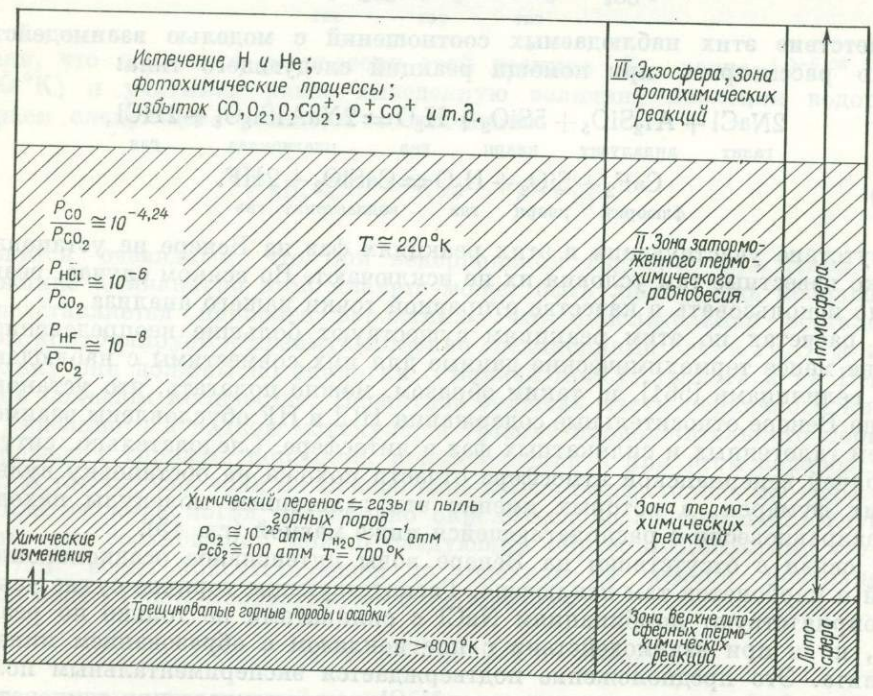


РИС. 7.3. Химическая модель вертикальной зональности атмосферы Венеры.

содержания в нижней атмосфере. Не исключено, однако, что обмен между нижней и верхней атмосферами и последующие термохимические реакции с литосферой осуществляются настолько быстро, что фотохимический эффект оказывается незначительным.

Из приведенных выше фактических данных и теоретических рассуждений с неизбежностью вытекает химическая модель вертикальной структуры венерианской атмосферы (рис. 7.3). В этой модели выделены три зоны со специфическими химическими характеристиками. В термохимической зоне I устанавливаются квазиравновесные относительные содержания веществ в результате реакций с литосферой и проявления гомогенных газовых реакций. В зоне II температура значительно ниже, и реакции, осуществляющиеся в предыдущей зоне, здесь затухают. Вещество зоны II хорошо поддается изучению при помощи абсорбционных спектров, и, таким образом, последние должны хорошо отражать равновесие зоны I в состоянии затухания реакций. В зоне III главную роль играют фотохимические реакции, а водород и гелий диффундируют вверх и истекают из атмосферы. Для более полного понимания эту структуру следует рассматривать в связи с рис. 7.1.

Атмосфера и поверхность Меркурия

Меркурий относится к числу планет наименьших размеров, однако при небольшом радиусе его высокая плотность приводит к тому, что ускорение силы тяжести на его поверхности почти такое же, как на Марсе. Солнечная радиация (включая солнечный ветер) на Меркурии в 15 раз интенсивнее, чем на орбите Марса, и должна благоприятствовать сравнительно высокой степени фотохимической дислокации и ионизации молекул с сопутствующими реакциями образования соединений. Исходя из кинетики газов, такие вещества, как O и N, должны истекать от Марса. Выше также упоминалась концепция Епика и Зингера [607], согласно которой более тяжелые вещества, например CO, будучи ионизированными, могут истекать от планет. Следовательно, с любой точки зрения можно ожидать значительно более интенсивного истечения кислорода от Меркурия по сравнению с Марсом. Если плотность атмосферы Меркурия имеет такой же порядок, как и плотность атмосферы Марса, то при интенсивной освещенности солнцем CO_2, H_2O и CO должны в ней повсеместно диссоциировать, и продукты такой диссоциации будут истекать с различной скоростью. Эти соотношения могут подтверждать вывод о том, что температура, значительно превышающая 0 °K на темной стороне Меркурия, как установлено недавними наблюдениями Мердока и Нея [см. 576], обусловлена переносом сюда тепла атмосферой.

Если весь кислород, заключенный в любых молекулах атмосферных газов, подчиняется тенденции к конечному истечению, то, возможно, горные породы на поверхности Меркурия находятся в восстановленном состоянии, вероятно даже соответствующем характеру метеоритного вещества. Однако по аналогии с Венерой можно предполагать, что приток закисного железа вверх в результате эндогенных процессов должен предотвращать возникновение более окислительного состояния, чем на границе магнетит — металл. Если степень восстановления действительно такова, то при 700 °K (что соответствует температуре горных пород немного ниже поверхности на освещенной стороне планеты) давление кислорода должно быть $P_{O_2} \sim 10^{-33}$ атм, а $P_{CO} \sim P_{CO_2}$, поскольку в области металла по отношению к равновесию металл — магнетит $P_{CO} > P_{CO_2}$. Такие соотношения P_{CO} и P_{CO_2} сохраняются в широком интервале температур. Приняв большую или меньшую величину P_{O_2}, можно вычислить верхние пределы существования CO и CO_2. Используем с этой целью для CO реакцию

$$\underset{\text{газ}}{CO} \rightleftharpoons \underset{\text{графит}}{C} + \underset{\text{газ}}{{}^1/_2O_2}, \qquad (7.\text{г})$$

константа равновесия которой при 700 °К составляет $K_2 = 10^{-13}$. Тогда, если $P_{O_2} \leqslant 10^{-33}$ атм, получаем $P_{OC} \leqslant 10^{-3,5}$ атм. При величине P_{CO} выше этого значения выделяется графит. Сопоставимая или даже меньшая величина должна быть у P_{CO_2}. Таким образом, если горные породы на поверхности восстановлены до рассмотренного состояния, относительные содержания газообразных соединений углерода должны быть резко ограниченными. Однако, поскольку атмосфера Меркурия, вероятно, довольно разреженная, они еще могут оставаться главными составными частями по отношению к другим веществам.

Возможная роль других молекул, участвующих в реакциях (SO_3, SO_2, NO и т. д.), представляющих даже главные составные части атмосферы, также очень ограниченна. Большинство из этих веществ устойчиво лишь при довольно окислительных условиях или так или иначе разлагается фотохимически с образованием более легких веществ, которые должны истекать в мировое пространство. Однако молекула N_2 очень устойчива по отношению к фотохимическим процессам; кроме того, N_2 вообще является веществом, стабильным термодинамически в широком интервале условий. Следовательно, N_2 может встречаться совместно с CO в нижней атмосфере под соответствующей защитой ее верхних слоев. Еще одним наиболее вероятным компонентом атмосферы Меркурия должен быть радиогенный аргон-40. По аналогии с Марсом можно принять, что верхний предел его парциального давления равен примерно 10^{-3} атм при допущении, что скорость его образования на обеих планетах пропорциональна их массам, а скорости дегазации на них примерно одинаковы. Действительно, можно полагать, что эти два фактора на рассматриваемых объектах взаимно сбалансированы, поскольку на Меркурии, вероятно, содержится меньше, чем на Марсе, радиогенного калия, но вследствие более высоких температур дегазация на нем происходит быстрее.

Томас [763] предположил, что в атмосфере Меркурия может доминировать вода, образующаяся за счет протонов солнечного ветра. Это предположение, однако, малоправдоподобно в связи с интенсивным фотосинтезом и условиями дегазации на этой планете.

Недостаток информации не позволяет строить дальнейшие предположения относительно атмосферы Меркурия. Однако на переданных недавно «Маринером-10» изображениях поверхности Меркурия [572] присутствуют многочисленные кратеры, во многом похожие на лунные. Это представляется неожиданным ввиду существования здесь атмосферы. Полученная информация важна для оценки распределения планетезималей и метеоритного вещества на ранней стадии эволюции Солнечной системы, а также для понимания механических и химических свойств литосферы Меркурия, поскольку для сохранности такого грубого рельефа необходима высокая прочность горных пород.

Марс

Общие особенности. Значительная удаленность от Солнца и относительно небольшая масса Марса, обусловливающая разреженность его атмосферы, совместно приводят к резкой климатической зональности со значительным перепадом температур (табл. 7.1). В целом же температуры здесь чрезвычайно низкие. Недавно полученные данные, особенно «Викингом-I» и «Викингом-II» [613, 119, 211], показали, что атмосферное давление на поверхности Марса равняется всего 7 Мбар и обусловлено преимущественно CO_2. В атмосфере в виде следов, но в определимых количествах присутствуют также N_2, Ar, CO, H_2O, O_2, O_3 и т. д. (табл. 7.2). Марсианская атмосфера, так же как и у других относительно холодных планет, включая Землю, находится в неравновесном состоянии по отношению к развитым на поверхности горным породам. Мало может быть сомнений в отсутствии на Марсе таких соот-

ношений, как на Венере, где состав атмосферы прямо связан с составом литосферы. Тем не менее P_{O_2}, очевидно, достаточно высокое (табл. 7.2), что приводит к окислению поверхностных пород и сообщает им красную окраску [573].

Важная характеристика Марса — заметная его эллиптичность с превышением экваториального радиуса над полярным. По мнению некоторых исследователей, эта форма обусловлена конвекционными течениями [690] или другими видами «динамической поддержки», которые предотвращают установление гидростатического равновесия, при котором была бы меньше величина «динамической эллиптичности» $(C - A)/C$, где C и A — моменты инерции около полярной и экваториальной осей соответственно.

Средняя плотность Марса составляет приблизительно 3,96 (табл. 7.1), т. е. при нулевом давлении она должна быть равна около 3,7 [789]. Таким образом, хотя в данном случае отсутствуют признаки большого металлического ядра, подобного ядрам Меркурия, Венеры и Земли, тем не менее на Марсе может существовать небольшое ядро или по крайней мере по направлению к центру этой планеты могут концентрироваться более плотные окислы и силикаты. В любом случае достаточно высокая средняя плотность Марса позволяет предполагать присутствие на нем больших количеств пород столь же плотных, как земные или лунные базальты.

Преобладание пыльных бурь на Марсе свидетельствует о том, что атмосферная циркуляция здесь обусловлена более сильными ветрами, чем на Земле; в противном случае при разреженном состоянии марсианской атмосферы заметный перенос пыли был бы невозможен. Инфракрасным спектрометром был определен состав атмосферной пыли, поднятой сильными бурями [313]. Содержание SiO_2 в ней оказалось около 60%, в связи с чем предполагается, что она в основном состоит из частиц полевых шпатов. Если эта пыль отражает состав развитых на поверхности Марса пород, то эта планета, как и другие из земной группы, должна быть в значительной степени дифференцирована.

На поверхности Марса развиты характерные формы нескольких классов, хорошо известные в настоящее время. Эти формы подразделяются на следующие группы:

1. Метеоритные кратеры, подобные лунным и меркурианским.
2. Округлые бассейны, похожие на лунные моря.
3. Вулканические щиты, купола и конусы, подобные земным вулканическим структурам.
4. Грабенообразные структуры и другие трещины.
5. Каньоны и «каналы».
6. Различные эоловые отложения, в особенности слоистые осадки полярных областей и многочисленные дюнные поля.

В дополнение к перечисленным специфическим особенностям поверхность Марса можно расчленить на следующие области, занимающие большие площади [503]:

1. Кратерные равнины.
2. Территории с умеренной плотностью кратеров.
3. Районы с высокой плотностью кратеров.
4. Хаотические территории.
5. Желобчатые территории.
6. Районы с линейными структурами.
7. Гористые районы.
8. Холмистые районы.
9. Районы развития слоистых толщ.
10. Районы с многими мелкими впадинами.

Многие из этих определений ясны сами по себе. Районы с признаками слоистости на поверхности характерны для полярных областей. Интересно,

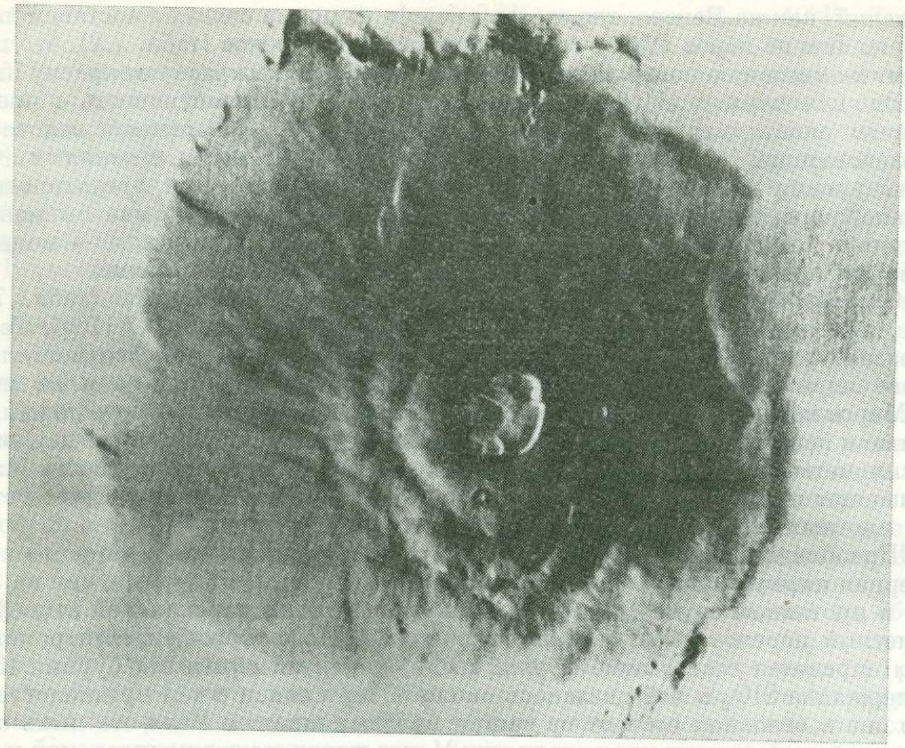


РИС. 7.4. Марсианский щитовой вулкан Никс-Олимпика.

Отметим множественность центральных кратеров, радиальные потоки лавы и резкие эскарпы, обращенные во внешнюю сторону. Поперечник структуры около 600 км. Фотография любезно предоставлена Национальным космическим научным центром США.

однако, отметить, что стратифицированные толщи в таких районах не обнаруживают сколько-нибудь определенных признаков складчатости, преобладающей на Земле. Возможно, некоторые округлые структуры в районах развития слоистых толщ соответствуют либо бассейнам, либо сводам, срезанным эрозией.

К числу наиболее хорошо визуально различимых особенностей Марса относятся полярные ледяные шапки. Точно до сих пор не установлено, из чего состоит этот лед — из CO_2 или H_2O, однако в последнее время исследователи склоняются к мысли о его водной природе [571]. Вероятно, слоистые отложения связаны со способом отложения льда в полярных областях.

Особенности поверхности как ключ к определению типов и химизма горных пород. Мы рассмотрели химический состав атмосферы и пыли, присутствие льдов CO_2 и H_2O; кроме этих сведений мы располагаем крайне скудными данными о химизме, минералогии и петрологии пород, развитых на поверхности Марса и слагающих его литосферу. Некоторые догадки о химизме и петрологических особенностях пород этой планеты можно строить, исходя из перечисленных особенностей ее поверхности. Например, существование крупных щитовых вулканов, подобных вулкану Никс-Олимпика (рис. 7.4), свидетельствует об излияниях базитовых или по крайней мере жидких лав [502]. Это предположение подтверждается наличием многочисленных дугообразных фронтов лавовых потоков, четко различимых на равнинах, окружающих вулканы; на флангах последних присутствуют многие обрушившиеся лавовые конусы. Диаметр вулкана Никс-Олимпика составляет 600 км; это крупнейшая вулканическая постройка из числа известных на любой

из планет. В этом гигантском щитовом сооружении обнаружены центральный кратер и периферические крутые откосы, обращенные во внешние стороны. Их происхождение можно объяснить следующим образом. Более жидкие и относительно плотные лавы (жидкостность и плотность обычно связаны прямой зависимостью) извергались до относительно невысоких уровней, растекаясь вследствие своей флюидности, тогда как менее плотные и более вязкие лавы образовали саму щитовую постройку. Вероятно, эти щиты частично сложены пирокластами. Возможно, что по крайней мере начальное изостатическое уравновешивание приводит к проседанию равнинных участков по отношению к прилегающим щитам. Значительный радиус, на котором располагаются крутые откосы, может свидетельствовать о большом масштабе изостатического уравновешивания.

Базальтоидная природа марсианских щитовых вулканов согласуется с обычно большой высотой вулканических построек, иногда превышающей 15 км по отношению к их непосредственному окружению. Частично эти соотношения, возможно, объясняются различиями в плотности с развитыми ниже лавовыми потоками, как это уже обсуждалось выше. Представляется, однако, маловероятным, что эти горы сложены наиболее легкими породами марсианской коры. Если эта кора действительно состоит из кислых пород, как можно предполагать по данным инфракрасной спектроскопии пыли, и если плотность пород, слагающих щиты, составляет 2,9 или более (как можно ожидать для базальтов), то такие огромные массы не могут находиться в изостатическом равновесии. Эти соотношения лучше всего объясняются в предположении, что марсианская кора гораздо жестче земной, вероятно, вследствие меньших температур коры и областей ниже ее. Кроме того, вулканы Марса сравнительно молодые, и времени для того, чтобы они успели просесть в вязкой литосфере, было недостаточно.

Пока трудно говорить о точном определении петрографических типов пород на Марсе, однако районы развития слоистых толщ в приполярных областях, очевидно, сложены эродированными осадками, обнаруживающими признаки зачаточной тектонической деятельности в виде бассейновых и сводовых структур. Сравнительная молодость слоистых толщ и вулканических структур подтверждается отсутствием ударных кратеров. Области развития слоистых толщ следует рассматривать как доказательство приполярного осаждения эоловых осадков и ледовых отложений CO_2 и воды. Если такое предположение справедливо, то скорость накопления этих отложений и их последующая слабая складчатость резко превышали скорость образования метеоритных кратеров.

Лоуман [482] распознал на Марсе признаки процесса океанизации, отчасти подобного описанному ранее Рамбергом. Однако в концепции Рамберга движущая сила процесса — гравитация. Океанические бассейны, по Рамбергу, становятся ареной базитового вулканизма в связи с тем, что относительно плотные лавы не могут достигнуть превышений, характерных для континентов. Вариант этой идеи мы уже использовали для объяснения крутых откосов вулкана Никс-Олимпика. Распознаваемые процессы магматической и тектонической эволюции Марса, видимо, сменили ранний период его истории, сопровождавшийся образованием кратеров и ударных впадин, аналогичных лунным. На Марсе также интенсивно проявляются эрозионные процессы, продолжающиеся и в настоящее время. Кроме дюнных полей и слоистых осадочных толщ эрозионные процессы обусловливают образование широко распространенных каналов и каньонов. Некоторые исследователи связывают образование каньонов с ранним периодом водной эрозии. Это, однако, кажется маловероятным в связи с легкостью диссоциации молекул воды на Марсе и последующей их утраты. Такие структуры, вероятнее всего, возникали в результате продолжительного проявления эоловой эрозии.

Луна

Общая характеристика. Луной человек начал интересоваться еще в глубокой древности. Прекрасный обзор истории научных исследований Луны написал Болдуин [29]. В последнее время объем этих исследований резко возрос в связи с кратким пребыванием человека на Луне. Литература по этому вопросу чрезвычайно обширна, и читатель отсылается за деталями к другим публикациям [1]. В числе исследований, предшествовавших зондированию Луны, самыми достоверными оказались работы Болдуина. В 1949 г. в своем «Лике Луны» он пророчески предвосхитил наиболее важные открытия, сделанные впоследствии, а именно:

1. Очень древний возраст главных составных частей Луны, которые сформировались одновременно или ранее, чем наиболее древние породы Земли.
2. Главную роль метеоритных ударов в формировании не только лунных кратеров, но также морей и многих других важных особенностей поверхности.
3. Основной (как противопоставляемый кислому) характер лавовых потоков морей и роль тектоники и вулканизма в образовании морей.
4. Относительную возрастную последовательность большинства важных структур Луны, в том числе высокогорий, морей, кратеров и т. д.
5. Существенно безводный характер лунной поверхности, обусловленный слабым гравитационным полем.
6. Относительно быструю аккумуляцию метеоритного вещества и образование кратеров в ранний период истории Луны с постепенным уменьшением частоты ударов метеоритов.

Кроме этих главных характеристик, которые были установлены в ходе недавних исследований, выяснилась также резкая дифференцированность Луны, зафиксированная в химизме ее горных пород. Не было также большой неожиданностью, что при современных исследованиях было обнаружено много совершенно неизвестных мелких особенностей, таких, как стратиграфическая расслоенность и вулканическое сводообразование. Тем не менее по сравнению с Землей и, по-видимому, также с Венерой и Марсом Луна представляет собой относительно простое небесное тело.

Крупные структуры поверхности как ключ к пониманию внутреннего строения Луны. Средняя плотность Луны составляет лишь 3,34 г/см^3 (табл. 7.1). Совершенно очевидно, что столь малая плотность по сравнению с другими планетами земной группы ставит жесткие границы для пределов вариаций состава Луны. Плотность многих конкретных горных пород, развитых на лунной поверхности, больше средней плотности Луны. Поскольку с точки зрения как механической, так и гравитационной стабильности можно полагать, что средняя плотность лунного вещества возрастает с глубиной, с неизбежностью приходится признавать, что эти плотные породы отражают глубинный дифференцированный материал, проникший на поверхность. Выше (в гл. 6) и ниже (гл. 13 и 14) показано, что магматическая дифференциация как в метеоритных (относительно восстановительных), так и земных (относительно окислительных) условиях может приводить к возникновению магм, обогащенных железом, при небольших давлениях воды. Рингвуд и Эссен [667] предполагали, что некоторые лунные базальты возникли за счет исходного субстрата пироксенитового состава в результате парциального плавления. Однако в предложенной ими модели Луны с участием таких пироксенитов средняя плотность этого небесного тела, видимо, должна быть больше фактически наблюдаемой. В результате парциального плавления практически по любому механизму расплавы обогащаются железом. Возможность

[1] В частности, к статьям в Geochim. et Cosmochim. Acta.

перемещения таких расплавов к поверхности обусловлена меньшей их плотностью по сравнению с твердыми породами. Однако сразу же после отвердевания таких расплавов на поверхности или вблизи нее должна возникать гравитационная неустойчивость и аномалии, подобные наблюдающимся в заполненных лавами лунных морях.

Металлическое железо в малых количествах повсеместно присутствует в лунных породах, однако средняя плотность исключает возможность заметных концентраций этого металла во внутренних частях Луны и особенно существование там сколько-нибудь значительного металлического ядра. В числе других исследователей природу лунного ядра обсуждал Бретт [71]. Средняя плотность и момент инерции Луны свидетельствуют о том, что максимальный радиус железного ядра не может превышать 400 км. Радиус Fe-FeS-ядра может достигать 700 км.

Поверхностные структуры и эволюция Луны. В деталях эволюция Луны неясна, однако по особенностям строения поверхности ее можно расчленить на несколько крупных событий, или больших периодов. Эта, как представляется, хорошо обоснованная последовательность событий приведена в табл. 7.3, заимствованной из работы Лоумана [482]. Столь четкие призна-

Таблица 7.3

Структурно-петрологическая эволюция Луны [482, 483]

Стадия, млрд. лет назад	Событие	Механизм (причина), источник
I 4,7—4,6	а) Образование Луны	а) Осаждение. отщепление или захват (точно механизм неизвестен)
	б) Сильный прогрев (до 1000 °С) внешней части Луны	б) Энергия аккреции, отщепления и приливного взаимодействия с Землей; возможно, важную роль играли короткоживущие изотопы
II 4,6—3,7	а) Первичная дифференциация с образованием глобальной коры глиноземистых пород и дифференциатов	а) Парциальное плавление с образованием первичной глиноземистой базальтовой магмы; магматическая дифференциация с обособлением подчиненных количеств анортозитов и фельзитов; при изначальном плавлении возможно образование пород группы KREEP
	б) Массовое кратерообразование	б) Падение родственных тел из пространства, окружающего систему Земля — Луна
	в) Возникновение сколовых нарушений	в) Меридиональное сжатие, замедляющее вращение Луны по мере удаления от Земли
	г) Образование лунных морей	г) Падение крупных тел из окололунно-земного пространства, возможно протолун
	д) Образование архимедовых кратеров	д) Падение тел из окололунно-земного пространства после образования лунных морей, но до их заполнения
	е) Образование высокогорных вулканов и формации Кейли	е) Генерация извержения высокоглиноземистых базальтовых магм (вулканическое происхождение формации Кейли окончательно не установлено; некоторые исследователи считают, что она отложилась в связи с образованием морских бассейнов в стадии IIг)
III 3,7—3,2	Повторная дифференциация Луны; заполнение морей	Генерация базальтовых магм в результате парциального плавления глубинных частей; вследствие неоднократных извержений образуются моря, частично локализующиеся в цирковых морских бассейнах
IV 3,1	Возникновение ударных кратеров при встречах с астероидами и кометами; слабый вулканизм в пределах лунных морей и нагорий; нарушения растяжения; «выветривание» поверхности	

ки эволюции, как наблюдающиеся на Луне, вероятно, необычны для планет. Это объясняется, очевидно, малым размером и обусловленным им отсутствием сколько-нибудь значительной атмосферы, а также ограниченной внутренней активностью, связанной, видимо, тоже с небольшой массой Луны.

Признаки первой стадии лунной эволюции нечетки и, возможно, даже вообще отсутствуют. К их числу относятся преимущественно данные по изотопному и иному химическому составу, позволяющие судить о возрасте древнейших компонентов лунного грунта, а также теоретические соображения об энергии отделения этого небесного тела и о происходивших там реакциях, которые в лучшем случае можно считать лишь гипотетическими процессами. Для второй стадии уже установлены существенные признаки в виде весьма разнообразных особенностей морфологии поверхности и вариаций на ней химического состава. Например, большой возраст лунных нагорий (II, б в табл. 7.3) обосновывается не только высокой плотностью кратеров в их пределах, но и прямым радиометрическим датированием по Rb-Sr-методу. Вместе с тем признаки возникновения вещества этих областей в результате ранней дифференциации обнаруживаются в данных рентген-флюоресцентного сканирования поверхности [2]. Четкие признаки более позднего развития лунных морей в результате падения крупных планетезималей, а также позднее образование кратеров на их лучах отмечались Болдуином [29] и др. Однако после посадок «Аполлона» для современных исследователей Луны остались еще задачи расчленения таких продуктов крупных вулканических извержений, как формация Кейли. Рассмотрим теперь некоторые детальные данные по химическому и минеральному составам самих лунных пород.

Лунные породы и минералы. Детальное описание лунных пород выходит за рамки задач настоящей книги. Такие материалы можно найти в трудах II — VI научных конференций по Луне (Хьюстон, шт. Техас, 1971—1976 гг.) и в более поздних книгах и статьях [1]. Установлено, что лунные породы представлены преимущественно базальтами, различными кристаллическими породами, такими, как нориты, брекчиями и микробрекчиями. Встречаются также кислые породы, например риолиты. В числе базитовых пород установлены базальты, ферробазальты и лейкократовые нориты. Выявлены косвенные признаки присутствия на Луне анортозитов. Очень обильны стекловатые или частично стекловатые породы, в которых стекло обычно образует связующую массу брекчий. На все эти породы налегает лунный грунт, состоящий из очень мелких обломков перечисленных выше пород. Кроме того, в лунном грунте присутствуют компоненты метеоритов, установленные по особенностям состава тэнита, камасита и фосфидных частиц [257]. Как лунные породы, так и грунт преимущественно имеют очень тонкозернистое строение. Во многих случаях в горных породах наблюдаются признаки интенсивного дробления и ударных превращений. В брекчиях наблюдаются в разной мере проявившиеся перекристаллизация и частичное плавление. Базальты обычно пористые или кавернозные, что говорит об эволюции в них газов непосредственно перед консолидацией. Структуры лунных пород в целом ярко свидетельствуют о многократных катастрофических ударах метеоритов или планетезималей и интенсивном вулканизме.

Пределы вариаций химического состава в лунных породах значительно уже, чем в земных, и в основном ограничены базитовой и гипербазитовой категориями (табл. 7.4). Кислые составы характерны преимущественно для интерстициального материала базальтов, который обычно бывает стекловатым. Во многих из этих базальтов, особенно из Морей Спокойствия и Ясно-

[1] Например, в предварительном отчете о результатах исследования «Аполлона-17» (Science 182, 659—672, 1973) или в книге Тейлора [762].

Таблица 7.4

Химический состав типичных лунных пород, вес.%

Компоненты	1	2	3	4
SiO_2	41,27	45,76	48,4	73,71
TiO_2	10,17	1,54	1,8	0,74
Al_2O_3	9,75	19,23	15,5	12,82
FeO	18,24	8,70	11,0	1,73
MnO	0,29	0,11	—	0,10
MgO	6,84	11,63	7,6	0,10
CaO	12,30	11,72	10,0	1,81
Na_2O	0,44	0,52	0,8	0,75
K_2O	0,09	0,23	1,0	7,74
P_2O_5	0,07	0,27	0,8	—
BaO	—	—	—	0,30
S	0,19	0,08	—	—
Cr_2O_3	0,27	0,20	—	0,07
Сумма	99,92	99,99		99,87

1 — базальт 75 055,6 с «Аполлона-17»; *2* — норитовая брекчия 72 275,2 с «Аполлона-17»; *3* — обломок KREEP-стекла 12 033 BGI с «Аполлона-12» [514]; *4* — интерстициальное риолитовое стекло 12 040 с «Аполлона-12» [80].

сти («Аполлон-17»), содержание TiO_2 значительно выше, чем в земных породах. Для них также характерны высокие содержания FeO и CaO и очень низкие K_2O и Na_2O. Однако в некоторых лунных породах устанавливаются относительно высокие концентрации K_2O и редкоземельных элементов.

По минеральному составу лунные породы мало отличаются от обычных базитовых и гипербазитовых земных пород. К числу наиболее обильных минералов в них относятся кальциевый плагиоклаз, пижонитовый и авгитовый пироксены, оливин, ульвошпинель, хромовая шпинель, ильменит и рутил. В качестве продуктов последней стадии кристаллизационной дифференциации в интерстициях появляются насыщенные кремнеземом фазы — кварц, тридимит, кристобалит и щелочные полевые шпаты. Кроме всех этих обычных земных минералов почти повсеместно, хотя и в малых количествах, присутствуют такие типичные метеоритные минералы, как металлическое железо (камасит и тэнит), а также троилит. Наконец, установлены еще многие редкие фазы, причем некоторые из них впервые описаны в лунных породах. Примерами могут служить бадделеит, пироксферроит, транквилитит и цирконолит ($Fe_8^{2+}Zr_2Ti_3Si_3O_{24}$). Изредка плагиоклаз превращен в маскелинит, вероятно, вследствие ударов, как в метеоритах.

Лунные базальты, характеризующиеся низким содержанием кремнезема и повышенной основностью, образовались из магм низкой вязкости [568], способных растекаться на большие расстояния. Необходимо отметить, что потоки лунных базальтов в отличие от марсианских не обнаруживают хорошо выраженных дугообразных фронтов, что, очевидно, свидетельствует о меньшей вязкости магм. Если широко распространенная формация Кейли действительно имеет вулканическое происхождение, то, видимо, и пирокласты относятся к числу обычных лунных пород. Возникновение пирокластов зависит от присутствия в магме большого количества растворенных газов, что согласуется с обычным пористым строением лунных базальтов. Вероятно, до потери этих газов лунные лавы были менее вязкими, чем установлено экспериментально [568].

Достоверно природа газов, высвобождавшихся из лунных магм в отдельные времена, пока не выяснена. Однако, судя по обычному присутствию

металлического железа и других восстановленных фаз, можно полагать, что эти газы также имели восстановленный характер. Сравнительный анализ лунных и метеоритных (рис. 5.4) минеральных ассоциаций с участием оливина, пироксена и металлического железа позволяет предполагать, что летучесть кислорода во время кристаллизации многих лунных базальтов была порядка 10^{-13} атм, т. е. на несколько порядков ниже соответствующей величины для земных базальтов. При такой величине летучести кислорода водород должен присутствовать в пустотах в большем количестве, чем вода. Однако и содержание воды было достаточно высоким, что существенно влияло на физические характеристики лав.

Недостаток места не позволяет продолжать обсуждение минералогии и петрологии Луны. Более подробные данные по Луне в целом можно найти в работе Тейлора [762]. Андерсон [19] обсудил состав внутренних частей Луны, а в работе Смита [735] обобщены существенные особенности лунных минералов.

Сравнительная планетология

До настоящего времени предпринималось мало попыток освещения эволюции планет путем их сопоставления. Эту главу мы закончим несколькими сопоставлениями такого рода, которые помогут кратко суммировать имеющуюся довольно запутанную информацию. Частично сравнительная характеристика планет приведена в табл. 7.1 и 7.2. Табл. 7.2, в частности, иллюстрирует резкие различия плотности и состава атмосфер, обусловленные, с одной стороны, массами планет, а с другой — вариациями термического режима. Такие небольшие планеты, как Луна, Марс и Меркурий, обладают разреженной атмосферой, а быстрые флуктуации температуры на них свидетельствуют об отсутствии термодинамического равновесия любого рода. Даже на Земле температуры слишком низки для установления термодинамического равновесия. Вместо него на нашей планете создались условия для «гомеостатического состояния» живых организмов, которые, питаясь за счет притока солнечной энергии, создают свою собственную среду в соответствии с законами термодинамики, но под защитой кинетических барьеров, предотвращающих установление равновесия. Атмосфера Земли с ее явно аномально повышенным содержанием молекул O_2 позволяет надеяться, что мы всегда сможем распознать планеты, на которых существует жизнь, если химизм этой жизни сходен с земным. Аналогичным образом квазиравновесное состояние венерианской атмосферы предоставляет нам прототип для распознавания горячих планет за пределами Солнечной системы, если только их масса достаточно велика, чтобы они могли обладать атмосферой.

Одно из наиболее перспективных направлений сравнительных исследований — глобальная тектоника с выявлением сил, формирующих поверхность планет и обусловливающих закономерности размещения различных типов пород на планетах земной группы. И в этом случае мы сталкиваемся с термическими эффектами, проявляющимися в действии внутренних сил, приводящих к движению масс и химическим изменениям. В тектонических исследованиях полезно опираться на «теорию изостазии» или оперировать понятиями вырожденных форм механического равновесия, которые господствуют в корах планет, слишком жестких для установления истинного гидростатического равновесия. В гипотезе изостатического равновесия легкая кора с плотностью δ_c рассматривается как плавающая на подкоровом, или мантийном, веществе с большей плотностью δ_m. Согласно этой теории, некоторое превышение над стандартным базисным уровнем должно компенсироваться присутствием соответствующей «корневой» составляющей. Легко можно

показать, что

$$\Delta h = \frac{\Delta R\,(\delta_m - \delta_c)}{\delta_c}.$$

Таким образом, величина превышения горных хребтов представляет функцию разности плотностей и размеров корней. Поскольку такие корни, а также превышения существуют фактически лишь вследствие своей жесткости или вязкой устойчивости к течению и поскольку эта жесткость в сильной мере определяется температурой, можно ожидать обратной зависимости размеров рельефа от температуры. По мере увеличения температуры прочность пород резко уменьшается как в отношении хрупких разрывов, так и вязкого течения. Однако лишь второй эффект легко поддается количественному анализу. В гл. 3 обсуждались уравнения, описывающие вязкое течение, в частности уравнение (3.50) для вязкости и (3.52) для констант скорости течения. Энтальпия активации для типичного планетарного вещества очень большая, порядка 100—150 ккал/моль, что свидетельствует о значительном уменьшении вязкости с увеличением температуры. Таким образом, как уже отмечалось выше, на Венере следует ожидать заметно пониженного по сравнению с Землей или Марсом рельефа. Действительно, новейшие данные свидетельствуют о том, что амплитуды рельефа на Венере составляют не более трети земных.

Различия рельефа поверхности этих двух планет в первую очередь отражают разную температуру их подкоркового вещества, однако имеются и другие факторы, которые нужно принимать во внимание. Так, значительно осложняют эти соотношения проявления химической дифференциации, кото-

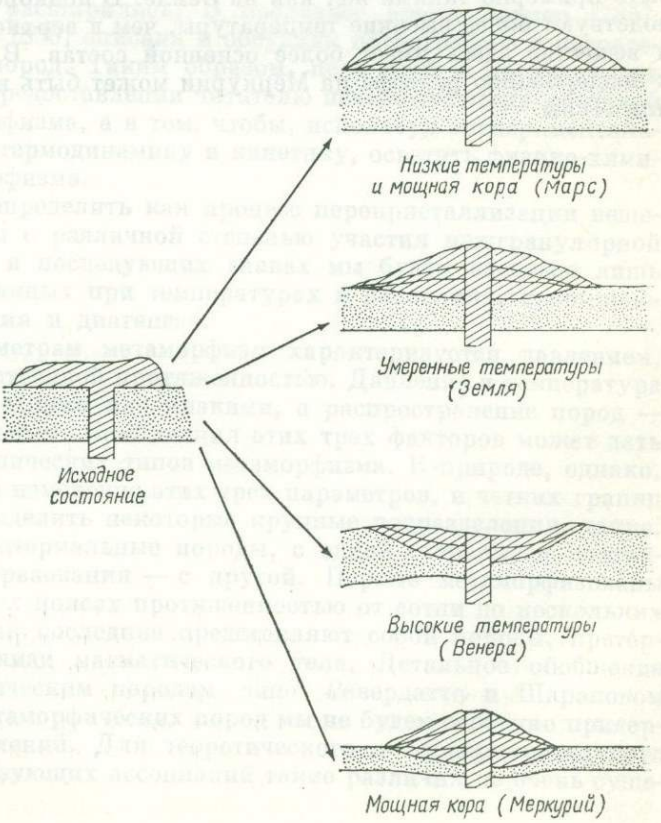


РИС. 7.5. Гипотетические поперечные сечения построек базитовых вулканов на планетах различного состава и с различным термическим режимом.

рые также обусловливаются высокими температурами, как это обсуждалось для Венеры. На горячей планете в большей мере должна проявляться тенденция легкоплавкой фракции типа гранита к миграции в направлении поверхности. Этот процесс соответственно должен приводить к обогащению Ca, Mg, Fe и т. д. подкорового тугоплавкого остатка субстрата, из которого отделялись гранитные расплавы. Такие относительно основные породы не только плавятся при более высоких температурах, но и обладают большей устойчивостью, чем гранитоиды, по отношению к вязкой деформации. Таким образом, высокие температуры приводят к «базификации», которая противодействует ожидаемому эффекту уменьшения вязкости. Очевидно также, что высокие температуры должны приводить к удалению воды и это в свою очередь будет оказывать сходный эффект.

На рис. 7.5 показано влияние температуры и состава на рельеф. Здесь отображено поведение крупных масс базитовых лав, излившихся на поверхность менее основной коры с образованием типичных щитовых вулканов. На таких холодных планетах, как Марс, очевидно обладающих мощной корой, в результате жесткой поддержки вулканические постройки могут достигать значительной высоты. Примерно такие же соотношения наблюдаются и при умеренных температурах, господствующих на Земле, хотя в большей мере проявляется тенденция к проседанию вулканических построек. В противоположность этому на планетах венерианского типа вулканические постройки вообще не возникают. Излияния лав здесь должны приводить к образованию бассейнообразных вулканических центров, в общем напоминающих ударные метеоритные кратеры. Именно так можно объяснить кратерообразные структуры, наблюдающиеся на радиолокационных изображениях Венеры. Гипотетические базитовые излияния на Меркурии должны быть примерно такими же, как на Земле. В подкоровой зоне Меркурия господствуют более высокие температуры, чем в верхней мантии Земли, однако и вещество здесь имеет более основной состав. В результате способность к поддержанию рельефа на Меркурии может быть не меньшей, чем у Земли или Луны.

8. МЕТАМОРФИЗМ И ЕГО МЕХАНИЗМЫ

Введение

Метаморфизм. В гл. 6 мы кратко коснулись метаморфизма метеоритов. Значительная часть земной коры состоит из метаморфических пород. За последние два десятилетия был достигнут значительный прогресс в развитии экспериментальной техники для исследования петрологических систем. Особенно следует отметить в этом отношении совершенствование аппаратуры высокого давления, электронного микрозонда для химических анализов и методов изучения равновесий твердое тело — газ с контролируемыми летучестями O_2, CO_2 и H_2O. Теоретические работы были посвящены методам графического изображения минеральных ассоциаций, применению метода анализа фазовых равновесий Скрейнемакерса, природе и составу твердых и жидких растворов и открытым и закрытым системам при метаморфизме. В результате разнообразных экспериментальных и теоретических исследований [337, 839] наши представления о земном метаморфизме за последнее десятилетие необычайно расширились. В последнее время Тернер [785], Миясиро [532] и Винклер [839] описали и обсудили петрографию и петрогенезис метаморфических пород. Таким образом, цель этой и последующих трех глав состоит не в предоставлении читателю исчерпывающих сведений по всем аспектам метаморфизма, а в том, чтобы, используя экспериментальные данные, химическую термодинамику и кинетику, осветить физико-химическую природу метаморфизма.

Метаморфизм можно определить как процесс перекристаллизации вещества в твердом состоянии с различной степенью участия межгранулярной флюидной фазы. В этой и последующих главах мы будем касаться лишь пород, перекристаллизованных при температурах и давлениях, превышающих таковые выветривания и диагенеза.

По физическим параметрам метаморфизм характеризуется давлением, температурой и пространственной протяженностью. Давление и температура могут быть высокими, средними или низкими, а распространение пород — локальным или региональным. Комбинация этих трех факторов может дать множество различных физических типов метаморфизма. В природе, однако, наблюдается непрерывное изменение этих трех параметров, и четких границ не существует. Можно выделить некоторые крупные подразделения, такие, как региональные динамотермальные породы, с одной стороны, и контактово-метаморфические образования — с другой. Первые метаморфизованы в обширных орогенических поясах протяженностью от сотни до нескольких сот километров, тогда как последние представляют собой породы, претерпевшие метаморфизм вблизи магматического тела. Детальное обобщение по контактово-метаморфическим породам дано Ревердатто и Шараповом [657]. В нашем обзоре метаморфических пород мы не будем особенно придерживаться этих подразделений. Для теоретического и экспериментального исследований породообразующих ассоциаций такие различия не очень существенны.

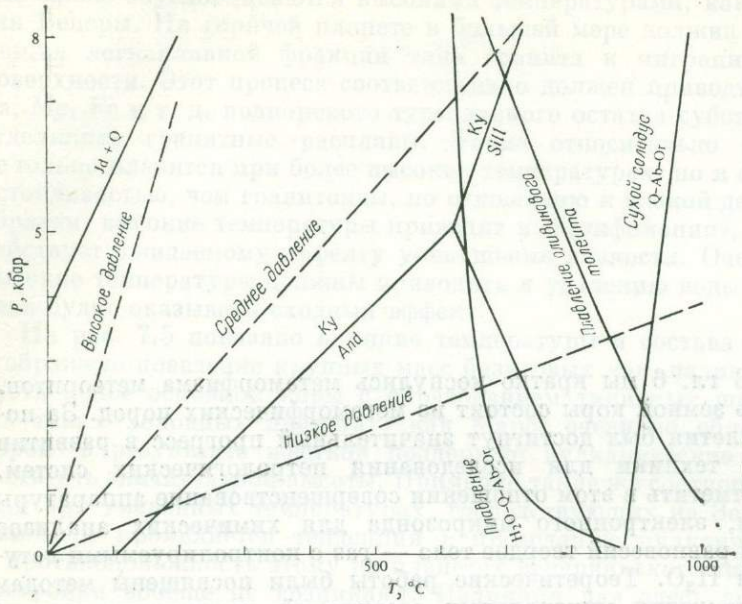


РИС. 8.1. Оценки геотермического градиента при метаморфизме низкого, среднего и высокого давления; более детальный анализ изображен на рис. 10.1.

Наиболее важными переменными при метаморфизме являются температура, давление и состав. На рис. 8.1 показаны оценки геотермических градиентов при метаморфизме низкого, среднего и высокого давления согласно Миясиро [531]. Нижний предел метаморфизма по температуре может быть очень близок к кривой равновесия реакции жадеит + кварц = альбит. Верхний температурный предел определяется плавлением пород. Начало и завершение плавления многофазных пород зависят от их валового состава; следовательно, верхний предел не является определенным. Как показано на рис. 8.1, плавление ассоциации H_2O — кварц — альбит — ортоклаз начинается около 650 °С, при давлении воды 3 кбар. Если же вода отсутствует, начало плавления отодвигается до температур свыше 900 °С. Это справедливо и для других систем, как, например, для оливиновых толеитов, показанных на схеме.

Одно из важных открытий последнего десятилетия — обнаружение парных метаморфических поясов [526]. Пара состоит из пояса низкого давления и пояса высокого давления, протягивающихся параллельно островной дуге. В Японии закартировано три таких парных пояса, образование которых, как предполагается, связано с поддвигом океанического дна вдоль зоны Беньофа под островные дуги и края континента [526, 528, 532]. На рис. 8.2 приведен схематический разрез островной дуги в представлении Миясиро. На схеме изображена эвгеосинклинальная зона, расчлененная на несколько подразделений: одно из них со стороны континента содержит пояс регионального метаморфизма низкого давления, области гранитного плутонизма и андезитового вулканизма; другое подразделение со стороны океана включает пояс регионального метаморфизма высокого давления и основные и ультраосновные породы.

В зависимости от общего давления, парциальных давлений летучих веществ, температуры и состава преобразуемого твердого вещества метаморфизм порождает различные типы минеральных ассоциаций. Области устойчивости многих отдельных минералов определены экспериментально. Это дает нам сведения о верхнем и нижнем пределах физических условий, при которых может возникать минеральная ассоциация, содержащая конкретный минерал. Многие минералы имеют широкую область устойчивости как

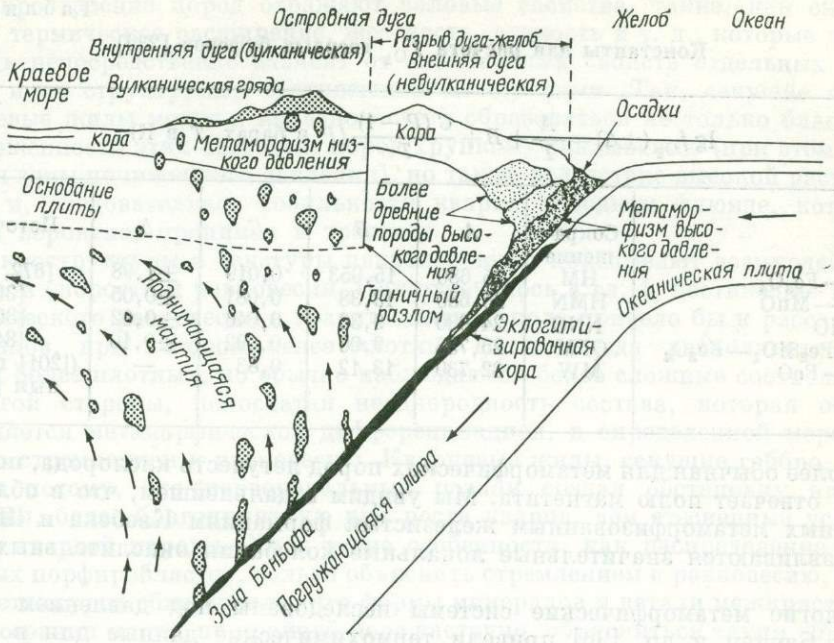


РИС. 8.2. Схематический разрез островной дуги на примере Северо-Восточной Японской дуги.

Магмы, возникающие вдоль зоны Беньофа, и магмы, образующиеся в воздымающейся мантии, заштрихованы по-разному [531]. Печатается с разрешения Am. Journ. Sci.

по температуре, так и по давлению и, следовательно, не могут использоваться для конкретных оценок P и T образования пород. Существует, однако, большое количество минералов, P- и T-пределы устойчивости которых используются для петрогенетических построений. Примером таких минералов могут служить полиморфные модификации Al_2SiO_5 — кианит, силлиманит и андалузит. На рис. 8.1 показаны три кривые этих полиморфных превращений. Устойчивость таких многокомпонентных минералов, как амфиболы и биотиты, находится в сложной зависимости от P, T и концентраций различных компонентов. Гидроксилсодержащие минералы, кроме того, критически зависят от давления воды P_{H_2O} : с увеличением P_{H_2O} их устойчивость в общем повышается. Для кристаллизации некоторых других минералов, таких, как ставролит и хлоритоид, требуются определенные диапазоны давления кислорода. Оценка таких функциональных зависимостей минеральных составов и минеральных ассоциаций является существенной частью петрологии метаморфизма и будет обсуждаться в гл. 10 и 11.

Важными компонентами межгранулярной флюидной фазы являются CO_2, H_2O и O_2. Значение летучести кислорода f_{O_2} для устойчивости железомагнезиальных минералов обсуждалось Эйгстером [200] и Мюллером [546]. С тех пор были проведены различные экспериментальные и теоретические исследования ассоциаций при различной f_{O_2}. Для контроля окислительных условий в экспериментах используются различные типы твердых буферов. В табл. 8.1 приведены константы для расчета летучести кислорода обычно используемых буферов в зависимости от температуры и давления по уравнению

$$\lg f_{O_2}\left(\pm\Delta\right) = \frac{A}{T} + B + \frac{C\,(P-1)}{T} \quad (T \text{ в } ^\circ\text{K},\ P \text{ в барах}).$$

Таблица 8.1

Константы для расчета f_{O_2} твердых буферов [239]

$$\lg f_{O_2}(\pm\Delta) = \frac{A}{T} + B + \frac{C(P-1)}{T} \quad (P \text{ в барах, } T \text{ в К})$$

Буфер	Сокращение	A	B	C	Δ	Источник
$Fe_2O_3 - Fe_3O_4$	HM	25,680	15,953	0,019	±1,98	[672, 670]
$Mn_3O_4 - MnO$	HMN	25,680	13,38	0,081	±0,05	[366]
$Ni - NiO$	NNO	24,930	9,36	0,046	±0,02	[366]
$SiO_2 - Fe_2SiO_4 - Fe_3O_4$	QFM	25,738	9,00	0,092	±0,10	[845]
$Fe_3O_4 - FeO$	MW	32,730	13,12	0,83	—	([201] по данным [148])

Наиболее обычная для метаморфических пород летучесть кислорода, по-видимому, отвечает полю магнетита. Мы увидим в дальнейшем, что в областях, подобных метаморфизованным железистым формациям Квебека и Швеции, устанавливаются значительные локальные колебания окислительных условий.

Многие метаморфические системы исследованы под давлением чистой воды. Бернем и др. [96] привели термохимические данные для воды до 10 000 бар и 1000 °С. В природных системах, однако, вода редко является единственной составляющей флюидной фазы. В последние годы многие исследователи [282, 729, 730, 510—513] уделяют особое внимание водно-карбонатным системам. Гринвуд [283, 286] определил свойства смеси $H_2O - CO_2$ в интервале давлений 0—500 бар и температур 450—800 °С. Для других температур свойства этой смеси неизвестны и обычно пользуются моделью идеального раствора [729, 730, 262].

В гл. 9 приводятся результаты экспериментальных работ по P- и T-стабильности многих важных породообразующих минералов. Концепция минеральных фаций метаморфизма (см. гл. 4) детально рассмотрена в гл. 10. В гл. 11 обсуждаются важные метаморфические реакции и системы в различных физических и химических условиях. Часть этой главы отведена обсуждению физических и кинетических факторов, играющих важную роль в химическом преобразовании и пространственном перераспределении вещества в процессе метаморфизма.

Механизмы метаморфизма. Минералогические и структурные характеристики метаморфических пород [1] возникают в результате действия зависящих от времени механизмов, направленных на изменение условий термодинамического равновесия. Их можно подразделить на следующие категории:

1. *Микростроение или структурные особенности*: форма, размер, ориентация и распределение зерен и флюидных включений, зональность кристаллов, двойникование и т. д.

2. *Макростроение*: полосчатость по составу и структуре, жилы, стяжения, разломы, складки и всякие другие линейные, плоскостные и более сложные элементы, размерами превышающие нормальную величину зерна.

3. *Особенности состава*: колебания минерального и химического составов, включая изотопный, соотношения составов сосуществующих минералов и пространственные вариации минерального состава в породе.

[1] Воздействие таких процессов, как ударный метаморфизм, не рассматривается. Для ознакомления с этим предметом читатель отсылается к книге под редакцией Френча и Шорта [228].

Макростроение пород отражают валовые свойства, такие, как сжимаемость, термическое расширение, жесткость, вязкость и т. д., которые в свою очередь непосредственно зависят от аналогичных свойств отдельных минералов и от структурных соотношений между ними. Так, секущие габбро кварцевые жилы могут в конечном счете образоваться не только благодаря подверженности этих основных пород хрупкому скалыванию (при этом образуются зоны пониженного давления), но также вследствие высокой растворимости и, следовательно, мобильности кварца в водном флюиде, который, весьма вероятно, проникал в трещину.

Микроструктуры и текстуры наиболее четко показывают взаимодействие удельной скорости и равновесия. Как отмечалось в гл. 1, достижение термодинамического равновесия в гравитационном поле привело бы к расслоению минералов, при котором менее плотные фазы всегда располагались бы поверх более плотных, но обычно наблюдаются более сложные соотношения. С другой стороны, полосчатая неоднородность состава, которая обычно объясняется метаморфической дифференциацией, в определенной мере связана со стремлением к равновесию. Кварцевые жилы, секущие габбро, образуются потому, что первоначальный разлом создал обстановку низкого давления, более благоприятную для роста кварца, чем стесненные условия внутри твердой породы. Хотя такие особенности, как распределение минеральных порфирокластов, нельзя объяснить стремлением к равновесию, физики и металлурги обнаружили, что формы минералов и детали межкристаллических границ могут, по крайней мере частично, объясняться таким образом.

Определенные соотношения составов сосуществующих минералов во многих метаморфических породах являются наиболее убедительным свидетельством химического равновесия. Однако, какими бы впечатляющими ни были эти соотношения, они могут означать лишь приближение к истинному равновесию, поскольку они не удовлетворяют условиям простой гравитационной устойчивости. Частичная и ограниченная природа равновесий этого типа иллюстрируется тем, что они справедливы лишь для малых объемов породы.

Особенностью метаморфических пород является ориентировка анизотропных кристаллов в деформированных породах; она обычно объясняется результатом роста минералов в условиях дифференциального стресса. Хотя эта ориентировка рассматривалась в прошлом как признак статического равновесия, она должна, по крайней мере частично, вызываться кинетическими причинами, поскольку строгое статическое равновесие несовместимо с дифференциальным стрессом.

Необходимо также помнить, что для метаморфических пород валовые составы не имеют такого значения, как для многих магматических, потому что составы метаморфических пород частью зависят от характера седиментации или магматизма, отложивших первоначальный материал, а частью — от последующих метасоматических изменений, которым они могут подвергаться. Таким образом, хотя общий характер окончательных метаморфических ассоциаций определяется их сложной ранней историей, детали отражают местные метасоматические изменения или диффузионный перенос, от которых зависит степень достижения равновесия. В самом деле, метаморфические процессы часто классифицируются либо как «метасоматические», либо как «изохимические», но очевидно, что такое разделение может иметь смысл только в отношении масштабов диффузионного переноса. Например, все перекристаллизованные породы являются метасоматическими в том смысле, что объемы породы, имеющие по крайней мере размер кристалла, претерпели изменение состава. Точно так же очевиден вывод о том, что практически весь метаморфизм заключается в изменении содержания H_2O, CO_2 и т. д. Таким образом, все метаморфические породы в том или ином смысле являются метасоматическими.

Происхождение микроструктур и текстур

Аспекты равновесия: форма кристалла, поверхность и межповерхностная энергия. Форма кристалла — это структурная черта метаморфической породы, наиболее ярко отражающая термодинамическое равновесие, поскольку развитие граней кристалла непосредственно зависит от поверхностной или межповерхностной энергии [1]. Такие характеристики, как размер кристалла и ориентировка, менее определенно отражают равновесие. Для случая одиночного кристалла, растущего в изотропной среде, равновесная форма определяется теоремой Вульфа [857], которая устанавливает, что поверхностный потенциал удельной поверхностной свободной энергии γ для любой грани пропорционален длине перпендикуляра, проведенного к этой грани из внутренней точки кристалла (точка Вульфа). Необходимо подчеркнуть, что γ здесь относится к однокомпонентной системе без адсорбции дополнительных компонентов. При этих условиях γ определяется как

$$\left(\frac{\partial F}{\partial \Omega}\right)_{T,\, V n_i} = \gamma, \tag{8.1}$$

где F — свободная энергия Гельмгольца [2] всей системы, Ω — площадь поверхности фазового раздела, T — температура, V — объем системы, n_i — число дополнительных компонентов. Важно иметь в виду, что γ всегда должен быть положительным, поскольку он представляет собой «напряжение», действующее внутрь на контуре поверхности. Если бы это напряжение было направлено наружу, поверхность бы неопределенно возрастала [447]. Отсюда поверхностная свободная энергия всего кристалла равна

$$\int \gamma(\bar{n})\, d\Omega, \tag{8.2}$$

где $\bar{n}$ относится к внешней нормали, а интеграл распространяется на всю поверхность. По теореме Вульфа γ является функцией внешней нормали в каждой точке поверхности. Основные соотношения для двумерного случая показаны на рис. 8.3. На рисунке видны глубоко врезанные минимумы свободной энергии для граней низких индексов (сплошные линии) и менее

[1] Термин «поверхностная свободная энергия» относится к росту кристалла в изотропной среде, такой, как воздух, вода, силикатный расплав или вакуум. Если же рост происходит в кристаллическом агрегате, используется термин «межповерхностная свободная энергия».

[2] Свободная энергия Гельмгольца определяется соотношением $F = U - TS$, где U — внутренняя энергия, T — абсолютная температура, S — энтропия.

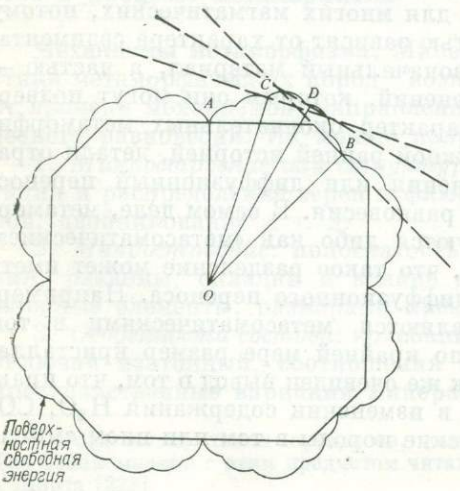


РИС. 8.3. Иллюстрация теоремы Вульфа.
Диаграмма поверхностной свободной энергии и результирующий кристаллический многогранник. Перпендикуляр OA пропорционален величине поверхностной свободной энергии данной грани [332].

выраженные минимумы для граней с более высокими индексами (пунктирные линии).

Хотя теорема Вульфа недвусмысленна в определении граней с низкими свободными энергиями для одиночного кристалла в изотропной среде, большинство кристаллов, с которыми мы сталкиваемся в природе, находится в кристаллических агрегатах, так что мы должны иметь дело не только с изменением свободной энергии от грани к грани, но с ее изменением в зависимости от ориентировки других кристаллов, образующих различные пограничные поверхности. В связи с этим возникает вопрос: будет ли обладать минимумом свободной энергии одиночный кристалл или кристаллический агрегат той же массы в простой однокомпонентной системе? Некоторые детали этого вопроса были проанализированы Фуллманом [233], который показал, что межповерхностная свободная энергия кристаллического агрегата действительно может быть настолько низкой, что свободная энергия агрегата оказывается более низкой, чем одиночного кристалла. Это особенно справедливо, по-видимому, для некоторых сферолитовых срастаний. Такие срастания обычны как в изверженных, так и в метаморфических породах [520]. Рид и Шокли [655] показали, что межповерхностная свободная энергия таких агрегатов может быть связана с дислокациями, развитыми по границам зерен.

Хотя нас интересуют взаимоотношения между различными зернами одного и того же минерала, метаморфические породы чаще состоят из более чем одного типа кристаллов, что осложняется, кроме того, адсорбцией различных примесей на межзерновых поверхностях. Как подчеркивал Смит [731], межповерхностная свободная энергия между различными зернами зависит главным образом от формы зерен и от углов между гранями. Обсудим, вслед за Джонсоном [386] и Крецем [432], соотношения между следующими величинами: F — свободной энергией Гельмгольца всей системы в целом, F_α — свободной энергией Гельмгольца фазы α, F'_σ — удельной межповерхностной свободной энергией Гельмгольца для поверхности раздела σ, $\Gamma_{i,\delta}$ — межповерхностным избытком компонента i на единицу площади поверхности раздела σ, $\varkappa$ — числом компонентов в системе, θ — диэдрическим углом поверхностей раздела между фазами α и β (рис. 8.4).

Если участок двух фаз α и β с поверхностью раздела σ имеет общую свободную энергию Гельмгольца F, то

$$F'_\sigma = \frac{F - F_\alpha - F_\beta}{\Omega} \tag{8.3}$$

и

$$F'_\sigma + \frac{PV_\sigma}{\Omega_\sigma} = \gamma_\sigma + \sum_{i=1}^{\varkappa} \Gamma_{i,\sigma}\mu_i, \tag{8.4}$$

где μ_i, как обычно, химический потенциал вещества i. Если можно пренебречь адсорбцией, а член PV_σ достаточно мал, то, очевидно, $F'_\sigma = \gamma_\sigma$.

Если влиянием кристаллографической ориентировки зерен на поверхности пренебречь, то можно вывести выражение для отношения поверхностных потенциалов между однотипными и разнотипными фазами с помощью простого баланса сил (рис. 8.4). Это дает

$$\frac{\gamma_{\alpha\beta}}{\gamma_{\alpha\alpha}} = \frac{1}{2\cos {}^1\!/_2\theta}. \tag{8.5}$$

Очевидно, что если $\gamma_{\alpha\alpha} = \gamma_{\alpha\beta}$, что имеет место, когда контактируют однотипные зерна, то $\theta = 120°$. Мы увидим, что кинетика роста зерен иногда изменяет эту величину, так что для некоторых металлических систем наиболее вероятный угол между гранями близок к 111° [213].

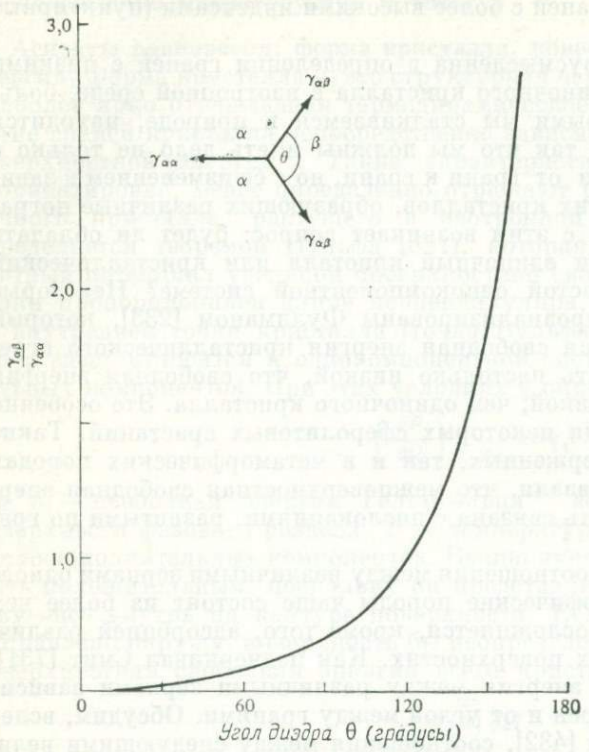


РИС. 8.4. Зависимость между отношением межповерхностного напряжения и диэдрическим углом θ при отсутствии ориентирующих влияний; α и β — две кристаллические фазы.

Из рис. 8.4 видно, что для простой модели, не учитывающей зависимость γ от кристаллографической ориентировки соприкасающихся зерен, диэдрический угол в 180° невозможен. Тем не менее такие большие углы весьма обычны между различными зернами метаморфических пород (рис. 8.7). Большую величину γ можно объяснить, если вывести более сложное уравнение, принимающее во внимание изменение γ в зависимости от ориентировки. Согласно Херрингу [см. 757], таково выражение

$$\gamma_{\alpha\alpha} - 2\gamma_{\alpha\beta}\cos{}^1\!/_2\theta + 2\frac{\partial\gamma_{\alpha\beta}}{\partial\left(\frac{1}{2}\theta\right)}\sin{}^1\!/_2\theta = 0. \qquad (8.6)$$

Тогда, если $\partial\gamma_{\alpha\beta}/\partial\left(\frac{1}{2}\theta\right)$ не пренебрежимо мало, γ будет зависеть от ориентировки. Если, например,

$$\frac{\partial\gamma_{\alpha\beta}}{\partial\left(\frac{1}{2}\theta\right)} \to -\frac{\gamma_{\alpha\alpha}}{2},$$

тогда $\theta \to 180°$.

Здесь стоит отметить, что в случае порфиробластов минералов, занимающих высокое положение в кристаллобластическом ряду, $\theta \to 180°$, так что $\gamma_{\alpha\beta}$ должны быть очень низкими.

Температурная зависимость F' описывается соотношением

$$\left(\frac{\partial F'}{\partial T}\right)_{V,\,n_i} = -\frac{S}{\Omega}, \qquad (8.7)$$

где S/Ω — энтропия на единицу поверхности раздела. Таким образом, диаграмма величины γ (рис. 8.3) также будет изменяться с температурой, и раз-

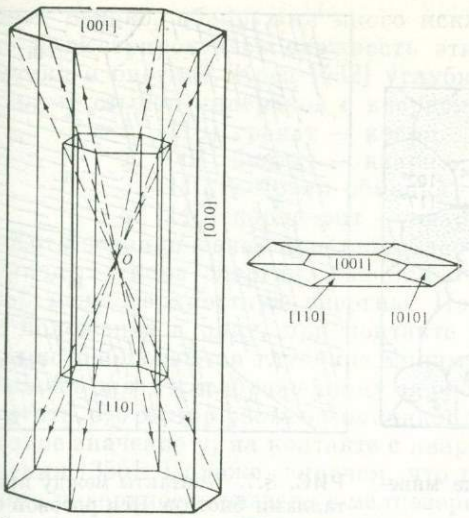


РИС. 8.5. Кристаллографическая форма и рост кристалла ставролита.

личные кристаллографические формы могут иметь минимальные значения $\int \gamma \, d\Omega$ в различных температурных интервалах.

На рис. 8.5 изображен кристалл метаморфического минерала ставролита, иллюстрирующий взаимоотношения кристаллографических форм и другие аспекты роста кристаллов. Ставролит — ромбический минерал, занимающий высокое место в кристаллобластическом ряду, так что он проявляет тенденцию к образованию характерных идиоморфных форм с выраженными призмой [110], боковыми пинакоидами [010] и базальными гранями [001]. По относительной развитости этих граней можно было бы ожидать, что $\gamma_{110} < \gamma_{010} < \gamma_{001}$, если принять, что каждая грань росла в контакте со сходным веществом. Ставролит обнаруживает также специфическую, но характерную хиастолитовую структуру, при которой плоскости включений делят кристалл на контуры роста. На рис. 8.5 показаны векторы роста вдоль границ этих секторов. Согласно Холлистеру и Бенсу [356], составы этих секторов существенно различаются.

На рис. 8.6 и 8.7 показаны типичные метаморфические структуры, иллюстрирующие формы зерен и соотношения границ. На рис. 8.6 изображена полиминеральная пироксен-скаполит-сфеновая порода [432] и представлен относительно простой случай одновременного контакта трех зерен одного и того же минерала. Статистика углов в той же породе (тщательно измеренных на универсальном столике для получения истинных значений θ) также показывает, что в стыках скаполита углы близки к 120°, со стандартным отклонением всего лишь в 7,5° (табл. 8.2). Возможно, что некоторые отклонения от 120° связаны с влиянием ориентировки или нарушением равновесия. Как бы то ни было, данные табл. 8.2 являются убедительным свидетельством тенденции к образованию равновесных форм зерен.

На рис. 8.7 изображены одновременные контакты нескольких зерен биотита и роговой обманки [432]. В этом случае диэдрические углы определяются почти исключительно гранями низких индексов и низких значений γ того или иного зерна. В результате поверхность раздела a параллельна грани [110] роговой обманки, тогда как поверхность раздела b параллельна грани [001] биотита. Данные Вернона [805, 806], проведшего широкое изучение границ зерен в гранулитах, указывают на важность таких исследований для петрологии.

Кристаллобластический ряд. В 1913 г. Бекке [36] впервые установил,

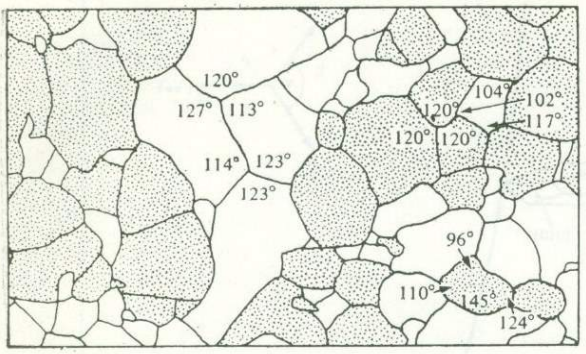


РИС. 8.6. Стыки трех зерен одного и того же минерала [432].
Печатается с разрешения Оксфордского университета.

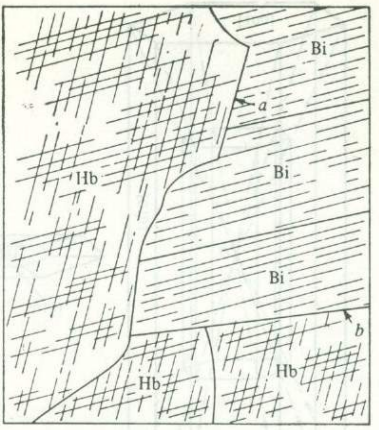


РИС. 8.7. Контакты между кристаллами биотита Bi и роговой обманки Hb.
a и *b* —поверхности раздела. Печатается с разрешения Оксфордского университета.

что метаморфические минералы можно расположить в ряды согласно их относительной тенденции к образованию собственных кристаллографических

Таблица 8.2

Углы тройных стыков зерен в пироксен-скаполит-сфеновой породе [432]

Углы тройного стыка зерен скаполита, град			Диэдрические углы, град	
			Пироксен V Скаполит — скаполит	Скаполит V Пироксен—пироксен
106	120	134	140	124
105	127	128	129	104
114	120	126	122	105
119	120	121	124	104
113	120	127	110	102
114	123	123	145	117
110	123	127		
115	120	125		
112	117	131		
116	119	125		
104	120	138		
116	117	127		
111	122	127		

форм. Он расположил их в порядке убывания тенденции к образованию граней следующим образом:

1. Сфен, рутил, магнетит, гематит, ильменит, гранат, турмалин, ставролит, кианит.
2. Эпидот, цоизит.
3. Пироксен, роговая обманка.
4. Ферромагнезит, доломит, альбит, слюда, хлорит.
5. Кальцит.
6. Кварц, плагиоклаз.
7. Ортоклаз, микроклин.

Бекке, однако, обнаружил много исключений из этой схемы. На рис. 8.7 уже иллюстрировалась сложность этих соотношений на примере роговой обманки и биотита. Крец [432] углубил концепцию, предложив сравнивать характер стыков минералов с кварцем. Так, например,

1. [110] гранат — кварц.
2. [001] биотит — кварц.
3. [110] роговая обманка — кварц.
4. [110] кордиерит — кварц и т. д.

Хотя возникновение кристаллобластического ряда объясняется влиянием различных типов энергии, кажется очевидным, что все они представляют собой межповерхностную энергию. На грани минерала, занимающей высокое положение в ряду, при контакте с гранями более низкого положения нередко наблюдаются глубокие минимумы межповерхностной энергии. Возвращаясь опять к изображенному на рис. 8.5 кристаллу ставролита, мы можем заметить, что сектор роста базопинакоида, которому обычно отвечает наиболее высокое значение γ, на контакте с кварцем обычно имеет ксеноморфные ограничения [356]. Похоже, впрочем, что при развитии идиоморфного порфиробласта поверхность раздела с мелкозернистым матриксом обладает некоторой средней характеристикой, потому что приспособление граней порфиробласта к отдельным зернам матрикса наблюдается весьма редко. По-видимому, если минерал занимает высокое положение в ряду, то порфиробласт его доминирует на поверхности раздела, и различия между отдельными зернами матрикса затушевываются

Кинетические аспекты кристаллизации

Рост зерен в металлах. Фактор скорости играет заметную роль в процессах образования зародышей и роста зерен. Оба эти процесса сильно зависят от размера, формы и характера поверхности зародышей и зерен и в то же время влияют на эти характеристики. Так, несмотря на то что идеальная равновесная форма определяется межповерхностной энергией, она достигается только очень маленькими кристаллами в особых условиях [332]. Однако грани с низкой межповерхностной энергией проявляются местами даже в грубозернистых метаморфических породах, как показано на рис. 8.7.

Одним из наиболее важных моментов в исследованиях как образования зародышей, так и роста зерен является характер распределения размеров зерен, или число зерен в каждой размерной градации. Эти данные особенно полезны потому, что рост зерен редко можно наблюдать непосредственно и обычно он устанавливается при помощи изучения распределения размеров после периода образования зародышей и роста.

Наиболее полные исследования роста кристаллов выполнены металлургами. В частности, Бурке [91] показал, что движущей силой при росте зерен в отожженном металле служит межповерхностная свободная энергия. Фелтам [213] обнаружил, что у алюминия и олова после периода изотермического роста зерна наблюдается логнормальное распределение. Он включил это распределение в детальную кинетическую модель, основанную на энергии активации межгранулярной диффузии и на межповерхностной свободной энергии.

Фелтам наблюдал интересное явление: и диаметры зерен, и число сторон зерен металла подчиняются логнормальному закону, так что эти переменные связаны между собой (рис. 8.8).

Согласно Фелтаму, скорость увеличения диаметра D_i зерна металла i равна

$$\frac{dD_i}{dt} = \frac{2}{3} a \left(\frac{kT}{h}\right) \left[\exp\left(\frac{-\Delta F_f^*}{kT}\right) - \exp\left(\frac{-\Delta F_b^*}{kT}\right)\right]. \qquad (8.8)$$

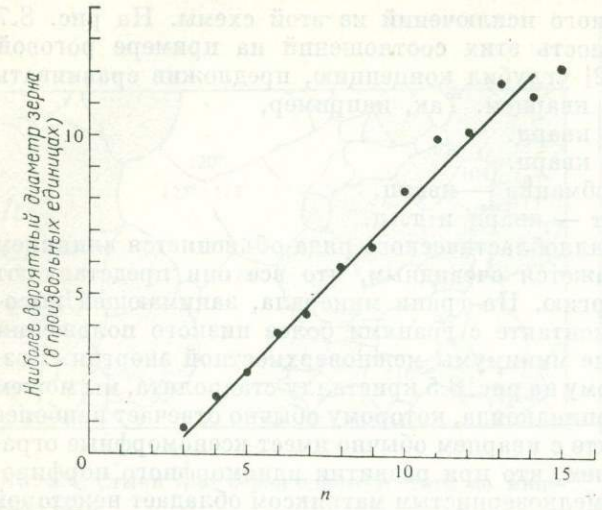


РИС. 8.8. Соотношение между наиболее вероятным диаметром зерна и числом его сторон n в отожженном поликристаллическом олове [213].

В этом уравнении a — параметр решетки, h — постоянная Планка, ΔF_f^* — свободная энергия активации атома металла, которому необходимо перескочить к данному зерну от соседнего, ΔF_b^* — свободная энергия активации обратного процесса. Коэффициент 2 введен здесь для того, чтобы отразить возможность присоединения атомов к диаметру D_i с обеих сторон. Коэффициент $\frac{1}{3}$ в свою очередь учитывает то обстоятельство, что лишь около $\frac{1}{3}$ всех атомов перемещается в направлении данного зерна.

По законам геометрии при большом числе сторон кристаллического зерна многие поверхности будут вогнутыми, так что радиус их кривизны будет находиться снаружи зерна. В этом случае знак радиуса кривизны ρ_i зерна i считается положительным, тогда как для меньших зерен с выпуклыми очертаниями он отрицателен. Если считать, что ограничивающая зерно поверхность состоит из сегментов сферы, а dA — элемент площади, то по мере разрастания поверхности на расстояние $d\rho_i$ соответствующее приращение площади будет $(2/\rho_i)\, dA d\rho_i$, а приращение объема — $dA d\rho_i$. Отсюда поверхностная свободная энергия на атом объема v, созданная этим приращением, равна

$$W_S = \frac{2v\gamma}{\rho_i}, \tag{8.9}$$

где γ — удельная межповерхностная свободная энергия.

Если же ограничивающие поверхности не сферические, а представляют собой элементы круглого цилиндра, энергия равна

$$W_C = \frac{v\gamma}{\rho_i}. \tag{8.10}$$

Фелтам использовал оба этих значения:

$$W = \frac{3}{2}\frac{v\gamma}{\rho_i}. \tag{8.11}$$

Если свободная энергия активации диффузии на поверхности зерна ΔF_D^*, то, согласно Фелтаму,

$$\Delta F_f^* = \Delta F_D^* - W \tag{8.12}$$

и

$$\Delta F_b^* = \Delta F_D^* + W,$$

а если $W \ll kT$, уравнение (8.8) принимает вид

$$\frac{dD_i}{dt} = a\left(\frac{2v\gamma}{\rho_i h}\right)\exp\left(-\frac{\Delta F_D^*}{kT}\right). \qquad (8.13)$$

Прежде всего ясно, что в соответствии с уравнением (8.13) зерна металла будут расти только при положительном значении ρ_i, а при отрицательном они будут уменьшаться. Диаметр зерна, для которого $(dD_i/dT) = 0$, что соответствует бесконечному ρ_i, и который делит кривую распределения размеров на отрезки, соответствующие растущим и сокращающимся зернам, представляет собой наиболее вероятный диаметр D^*. Из уравнения (8.13) также следует, что даже если считать γ константой, независимой от ориентировки кристаллов, D_i не будет находиться в прямой зависимости от времени, поскольку величина ρ_i меняется.

Сейчас установлено, что по крайней мере в некоторых металлах наиболее вероятный угол тройного стыка равен 111°, а не 120°, как следует из теории простого равновесия [213], так что D_i следует выбирать, ориентируясь из зерна с таким углом стыка. Введем затем следующее ограничение: общая площадь плоского сечения, или объем металла, должна оставаться постоянной. Тогда, если ρ_i определено как функция D_i и если принять во внимание наблюдаемое логнормальное распределение и соотношения, изображенные на рис. 8.8, можно интегрировать уравнение (8.13) и получить зависимость между наиболее вероятным диаметром зерна и временем. Если D^* и D_0^* — наиболее вероятные моментальный и первоначальный диаметры соответственно, получаем

$$(D^*)^2 - (D_0^*)^2 = \left(\lambda v a \frac{\gamma}{h}\right) t \exp\left(-\frac{\Delta F_D^*}{kT}\right), \qquad (8.14)$$

где λ — числовая константа, близкая к единице.

Образование зародышей и рост кристаллов в метаморфических породах. Мы видели, что в случае изотермического роста зерна в однокомпонентных металлах можно установить зависимость между логнормальным распределением размера зерен и межповерхностной свободной энергией. Интересно, что в метаморфических породах очень близким или идентичным распределением размеров обладают порфиробласты, или изолированные зерна одного минерала, погруженные в матрикс, сложенный другими минералами. Природа этих распределений была впервые выяснена Голви и Джонсом [237, 388]. При изучении гранатовых порфиробластов в контактово-метаморфических ореолах эти авторы обнаружили, что если N — сумма числа зерен в классе крупности, отвечающем среднему радиусу r, и числа зерен во всех классах большего радиуса, то между r и $\lg [N/(100 - N)]$ наблюдается прямая линейная зависимость.

За открытием Голви и Джонса последовало детальное исследование Крецем [433] размера и пространственного распределения зерен и гранатов и биотитов в метаморфических ореолах и зерен флогопита, пироксена и сфена в регионально метаморфизованных мраморах. Интересно, что Крец, так же как Голви и Джонс, связывает наблюдаемые закономерности распределения главным образом с явлениями образования зародышей и роста, а не с влиянием межповерхностной энергии. Чтобы проследить аргументацию Креца, полезно сначала рассмотреть элементы кинетики образования зародышей [377].

При образовании зародыша, происходящем всего в одну ступень, мы можем поступить следующим образом. Если первоначально существует n_0 потенциальных участков образования зародышей, то скорость образования

зародышей можно выразить как

$$\frac{dn}{dt} = K_1 (n_0 - n), \tag{8.15}$$

где n — концентрация за время t, а K_1 — удельная константа скорости. Если пренебречь захватом зародышевых центров растущими зародышами, можно, интегрируя уравнение (8.15), получить

$$n = n_0 [1 - \exp(-K_1 t)], \tag{8.16}$$

или

$$\frac{dn}{dt} = K_1 n_0 \exp(-K_1 t). \tag{8.17}$$

Последнее уравнение можно назвать «экспоненциальным законом» образования зародышей. Если, вследствие высокой энергии активации, K_1 мало, уравнение (8.16) может быть переписано следующим образом:

$$n = n_0 K_1 t, \tag{8.18}$$

а уравнение (8.17) принимает вид

$$\frac{dn}{dt} = K_1 n_0; \tag{8.19}$$

это уравнение известно как «линейный закон» образования зародышей.

Стабильный зародыш может возникать также при двухмолекулярном процессе, заключающемся в образовании двух активных промежуточных соединений, каждое из которых формируется с постоянной скоростью. При концентрации активного вещества A имеем

$$\frac{dA}{dt} = K', \tag{8.20}$$

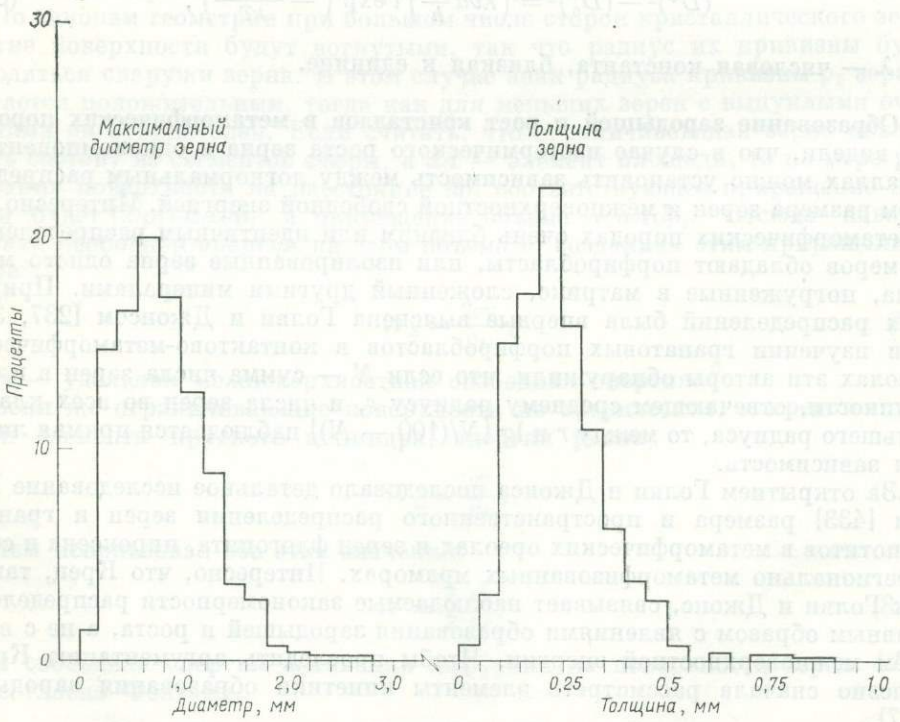


РИС. 8.9. Гистограмма (615 зерен) размера зерен флогопита в мраморе по максимальному диаметру и толщине зерна [433].

Печатается с разрешения Чикагского университета.

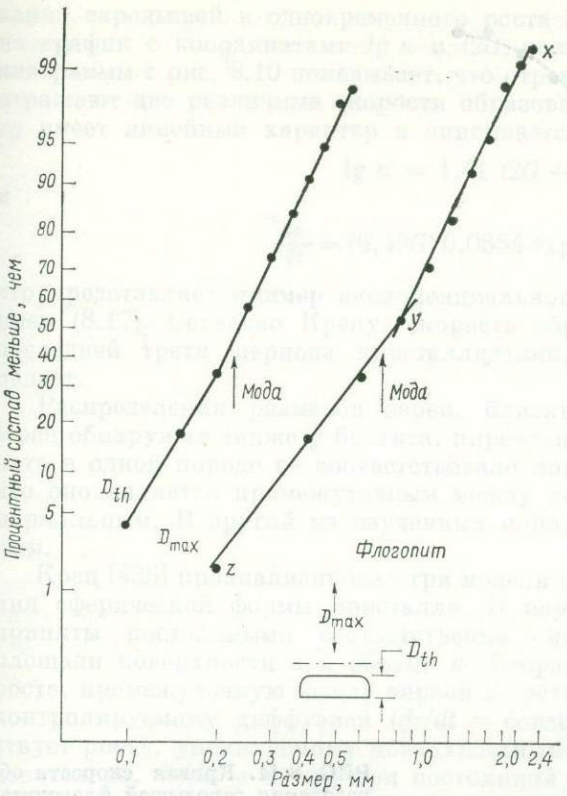


РИС. 8.10. Кумулятивные кривые размер — распределение для максимального диаметра D_{max} и толщины D_{th} зерен флогопита в логарифмическом масштабе [433]. Печатается с разрешения Чикагского университета.

где K' — константа скорости. Тогда количество A, образовавшееся за время t, равно $K't$, если не происходит обратной реакции или ее скорость комбинации мала по сравнению с K'. Тогда скорость образования стабильного зародыша

$$\frac{dn}{dt} = K(K't)^2, \tag{8.21}$$

где K — другая константа скорости. Следовательно,

$$n = \frac{K(K')^2 t^3}{3}. \tag{8.22}$$

Если для образования стабильного зародыша требуется реакция $\beta - 1$ составляющих, то, обобщая, имеем

$$n = \frac{K(K')^{\beta-1} t^{\beta}}{\beta} = Dt^{\beta}, \tag{8.23}$$

или

$$\frac{dn}{dt} = D\beta t^{\beta-1}, \tag{8.24}$$

что представляет собой «руководящий закон» образования зародышей.

Результат исследования Крецем [433] распределения размеров зерен флогопита показан на рис. 8.9 и 8.10. Поскольку диаграмма рис. 8.10 построена в логарифмическом масштабе, прямая линия графика означает логнормальное распределение в этом диапазоне. Излом, разделяющий крупные и мелкие зерна в точке y, характерен также для биотитов, пироксенов и сфенов.

Хотя Крец рассматривал возможность влияния межповерхностной энергии на распределение размеров зерен, он пришел к заключению об отсутствии такого влияния в случае изолированных порфиробластов. Его вывод

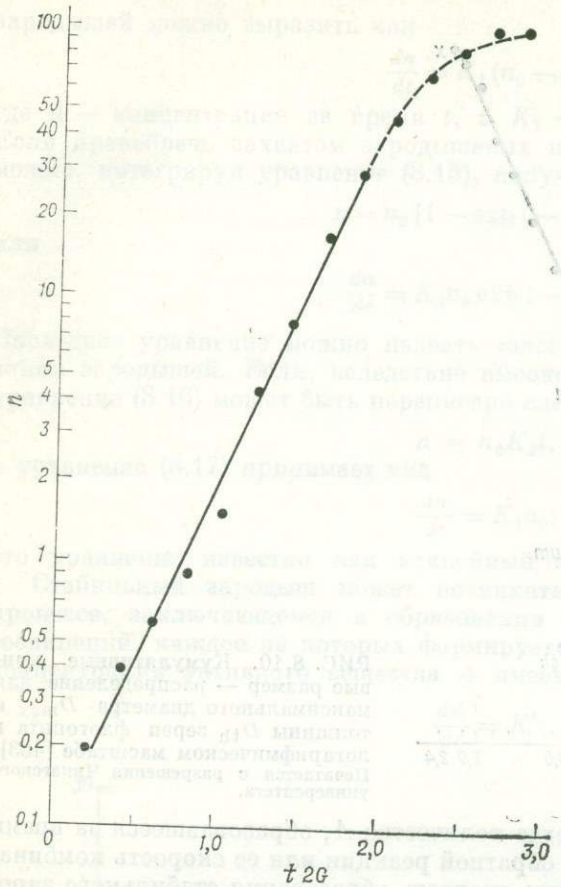


РИС. 8.11. Кривая скорости образования зародышей флогопита.
Ордината n (число кристаллов) — в логарифмическом маштабе [433]. Печатается с разрешения Чикагского университета.

о том, что распределение есть результат явлений образования зародышей, продолжающихся в течение существенного промежутка времени при росте минералов, подтверждается многими свойствами минеральных ассоциаций и в то же время представляет собой очень простое объяснение. Эта простота, однако, в значительной степени обусловлена допущением постоянства линейной скорости роста зерен. Интересно, что в изученных Фелтамом однокомпонентных металлах это допущение выдерживается только для самых крупных зерен ассоциации [уравнение (8.14)].

Для флогопита Креп принимает, что зерно с максимальным размером l_i и линейной скоростью роста G выросло за время t_i, так что

$$t_i = \frac{l_i}{2G}. \tag{8.25}$$

Далее, наиболее крупные зерна попадают в класс крупности с интервалом 2,6 — 2,8 мм, так что эти зерна выросли за время около $2{,}7/2G$ с. В этих величинах можно определить масштаб времени роста зерен, для которых $t \approx 2{,}7/2G$ с, поскольку это время, за которое завершился весь рост зерна. Для большей точности установим время завершения кристаллизации в $2{,}8/2G$ с, где 2,8 мм — верхний предел в классе крупности, в который попали самые крупные зерна. За период времени от $t = 0$ до $t = 2{,}8/2G$ с образуются новые зародыши, и число зерен минерала увеличивается. Например, за $t = 1{,}4/2G$ с n возрастает от 0 до 8 на каждые 100 зерен, которые в конце концов появились. Таким образом, существуют определенные соотношения между числом зерен n и $t2G$, представляющим меру времени образо-

вания зародышей и одновременного роста зерен. Если эти данные нанести на график с координатами $\lg n$ и $t2G$, получим рис. 8.11. Сравнение этой диаграммы с рис. 8.10 показывает, что отрезки кривой xy и yz, по-видимому, отражают две различные скорости образования зародышей; из них отрезок xy имеет линейный характер и описывается уравнениями

$$\lg n = 1{,}41\ t2G - 1{,}07 \tag{8.26}$$

и

$$\frac{dn}{dt} = (6{,}49G)\ 0{,}0854 \exp\left[(6{,}49G)\ t\right], \tag{8.27}$$

что представляет пример экспоненциального закона, выраженного уравнением (8.17). Согласно Крецу, скорость образования зародышей в течение последней трети периода кристаллизации, представленного отрезком yz, падает.

Распределения размеров зерен, близкие изображенным на рис. 8.9, Крец обнаружил также у биотита, пироксена и сфена. Распределение же граната в одной породе не соответствовало логнормальной кривой; оказалось, что оно является промежуточным между логнормальным и арифметически-нормальным. В другой из изученных пород распределение было бимодальным.

Крец [436] проанализировал три модели роста граната, исходя из допущения сферической формы кристалла. В первой, второй и третьей моделях приняты постоянными соответственно скорость увеличения радиуса r, площади поверхности a и объема v. Вторая модель представляет скорость роста, промежуточную между первой и третьей. Модель 1 относится к росту, контролируемому диффузией (dr/dt = const), тогда как модель 3 соответствует росту, управляемому поверхностными реакциями (dv/dt = const, следовательно, dv/da = const) при постоянной температуре.

На рис. 8.12 показано изменение состава от центра к краям в зернах граната четырех различных размеров в одном и том же образце (№ 285) из груп

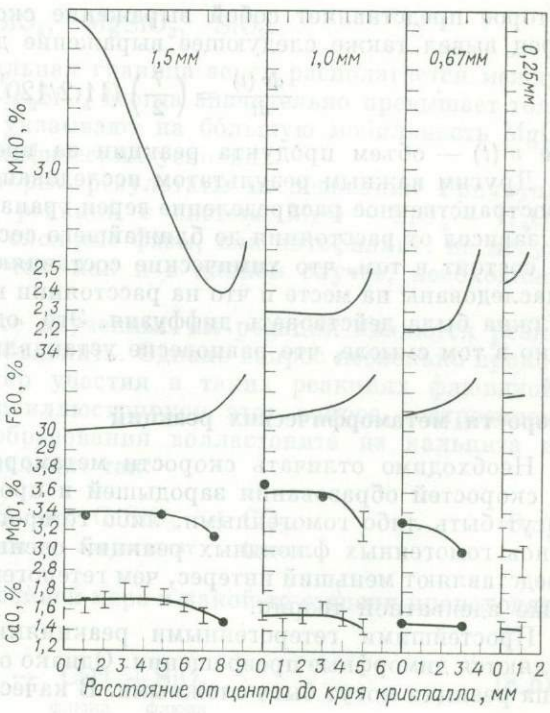


РИС. 8.12. Кривые содержания некоторых компонентов от центра к краю зерен граната диаметрами 1,5; 1,0; 0,67; 0,25 мм.

Для Mg и Fe как по расстоянию, так и по концентрации взяты средние величины. На кривых Mg и Ca вертикальные отрезки (длина их равна двум стандартным отклонениям) означают 1—2 замера, а кружки — 3—8 замеров [436]. Печатается с разрешения Canadian Mineralogist, 12, 5.

пы Йеллоунайф, Канада. Очевидно, что все более мелкие кристаллы зародились и начали расти во все более поздние моменты времени. Чтобы рассмотреть корреляцию между составом и скоростью роста кристаллов, выраженной через радиус, поверхность или объем, запишем следующие соотношения:

$$X = f(t), \tag{8.27a}$$

$$\frac{dX}{dt} = f_1(X), \tag{8.27b}$$

где $f(t)$ и $f_1(X)$ — неопределенные функции времени и состава [X = Fe/(Fe + Mn)] соответственно. Далее

$$\frac{dX}{dr} = \frac{dX/dt}{dr/dt}. \tag{8.27c}$$

Подставляя $dr/dt = K_1$ для первой модели роста, имеем

$$\frac{dX}{dr} = \frac{1}{K_1} f_1(X). \quad \text{(первая модель)}$$

Подобным же образом

$$\frac{dX}{da} = \frac{1}{K_2} f_2(X), \quad \text{(вторая модель)}$$

$$\frac{dX}{dv} = \frac{1}{K_3} f_3(X). \quad \text{(третья модель)}$$

Крец [436] построил графики зависимости FeO (в вес. %) от объема, площади и расстояния и обнаружил, что характер изменения состава, изображенный на рис. 8.12, лучше всего соответствует второй модели, для которой связь между t и n приближенно выражается соотношением

$$n = 1{,}35\,(K_2 t)^{2{,}07}. \tag{8.27d}$$

Дифференцируя, получаем выражение

$$dn/dt = 2{,}79 K_2^{2{,}07} t^{1{,}07} \approx 2{,}8 K_2^2 t, \tag{8.27e}$$

которое представляет собой выражение скорости образования зародышей. Крец вывел также следующее выражение для скорости реакции:

$$\frac{dv(t)}{dt} = \left(\frac{7}{2}\right)(11{,}2/120^{1/2})\, K_2^{7/2} t^{5/2}, \tag{8.27f}$$

где $v(t)$ — объем продукта реакции за время наблюдения.

Другим важным результатом исследования Креца был вывод о том, что пространственное распределение зерен граната было таким, что размер зерна не зависел от расстояния до ближайшего соседнего зерна. Смысл этого вывода состоит в том, что химические составляющие гранатовых зерен не были унаследованы на месте и что на расстоянии в 1 см и более весьма эффективно должна была действовать диффузия. Это, однако, не должно быть истолковано в том смысле, что равновесие устанавливалось через такие расстояния.

Скорости метаморфических реакций

Необходимо отличать скорости метаморфических реакций как таковых от скоростей образования зародышей и простого роста зерна. Эти реакции могут быть либо гомогенными, либо гетерогенными. Хотя кинетика многих типов гомогенных флюидных реакций очень хорошо известна, эти реакции представляют меньший интерес, чем гетерогенные, для которых не существует даже адекватной теории.

Простейшими гетерогенными реакциями между твердыми веществами являются диморфные превращения. Однако опыт показывает, что даже такого типа реакции могут быть сложными. В качестве иллюстрации укажем работу

Эрнста и Калверта [192] по инверсии порцеланита Монтрей (кристобалита) в кварц. Этот эксперимент, заключавшийся в изотермическом прокаливании при 300, 400 и 500 °С и при 2000 бар давления воды, показал, что процент превращения порцеланита в кварц подчиняется соотношению

$$\frac{dc_Q}{dt} = K, \tag{8.28}$$

где c_Q — концентрация кварца, а K — константа скорости. Если это действительно так, это означает, что скорость превращения не зависит от количества присутствующего реагента. Очевидно, что такого положения не могло бы наблюдаться, если бы превращение происходило равномерно по всей массе порцеланита. Это, однако, объяснимо, если предположить, что реакция протекает на внешних поверхностях зародышевых центров, количество или площадь поверхности которых остаются постоянными в течение всего периода реакции. Такая картина могла бы наблюдаться, если бы реакция начиналась вдоль поверхностей отдельных зерен и если бы количество зерен затем непрерывно увеличивалось, поддерживая постоянство общей реакционной поверхности.

Наиболее обычным типом гетерогенной метаморфической реакции является реакция, происходящая между двумя или более реагирующими фазами с образованием дополнительных количеств фаз-продуктов, которые к тому времени уже зародились. Нетрудно представить себе такие реакции между двумя контактирующими зернами; и в самом деле, существуют свидетельства того, что такие контактовые реакции между твердыми веществами действительно происходят с измеримыми скоростями. Например, Бриндли и Хаями [74] исследовали реакцию между зернами MgO и SiO_2 в интервале температур 1100—1400 °С за время до 144 ч в практически безводных условиях. Они обнаружили, что скорость реакции контролировалась диффузией и конечный продукт представлял собой следующую последовательность контактирующих фаз:

$$MgO, \quad Mg_2SiO_4, \quad MgSiO_3, \quad SiO_2.$$

Было установлено, что первоначальная граница зерен располагается между MgO и Mg_2SiO_4 и толщина слоя Mg_2SiO_4 всегда значительно превышает толщину слоя $MgSiO_3$. Эти данные указывают на бóльшую мобильность MgO по сравнению с SiO_2 в таких специфических условиях.

В гл. 3 мы обсуждали некоторые результаты исследования Гринвуда [280] по кинетике гетерогенных реакций в системе $MgO - SiO_2 - H_2O$. Здесь нужно отметить, что такие сложные фазы, как антофиллит, не могут возникать самопроизвольно, так что, как и в данном случае, необходимо вводить затравочные кристаллы.

Вывод Гринвуда о том, что все изученные им реакции являются реакциями первого порядка, нелегко объяснить. Однако вопрос несколько проясняется, если рассмотреть характер участия в таких реакциях флюидной фазы. Для большей простоты проиллюстрируем этот вопрос построением схемы гипотетической реакции образования волластонита из кальцита и кварца. В общем виде реакция выглядит так:

$$\underset{\text{кальцит}}{CaCO_3} + \underset{\text{кварц}}{SiO_2} \rightarrow \underset{\text{волластонит}}{CaSiO_3} + \underset{\text{флюид}}{CO_2}. \tag{8.a}$$

Но теория говорит о том, что по крайней мере в какой-то степени происходят также следующие реакции:

$$\underset{\text{волластонит}}{CaSiO_3} \rightarrow \underset{\text{флюид}}{CaO} + \underset{\text{флюид}}{SiO_2}, \tag{8.b}$$

$$\underset{\text{кварц}}{SiO_2} \rightarrow \underset{\text{флюид}}{SiO_2}, \tag{8.c}$$

$$\underset{\text{кальцит}}{CaCO_3} \rightarrow \underset{\text{флюид}}{CaO} + \underset{\text{флюид}}{CO_2}. \tag{8.d}$$

Теперь для простоты можно принять, что каждое зерно испаряется с постоянной скоростью K^- на единицу объема и преобразуется с удельной константой скорости K^+. Для чистых скоростей реакций (8.b), (8.c) и (8.d) можем теперь записать:

$$J^-_{(b)} = K^-_{(b)} - K^+_{(b)} P_{CaO} P_{SiO_2}, \tag{8.29}$$

$$J^-_{(c)} = K^-_{(c)} - K^+_{(c)} P_{SiO_2}, \tag{8.30}$$

$$J^-_{(d)} = K^-_{(d)} - K^+_{(d)} P_{CaO} P_{CO_2}. \tag{8.31}$$

Если теперь решить уравнения (8.29) и (8.30) в отношении P_{CaO} и P_{SiO_2}, то уравнение (8.31) принимает вид

$$J^-_{(d)} = K^-_{(d)} - K^+_{(d)} \left(\frac{K^-_{(d)} - J^-_{(b)}}{K^+_{(b)}} \right) \left(\frac{K^+_{(c)}}{K^-_{(c)} - J^-_{(c)}} \right) P_{CO_2}. \tag{8.32}$$

Таким способом скорость образования волластонита может быть связана с дифференциальными скоростями разложения на флюидные фазы как реагирующих веществ, так и продуктов реакции. Более того, хотя наш выбор разложения твердых фаз на вещества CaO, SiO_2 и т. д. произволен, можно показать, что если реакции *между* этими составляющими флюидной фазы протекают быстро по сравнению с гетерогенной реакцией, то тогда выбор составляющих не имеет значения. Так, например, вместо CaO мы могли бы продуктами разложения выбрать Ca и O_2. Они были бы, конечно, связаны уравнением равновесия $P_{CaO} = KP_{Ca} P_{O_2}^{1/2}$. Из соотношения (8.32) можно также видеть, что если P_{CO_2} достаточно низко, то скорость исчезновения кальцита прямо пропорциональна объему имеющегося кальцита, что соответствует реакции первого порядка, как и было установлено Гринвудом. Очевидно, что уравнения (8.29) —(8.32) могли быть выведены только исходя из сильно идеализированной модели и что реальное кинетическое поведение может сильно зависеть от сложных и неизвестных промежуточных ступеней [1]. Эта модель тем не менее хорошо иллюстрирует зависимость таких общих реакций, как (8.a), от участия флюидной фазы и то, как снимаются ограничения, обусловленные реально несовершенным контактом между зернами.

Существует один тип гомогенных реакций, представляющий большой интерес для минералогов и петрологов, который дает возможность особенно глубоко проникнуть в термическое поведение минералов во всем температурном диапазоне метаморфизма и магматизма. Это внутрикристаллический обмен двумя или более частицами (атомы, ионы и т. д.) между двумя или более структурно и энергетически неэквивалентными позициями кристаллической решетки. Термодинамика таких реакций, длинно именуемых явлениями порядок — беспорядок, была впервые рассмотрена в обширном труде Брэгга и Уилльямса [68]. Дайнес [155] разработал эту теорию, включив в поле зрения изменения порядка, зависящие от времени.

В общем виде скорость изменения концентрации данного вещества K в позиции i кристаллической решетки любого кристалла может быть пред-

[1] Экспериментально было установлено (гл. 7), что скорость образования волластонита из кальцита и кварца в безводных условиях контролируется диффузией ([437]; см. также обсуждение этого вопроса в работе [324]).

ставлена следующим образом [560]:

$$-\frac{dc_i^K}{dt}=\sum_{L=1}^{m-1}\sum_{j=1}^{n-1}K_{ij}^{KL}\varphi_{ij}^{KL}c_i^K c_j^L-\sum_{L=1}^{m-1}\sum_{j=1}^{n-1}K_{ji}^{LK}\varphi_{ji}^{LK}c_j^K c_i^L. \qquad (8.33)$$

В этом выражении L — одно из m веществ, кроме K; j — одна из n позиций, кроме i; c — молярные или атомные концентрации (на см^3); K^{KL} и K^{LK} — удельные константы скорости для данных отдельных частиц и позиций. Например, K^{KL} — это константа скорости перемещения вещества K из позиции i и вещества L из позиции j. Эти константы по определению являются исключительно функциями температуры и объема (или давления). Однако коэффициенты φ, аналогичные произведениям коэффициентов активностей в макросистемах, зависят также и от состава. Эти коэффициенты φ, подобно константам скорости, обладают также термодинамическими свойствами активированных состояний и поэтому более сложны, чем просто произведения коэффициентов активности.

В случае распределения двух частиц (квазибинарный раствор) между двумя неэквивалентными позициями, имеющимися в равных количествах, уравнение (8.33) может быть записано в виде

$$-\frac{dX}{dt}=\frac{1}{2}c_0\left[K_{12}\varphi_{12}X_1(1-X_2)-K_{21}\varphi_{21}X_2(1-X_1)\right]. \qquad (8.34)$$

Здесь c_0 — общая концентрация обеих позиций 1 и 2, и

$$X_1=\frac{2c_1}{c_0},$$

где X берется в виде мольной доли одного или двух веществ. Легко видеть, что при равновесии, когда $dX_1/dt = 0$, уравнение (8.34) сокращается до вида

$$K^0=\frac{K_{12}}{K_{21}}=\frac{X_2(1-X_1)\varphi_{21}}{X_1(1-X_2)\varphi_{12}}. \qquad (8.35)$$

Уравнениями (8.34) и (8.35) может быть описан хорошо известный метаморфический минерал ортопироксен, в котором Mg^{2+} и Fe^{2+} распределены между двумя неэквивалентными позициями M_1 и M_2. Термальное поведение этого минерала изучалось Вирго и Хафнером [808] и Саксеной и Гоусом [700], причем было обнаружено, что равновесное распределение весьма значительно отличается от «идеального» случая, при котором $\varphi_{21}/\varphi_{12} = 1$, особенно в метаморфическом диапазоне температур. Впрочем, при 1000 °C распределение приближается к идеальному. Работа Вирго и Хафнера показывает также, что энергия активации, которая входит в удельные константы скорости и может быть вычислена по их температурной зависимости, составляет всего лишь 20 ккал в температурном интервале 500—1000 °C. Тем не менее степень разупорядоченности, соответствующая 500 °C, остается и при более низких температурах и сохраняется даже в геологических масштабах времени. Наиболее простое объяснение этого поведения заключается в том, что процесс упорядочивания состоит из двух последовательных ступеней, из которых ступень более низкой энергии (~20 ккал) контролирует общую реакцию при температурах свыше 500 °C, а ступень с высокой энергией — ниже этой температуры. Как следствие, равновесная степень упорядоченности, соответствующая температурам ниже температуры критического перехода $T_{Tr} \approx 500$ °C, может быть достигнута только при полной перекристаллизации. Критическая температура перехода для различных минералов может быть различной. В антофиллите, например, как установили Зейферт и Вирго [718], упорядочивание происходит вплоть до таких низких температур, как 280 °C.

Ориентировка минералов

Одна из наиболее заметных особенностей многих регионально метаморфизованных пород — это отчетливая ориентировка зерен минералов. В нашем обзоре изверженных пород мы касались этого предмета в связи с ориентировкой, создаваемой текущими магмами и постмагматической перекристаллизацией. Здесь, однако, мы рассмотрим это как одну из наименее понятных черт метаморфических структур.

Породы, структурные элементы которых ориентированы вследствие общей деформации, были названы Зандером тектонитами [693]. Зандер подчеркивал связь между ориентировкой и деформацией. Эта ориентировка может выражаться в простом удлинении зерен независимо от их кристаллографической ориентировки или, чаще, в ориентировке по форме зерен и кристаллографической ориентировке одновременно. Нередко наблюдается резкая кристаллографическая ориентировка при отсутствии ориентировки по форме зерен. Различные формы ориентировки изверженных и метаморфических пород перечислены в табл. 8.3.

Таблица 8.3

Типы ориентировки минералов

Типы ориентировки	Пример	Вероятный механизм
Морфологическая	Кварц в ортокварците	Растворение под давлением (принцип Рике)
Кристаллографическая	Кварц или кальцит в метакварците	Рекристаллизационный крип
Морфологически-кристаллографическая	Кальцит в мраморе	Трансляция и скольжение по двойниковым швам
Морфологически-кристаллографическая	Амфибол в лавовых потоках	Гидродинамический поток
Морфологически-кристаллографическая	Полевой шпат в полосчатых гнейсах	Механическая ориентация при катакластическом течении
Морфологически-кристаллографическая	Амфибол в амфиболовой породе	Рекристаллизационный крип в однородной среде
Морфологически-кристаллографическая	Амфибол в полевошпатовой породе	Рекристаллизационный крип в разнородной среде

Простейший и наиболее понятный ориентирующий эффект — ориентировка по форме зерен, возникающая в кластических осадках при растворении под давлением. В этой иллюстрации «принципа Рике» верхняя и нижняя поверхности сфероидальных зерен, непосредственно контактирующих, а следовательно, испытывающих давление нагрузки, подвергаются растворению, и растворенный материал переотлагается в межзерновых пространствах. В результате возникает структура, при которой зерна по форме грубо приближаются к вытянутым эллипсоидам, имеющим кристаллографическую ориентировку первоначальных обломков, если не считать эффекта усадки. Такая структура описана в диагенетически измененном песчанике и интерпретирована Уэйлом [828]. Она также воспроизведена в лаборатории Фэрберном [210].

Почти столь же хорошо известен тип ориентировки, при котором вытянутые или плоские объекты, такие, как иглы амфибола или листочки слюды, погружены в текущую флюидную массу или в пластичный матрикс. Наиболее знакомый пример — линейность кристаллов в лавовых потоках. Этот тип ориентировки может возникать также при динамическом метаморфизме, когда высококомпетентные линейные или плоские элементы взвешены в не-

компетентном матриксе. Похоже, однако, что размер ориентированных метаморфических порфиробластов увеличивается одновременно с кристаллизацией минералов матрикса, так что здесь также действуют более сложные механизмы ориентировки. Обзор некоторых деталей динамики ориентировки компетентных объектов в пластичном матриксе был сделан Рамсеем [652].

Хотя мы располагаем очень скудными данными об ориентировке кристаллов при дроблении (катакластический поток), такая ориентировка, вероятно, может возникать, когда при дроблении образуются удлиненные спайные обломки. Так, представляется вероятным, что скалывание по спайности полевошпатовых зерен в процессе образования бластомилонитовых гнейсов может приводить к некоторому совпадению кристаллографического и пространственного удлинения в типичных линзовидных очковых порфиробластах, развитых в таких породах.

Ориентирующее воздействие механизмов скольжения внутри отдельных кристаллов известно по экспериментальным исследованиям деформации пород. Так, Григгс и др. [291] обнаружили, что кристаллы кальцита в цилиндрических образцах мрамора, подвергшихся растяжению до появления шейки, ориентировались таким образом, что их оси *c* располагались под большими углами к осям растяжения. Кроме того, эти кристаллы обнаруживали также ориентировку осей *a*. Вероятно, в этом типе деформации принимают участие несколько различных типов скольжения, включая скольжение двойников. Процессом, определяющим скорость скольжения, по-видимому, является термически возбуждаемый поток [321], который тесно связан с собственно перекристаллизационным течением. Было также высказано мнение [305] о том, что термически возбуждаемое скольжение в кальците сопровождается скольжением вдоль границ кристалла и что это скольжение также термически возбудимо. Полагают, что такие процессы зависят от дислокаций и дефектов кристалла, таких, как вакансии и ионы примесей.

Наиболее важным и в какой-то мере наиболее интересным механизмом ориентировки кристаллической решетки является перекристаллизация. Типичные примеры — четкая ориентировка кварца, кальцита, амфиболов, а также слюд и других пластинчатых минералов. Существование механизма чисто кристаллографической ориентировки хорошо иллюстрируется преобладающей кристаллографической ориентировкой в перекристаллизованных кварце и кальците, не обнаруживающих пространственной ориентировки. О том, что эти механизмы действуют также в роговых обманках и слюдах, ярко свидетельствует практическое отсутствие механических стрессовых эффектов как в ориентированных зернах, так и в сопутствующих минералах матрикса.

На рис. 8.13 показано последовательное изменение ориентировки кварца в кварците при перекристаллизации. В кварцитах Харклес из гор Иньо, испытавших деформацию в ореоле гранитного плутона Папус-Флэте, либо совсем отсутствуют признаки пространственной ориентации, либо их очень мало, но петроструктурные диаграммы обнаруживают ориентировку осей *c* кварца. В осадочных слоях наблюдаются значительный компрессионный пережим, деформация окаменелостей и образование будин. По разобщенности и пережиму будинированных слоев было установлено, что общая компрессионная усадка достигала 80%. По-видимому, уплотнение (спрессовка) и растяжение осадочных слоев произошли во время внедрения плутона. Степень ориентированности, определенная по осям *c*, прямо связана с этой спрессовкой. На рис. 8.14 показаны типичные соотношения между ориентировкой кварца и кальцита, сланцеватостью, линейностью и возможными главными напряжениями любой деформации. Ориентировка кальцита, перекристаллизованного в процессе экспериментальной деформации, совпадает с ориентировкой этого образца [291, 321]. При экспериментальной деформа-

ции была достигнута также заметная ориентировка кристаллов оливина [24]. Как установили Силвестер и Кристи [758] для кварцитов Харклес, корреляция между степенью предпочтительной ориентировки и степенью спрессовки слоев указывает на то, что главным фактором возникновения предпочтительной ориентировки является величина напряжения. Мы увидим, что это заключение заставляет причислить ориентировку скорее к факторам кинетики, а не равновесия.

Возможно, что ориентировка удлиненных и пластинчатых минеральных зерен в регионально метаморфизованных породах в какой-то степени вызвана флюидным течением менее компетентного матрикса вокруг этих зерен. Этот

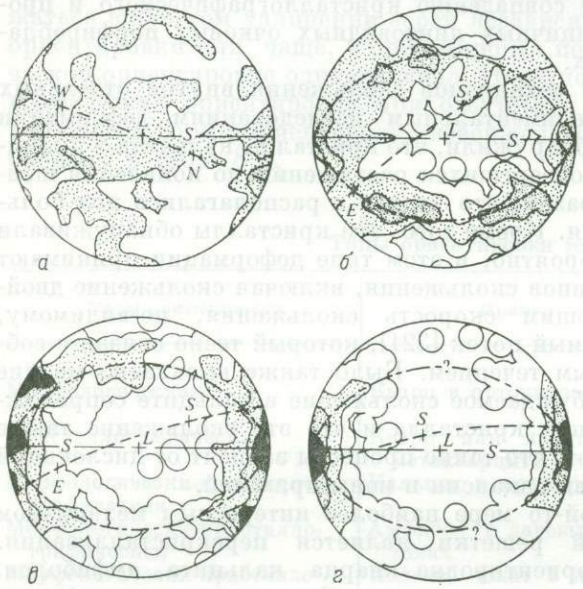


РИС. 8.13. Прогрессивная ориентировка кварца в кварците при перекристаллизации [758].
Печатается с разрешения Чикагского университета.

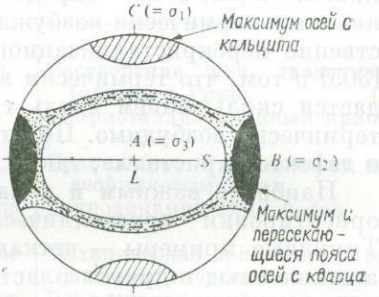


РИС. 8.14. Соотношение между ориентировками кварца и кальцита [758].
Печатается с разрешения Чикагского университета.

механизм, однако, не может объяснить исключительно широко распространенное нахождение включений почти чистых амфибола, слюды и т. д. с очень четко проявленной ориентировкой. Ясно, что в этих случаях ориентировка должна быть более тесно связана с кристаллической структурой, чем с размерами зерна.

Ориентировка кристаллической решетки минералов деформированных пород изучалась многими авторами, среди которых следует отметить Ферхугена [803], Мак-Доналда [487], Камба [391] и Рамберга [646]. Все отмеченные авторы попытались показать, что ориентировка является результатом дифференциального стресса, который преобразует термодинамическую стабильность таким образом, что данная ориентировка в условиях стрессового поля обеспечивает наиболее низкий уровень свободной энергии кристалла. Во всех работах ориентированная фаза рассматривается как нечто статическое с определенными соотношениями стабильности независимо от ее окружения. Хотя сами по себе недостатки термодинамического характера в этих исследованиях очевидны, их авторы допускают даже еще больший просчет, рассматривая процесс ориентирования как статическое балансирование сил. На то, что это не соответствует действительности, указывает тот факт, что

породы, содержащие ориентированные зерна минералов, обнаруживают признаки значительного напряжения, как уже отмечалось выше для кварцитов Харклес. Но если это так, то почти наверняка в полное описание системы должно входить ускорение напряжения. Действительно, в свете кинетической теории проблема ориентировки минералов может быть сформулирована следующим образом:

«Даны некоторое начальное распределение минеральных фаз, состав и состояние стресса; по какому пути с минимальной свободной энергией порода может прийти к снятию стресса и достигнуть состояния механического и химического равновесия?»

Очевидно, что это модифицированный вариант принципа Ле Шателье. Заметим, однако, что здесь мы имеем дело скорее с путем изменения энергии, чем с энергетическим состоянием конечных продуктов. Освобождение от стресса в атомистическом смысле может произойти только в результате реализации напряжения через скольжение или перекристаллизационное течение. Другими словами, минералы в известном смысле растут таким образом, чтобы обеспечить породе в целом возможность деформироваться как можно скорее, чтобы снять стресс. С точки зрения кинетики всегда будет существовать несколько конкурирующих механизмов, с помощью которых порода может деформироваться, но верх среди них одержит наиболее быстрый.

Хотя для построения кинетической модели ориентировки минералов данных пока недостаточно, все же намечается несколько механизмов. Наиболее очевидными из них являются механизмы внутренней деформации, такие, как различные формы скольжения и перекристаллизации, которые, как мы уже видели, вероятно, возбуждаются термически. Согласно Бюргеру и Вашкену [86] и Григгсу и др. [291], другим источником энергии активации является механическое напряжение, аккумулируемое в некоторых типах деформации. В любом случае такие внутренние движения, по-видимому, сопровождаются межгранулярными движениями, включающими термическую или механическую энергию активации. Рост кристаллов при стрессе может также заключать элементы модели, предложенной Фелтамом [213], в соответствии с которой скорость роста данной поверхности раздела зависит от межповерхностной энергии (уравнение (8.13)). По отношению, например, к амфиболу мы должны ожидать, что ориентировка осей *c* в направлении растяжения породы будет благоприятной, потому что максимальная скорость роста кристалла амфибола должна происходить в направлении [001], а не в направлениях, нормальных к граням преобладающей призмы (110) с низкими величинами γ. Пример такого роста действительно приведен Мишем [522], описавшим натровые амфиболы, ориентированные осями *c* в направлении растяжения. Скорость растяжения первоначально была так велика, что эти кристаллы вначале были будинированы. Однако потом скорость роста кристаллов сравнялась со скоростью разделения будин, так что была восстановлена монокристаллическая структура. Эта квазисепарация оставила на кристаллах следы в виде сегментов различного состава.

Вероятно, нет смысла гадать, что играет наиболее важную роль в термически активированной ориентировке кристалла — внутренняя пластическая деформация или поверхностные свойства. Скорее всего существует более двух аспектов одного и того же явления, которое в большей степени зависит от анизотропных свойств, управляющих как внутренними, так и внешними движениями.

Происхождение макротекстур

Для метаморфических пород характерно большое разнообразие текстур масштаба, превышающего нормальный размер зерна, т. е. 1 мм. Эти текстуры охватывают диапазон от микроскопических трещинок и жил до крупных

складок, разломов и даек. Мы, однако, будем иметь дело только с теми аспектами текстур, которые порождены главным образом химическими процессами или сильно ими преобразованы. Например, мы не будем рассматривать образование открытых трещин или другие явления, вызванные механическими силами. Представляющие интерес текстуры удобно классифицировать следующим образом:

I. Преобразованные реликтовые, деформированные и перекристаллизованные текстуры пород, содержащих гальку, окаменелости, ритмическую слоистость и т. д. Текстуры выклинивания и раздува. Будинаж и микробудинаж.
Смятые в складки слои, жилы и подобные тела метаморфического происхождения.
Минерализация в тенях давления.

II. Новообразованные текстуры.
Жилы выполнения и замещения или другие тела, как зональные, так и незональные, включая раздувы и пережимы жил выполнения.
Гнейсовые или сланцевые мосты.
Околожильные ореолы и зальбанды жил (объяснение см. в тексте).

Подобно особенностям чисто механического происхождения, преимущественно химические и минеральные черты пород являются ценными признаками кинематики и динамики деформаций. Кроме того, они также служат в качестве подробных документов химико-кинетических механизмов и движущих сил петрогенезиса.

Можно видеть, что среди текстур первой группы доминирующую роль играют механические элементы, зависящие от таких общих свойств, как механическая жесткость, плотность, вязкость и т. д. В то же время во второй группе преобладают химические элементы. Следует, однако, помнить, что механическая деформация и химическая миграция настолько тесно связаны, что четкого различия между ними провести нельзя.

Метод использования деформированных реликтовых осадочных текстур для анализа напряжений был разработан Рамсеем [652]. Мы же имеем дело главным образом с теми текстурами, которые могут рассказать нам о химической истории пород. Следовательно, нас будут особенно интересовать взаимоотношения первичных текстур группы I и новообразованных текстур группы II, поскольку эти взаимоотношения непосредственно приводят к решению таких важных петрогенетических вопросов, как происхождение кварц-полевошпатовых жил, пегматитов и других пород.

Наличие в толще пород неоднородных по компетентности слоев приводит к концентрации трещин в компетентных слоях. Это вызывает образование текстур будинажа, когда нарушенные слои растаскиваются в результате пластичных деформаций расползающегося некомпетентного материала. Конечно, относительные количества дробления и течения будут зависеть от величины стресса и степени различия слоев по компетентности. Даже при достаточно слабом стрессе, обеспечивающем гибкую деформацию всей толщи пород, различия в вязкости отдельных слоев вызовут образование нескольких геометрических форм. Если растяжение происходит параллельно слоям, то в наименее гибких слоях возникают текстуры раздувов и пережимов, обусловленные периодическими утонениями слоев, которые соответствуют будинажу более компетентных слоев. Наоборот, сжатие, параллельное слоям, может вызвать образование складок различной длины в зависимости от мощности t и относительной вязкости смежных слоев. Так, если одиночный, относительно компетентный слой с вязкостью η_1 заключен в менее компетентную среду с вязкостью η_2, то преобладающая длина складки W_d опре-

делится как

$$W_d = 2\pi t \left(\frac{\eta_1}{6\eta_2}\right)^{1/3}. \qquad (8.36)$$

Это выражение, выведенное независимо Байотом и Рамбергом, детально обсуждалось Рамсеем [652].

Валовые свойства пород и обусловленное ими структурное поведение зависят от минерального состава, температуры, всестороннего давления и величины стресса. Отсюда очевидно, что в различные периоды своей истории порода может по-разному реагировать на стресс, поскольку она сложена различными минералами. Глинистый известняк, испытывающий хрупкое скалывание при низких температурах и почти поверхностных условиях, может потерять значительную часть своей жесткости уже при умеренных температурах метаморфизма. Но эта же порода может снова вернуться к состоянию высокой компетенции после того, как ее составляющие прореагируют с образованием кальциевых силикатов. Рамберг [655] подчеркивал связь между химическим составом и характером деформации в условиях метаморфизма высоких ступеней. Он расположил силикатные породы в следующий ряд по мере понижения хрупкости при напряжении:

1. Перидотиты, пироксениты, скарновые породы.
2. Амфиболиты.
3. Грубозернистые кварцево-полевошпатовые породы.
4. Слюдяные сланцы.

Кальцитовые мраморы — довольно необычные породы в том смысле, что их отношение к стрессу, по-видимому, практически не зависит от присутствия воды [291]. Херд [321] обнаружил также, что деформация кальцитовых мраморов может описываться общей формой уравнения скорости флюидного потока (уравнение (3.48)), по крайней мере при медленном нарастании напряжений. Хан и др. [305] предприняли попытку распространить эту теорию в область высоких скоростей нарастания напряжений путем введения специальных членов, учитывающих внутреннее скольжение и скольжение вдоль границ зерен. Эти вопросы были затем пересмотрены Эллиотом [171]. На рис. 8.15 показаны обнаруженные и интерпретированные Хердом [321] соотношения между вязкостью, скоростью нарастания напряжения и температурой при растяжении джульского мрамора параллельно плоскости его полосчатости. Из этих данных следует, что в геологическом диапазоне скоростей нарастания напряжения вязкость не зависит от этих скоростей (как это и вытекает из уравнения (3.51)), за исключением области наиболее низких температур. Таким образом, если мы можем установить температуру и давление во время деформации данного мрамора, то можно использовать уравнение (8.36) для оценки вязкости слоев другого состава, деформированных внутри этого мрамора. Поведение, подобное показанному на рис. 8.15, означает также, что так называемая точка ползучести — точка, в которой происходит переход от упругой к пластической деформации,— критически зависит от температуры и скорости нарастания напряжения и, возможно, исчезает совсем при низких значениях последней.

Интересно и важно отметить, что температурная чувствительность пород к пластической или флюидной деформации сочетается с почти равной чувствительностью к более сильным видам стресса, вызывающим разрыв. Так, Григгс и др. [292] обнаружили, что такие твердые породы, как граниты и пироксениты, теряют значительную часть своей жесткости при температурах значительно более низких, чам начало плавления. Было установлено, например, что гранит, постоянно находящийся под всесторонним давлением в 5 кбар, деформировался в одинаковой степени дифференциальным стрессом в 5 кбар при 800 °С и дифференциальным стрессом в 20 кбар при 25 °С. Меха-

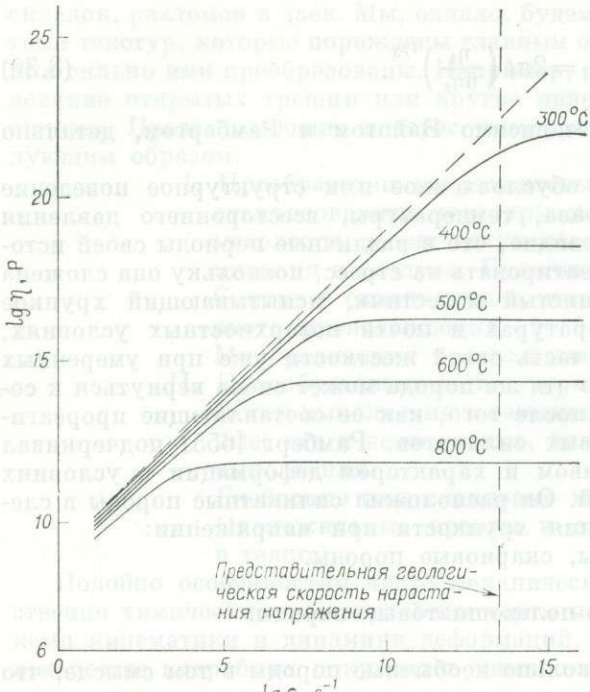


РИС. 8.15. Соотношение между вязкостью, скоростью нарастания напряжения и температурой в джульском мраморе [321].
Печатается с разрешения Чикагского университета.

низм деформации таких пород в условиях высокого стресса представляет собой главным образом катакластическое течение с некоторой долей внутрикристаллического скольжения, ограниченное преимущественно зонами сдвига. Использование данных этих экспериментов для объяснения природных процессов, по-видимому, ограничено весьма локальной трещиноватостью в литосферах планет; однако они могут иметь большое значение для интерпретаций землетрясений.

Будинаж и связанная с ним минерализация очень важны как источник информации о соотношении между механической деформацией и химическим привносом нового материала в данный участок. Скорость течения при пластическом растяжении некомпетентных слоев, окружающих будины, определяется скоростью таких процессов, как скольжение и перекристаллизация, и эта форма движения обычно достаточна для предотвращения появления открытых трещин. Заполнение пространства между будинами происходит, таким образом, одновременно с деформацией. Если условия не способствуют привносу минерального вещества извне системы и его отложению, разрывы между будинами заполняются некомпетентными слоями, которые физически затекают в зоны низкого давления, образующиеся при «вертикальном» начальном раскрытии трещин. Если условия благоприятны для отложения нового минерального вещества, разрывы могут заполняться пегматитовыми или другими жильными минералами. Все формы заполнения свидетельствуют о единстве жилообразующих процессов в условиях метаморфизма как высоких, так и низких ступеней. Рамберг [647] при описании кварц-кальцитовых жил из каледонских пород низкой ступени метаморфизма в Норвегии представил особенно хорошие свидетельства о соотношениях таких жил с обычными кварц-полевошпатовыми пегматитами. Он описал [645] много внутрибудинажных пегматитовых минералов из Гренландии. Особенно интересно его наблюдение о том, что участки такого минералообразования часто возникают в пегматитовых жилах с кварцевыми ядрами. По-видимому,

это указывает на продолжение привноса кремнезема после отделения полевого шпата путем осаждения его в краевых зонах. Весьма вероятно, что это просто отражает более высокую растворимость кремнезема по сравнению с полевым шпатом при более низких температурах на регрессивной стадии метаморфизма.

Миш [522] показал, что будинаж происходит также и в микромасштабе и что он может быть хорошим индикатором синкинематической кристаллизации. Нижние пределы возникновения будинажа, очевидно, определяются масштабами кристаллизации или перекристаллизации.

Часто наблюдаемая микротекстура — тени давления в кварце, ассоциирующемся с зернами граната и пирита. Очевидно, что это проявление той же движущей силы, которая вызывает заполнение зарождающихся и живущих трещин и пустот минеральным веществом в макроскопическом масштабе. Геометрически идентичные текстуры возникают вокруг будин компетентных пород, подвергшихся тектоническому вращению, и в процессе захвата пегматитовых минералов в текстуры типа «снежного кома» [645]. Такие текстуры указывают на то, что пегматитовый материал сам по себе был весьма компетентным, возможно благодаря грубозернистости, и мог образовывать тени давления даже после того, как он окружил первоначальную будину.

С кристаллическими тенями давления связана текстура спирали, или снежного кома, в зернах граната, которая, по-видимому, фиксирует вращение, вызванное тектоническими движениями. Это явление детально изучили Спрай [742] и Розенфельд [684]. Последний показал, что эту особенность граната можно использовать для определения некоторых пределов свойств пород и характера орогенических сил в процессе деформации. Так, он пришел к выводу [683], что вязкость пород, слагающих оболочки некоторых гнейсовых куполов в Вермонте, в период кристаллизации этих гранатов должна была быть ниже чем $3 \cdot 10^{20}$ П. Розенфельд [684] использовал также эти явления для оценки пределов дифференциального стресса. Интересно, что полученная таким образом величина вязкости ниже обычно принимаемой для мантийной зоны низких сейсмических скоростей, что связывается с послеледниковым поднятием. Таким образом, видимо, существуют механизмы, значительно снижающие вязкость коры во время орогенических движений.

Жилы часто являются поздними текстурами в метаморфических породах, хотя их характер и состав могут быть тесно связаны с природой этих пород. Вслед за Гудспидом [258] мы выделяем жилы выполнения и жилы замещения, т. е. жилы, образовавшиеся в трещинах, стенки которых раздвигались примерно до наблюдаемой мощности жил, и жилы, образовавшиеся путем замещения жильным материалом стенок жилы без их механического раздвижения или с небольшим раздвижением. Очевидно, однако, что жилы выполнения на любой стадии представляли собой открытые трещины. Мы не станем рассматривать критерии выполнения и замещения, поскольку они исчерпывающе описаны Гудспидом и другими исследователями, однако обратим внимание на интересную особенность некоторых прерывистых жил выполнения, прерывающихся сланцевыми или гнейсовыми «мостами», которые, возможно, остаются при внедрении пегматита в непрерывно развивающуюся трещинную структуру [645]. Такой мост — важное подспорье для интерпретации химического механизма.

Как мы показали, при пластической деформации нельзя уверенно разделить химические и механические процессы. Таким образом, происхождение всех видов жил и вторичных текстур в этих жилах может быть понято только с позиций термодинамики и кинетики, которые управляют поведением атомов. В следующем разделе мы опишем эти факторы более подробно.

Происхождение неоднородностей состава

Виды неоднородности. В метаморфических породах встречаются следующие виды неоднородности:

1. Неоднородность состава отдельных кристаллов.
   Непрерывная неоднородность.
   Прерывистая неоднородность.
2. Изменения состава от кристалла к кристаллу в одной и той же породе.
   Непрерывное изменение.
   Прерывистое изменение.
   Случайное изменение.
   Взаимосвязанное изменение.
3. Неоднородность валового химического состава, связанная с изменением соотношений различных фаз.

В гл. 3 мы обсудили общие кинетические аспекты неоднородности состава, особо проиллюстрировали соотношение между составами пространственно разобщенных, но химически связанных кристаллов и пришли к выводу, что эта связь может осуществляться через гетерогенные реакции и дифференциальные подвижности таких компонентов, как H_2O, H_2, CO_2 и т. д. Мы продолжим эту тему дальше и рассмотрим также процессы роста одиночного кристалла.

Было отмечено [555, 521], что изменение состава данной фазы с расстоянием почти всегда выражено в меньшей степени, чем изменение валового состава вкрест полосчатости метаморфических пород. Природа этих вариаций была проиллюстрирована на рис. 3.1. Очевидно, что во всяком случае изменение состава фазы носит весьма постепенный характер. Не следует, однако, удивляться случайным нарушениям постепенности, поскольку они могут возникать при таких процессах, как посткристаллизационное механическое перемещение.

Изменение состава от зерна к зерну иногда повторяется в пределах отдельных зерен некоторых метаморфических минералов и может достигать амплитуды, почти равной зональности состава, наблюдаемой среди магматических минералов. Однако метаморфическая зональность такого типа оказывается, как правило, гораздо более постепенной. Типичным примером зональности метаморфического минерала, которую часто обнаруживают в гранатах от низких до промежуточных ступеней, может служить концентрация марганца в ранее образованном ядре. Несколько отличный тип зональности характерен для ставролита, где состав меняется от сектора к сектору [356]. Мы увидим, что в отличие от нормального изменения состава между зернами, наблюдающегося у всех минеральных веществ, резкая зональность в отдельных зернах является признаком почти полного нарушения диффузионной связи и равновесия между зонами.

В каждом данном случае трудно решить, с какой из следующих причин связаны колебания валового состава в гнейсах или сланцах:

1. Первоначальные различия между полосами осадочных или изверженных пород.
2. Метаморфическая дифференциация, возможно вызванная параллельными сдвигами, трещинами напряжения или даже микроскладчатостью, как описано Мишем [522].
3. Внедрение постороннего материала.

Мы встречаемся далее с такими вариациями состава отдельных минералов и валового состава как в пределах хорошо выраженных жил, так и в околожильных породах, которые указывают, что жилы и их ореолы являются единым фактором, определенным образом воздействовавшим на породу. Стаатц и др. [743] детально описали систематические изменения состава турмалина

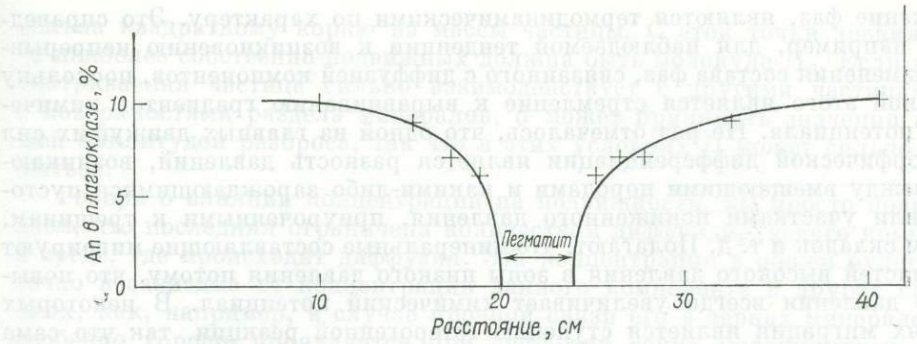


РИС. 8.16. Изменение состава плагиоклаза на контакте с пегматитом [434].

от стенок к ядру пегматитовых тел. На рис. 8.16 показаны изменения состава плагиоклаза боковых пород близ контакта с некоторыми пегматитами. Этот тип зональности часто сопровождается также скоплениями темноцветных минералов в боковых породах у контакта с жилой (зальбанды).

Наблюдающиеся в пределах жилы колебания состава фазы обычно связаны с какой-либо выраженной зональностью структуры или количественного соотношения фаз. Рамберг [645], однако, обнаружил, что в развитых среди гнейсов западной Гренландии мелких жилках и сегрегациях листочки биотита почти или совсем не обнаруживают колебаний состава, хотя иногда они располагаются поперек всей жилки.

Во многих случаях между минералами жилы и боковых пород наблюдаются определенные реакционные соотношения. Рамберг, например, заметил, что хлорит, кальцит и кварц некоторых жилок в каледонских породах Норвегии могут быть связаны с эпидотом и актинолитом вмещающих пород:

$$\underset{\text{эпидот}}{2Ca_2Al_3Si_3O_{12}(OH)} + \underset{\text{актинолит}}{3Ca_2(Mg,\ Fe)_5Si_8O_{22}(OH)_2} + \underset{\text{флюид}}{10CO_2} + \underset{\text{флюид}}{8H_2O} \rightleftharpoons$$

$$\rightleftharpoons \underset{\text{хлорит}}{3(Mg,\ Fe)_5Al_2Si_3O_{10}(OH)_8} + \underset{\text{кальцит}}{10CaCO_3} + \underset{\text{кварц}}{21SiO_2}. \quad (8.e)$$

Интересно теперь обратиться к роли термодинамических факторов в этих вариациях составов.

Термодинамические факторы пространственной неоднородности состава. Мы уже видели ранее, что по крайней мере в некоторых случаях поликристаллические агрегаты, такие, как сферолиты, обладают более низкой свободной энергией, чем одиночные кристаллы. В связи с этим возникает вопрос: а могут ли вообще многофазные системы метаморфических пород находиться в состоянии внутреннего термодинамического равновесия? Для земной обстановки ответ прост: полифазовые системы не могут быть в равновесии, если они не удовлетворяют условию гравитационного поля, в соответствии с которым плотность должна возрастать сверху вниз (см. гл. 1). Это означает, что в такой системе отдельные фазы должны разделиться на крупные слои, сложенные фазами одинаковой плотности. Очевидно, что выполнение этого условия привело бы к образованию нескольких однофазных слоев. Однако такой тип расслоения по плотности неизвестен в метаморфических породах даже в масштабе слагающих их минеральных зерен. Отсюда следует, что, несмотря на общую картину фазовой совместимости и закономерного распределения элементов, детали пространственного распределения фаз должны определяться иными факторами помимо равновесия. Все же, несмотря на такое подавление механического равновесия, движущие силы, определяющие общее рас-

положение фаз, являются термодинамическими по характеру. Это справедливо, например, для наблюдаемой тенденции к возникновению непрерывного изменения состава фаз, связанного с диффузией компонентов, поскольку причиной этого является стремление к выравниванию градиентов химического потенциала. Не раз отмечалось, что одной из главных движущих сил метаморфической дифференциации является разность давлений, возникающая между вмещающими породами и какими-либо зарождающимися пустотами или участками пониженного давления, приуроченными к трещинам, замкам складок и т. д. Полагают, что минеральные составляющие мигрируют из областей высокого давления в зоны низкого давления потому, что повышение давления всегда увеличивает химический потенциал. В некоторых случаях миграция является ступенью гетерогенной реакции, так что сама реакция зависит от миграционной способности некоторых ее продуктов. Примером может служить реакция (8.е), поскольку известно, что объем твердых фаз правой части этой реакции больше, чем левой. По-видимому, если из пород могут выделяться флюиды H_2O и CO_2, то зальбанды жил низкого давления должны слагаться преимущественно хлоритом, кальцитом и кварцем, что и наблюдается.

Можно было бы привести много других примеров действия термодинамических сил в петрогенезисе. Однако доказательство существования градиентов химического потенциала — лишь одна ступень интерпретации, проливающая мало света на гораздо более трудные вопросы кинетики, которые необходимо разрешать для полноты картины.

Роль кинетических факторов в возникновении пространственных неоднородностей состава. Скорость протекания любого гетерогенного химического процесса в породах должна зависеть от следующих факторов:

1. Скорости диффузии.
   Собственные подвижности различных химических веществ.
   Концентрации диффундирующих веществ в фазе с наиболее быстрым протеканием диффузии.
2. Скорости гетерогенных химических реакций, включая образование зародышей, если образуются новые фазы.

Кроме диффузии отдельных частиц важную роль может играть перенос подвижных компонентов гидродинамическим потоком флюида по трещинам и другим полостям, особенно на дальние расстояния. Однако едва ли такой поток определяет скорость процесса в большинстве случаев, поскольку он представляет лишь одно звено в сложной цепи, включающей, вероятно, более медленные химические процессы из перечисленных выше в пунктах 1 и 2.

Под «собственной подвижностью» мы понимаем подвижность, определяемую свойством коэффициента диффузии D_i, который характеризует вещество i в особой обстановке. В простом случае диффузии одного газового изотопа в другой изотоп того же элемента находим, что

$$D = \frac{1}{3}\frac{\bar{v}}{c\sigma}, \tag{8.37}$$

где $\bar{v}$ — средняя скорость частицы, c — общая концентрация обеих изотопных частиц. Значение $\bar{v}$ может быть получено из кинетической формулы газа:

$$\bar{v} = \left(\frac{2{,}55kt}{m}\right)^{1/2}, \tag{8.38}$$

где k — константа Больцмана, m — масса частицы. Если допустить, что многие флюиды ведут себя, по крайней мере качественно, как идеальный газ, мы получаем, что собственная подвижность примерно обратно пропорцио-

нальна квадратному корню из массы частицы. С этой точки зрения одной из наиболее собственно-подвижных должна быть молекула H_2. Если же рассматриваемая частица сильно взаимодействует с другими частицами или с поверхностями раздела минералов, σ может принимать значения с большей амплитудой разброса, так что в этих условиях D может сильно уменьшаться.

Говоря о влиянии концентрации на подвижность, мы просто подразумеваем, что последняя ограничена количеством диффундирующего компонента в среде, где происходит диффузия. Эта концентрация в общем будет достаточно независима от концентрации данного компонента в других соединениях, как, например, в случае прочной связи его в зернах минералов. Это особенно хорошо проявляется при диффузии таких молекулярных компонентов, как H_2O, которая содержит обычный изотоп ^{16}O и гораздо более редкий изотоп ^{18}O. Поскольку химические свойства и массы этих двух изотопов различаются незначительно, их собственные подвижности и коэффициенты диффузии должны быть приблизительно одинаковыми. Поэтому мы можем записать

$$J_{H_2{}^{16}O} = -D\frac{dc_{H_2{}^{16}O}}{dX}, \qquad J_{H_2{}^{18}O} = -D\frac{dc_{H_2{}^{18}O}}{dX}, \tag{8.39}$$

или

$$\frac{J_{H_2{}^{18}O}}{J_{H_2{}^{16}O}} = \frac{dc_{H_2{}^{18}O}}{dc_{H_2{}^{16}O}}.$$

Известно, что в природных системах количественное соотношение изотопов равно приблизительно $c_{H_2{}^{16}O} = 500\, c_{H_2{}^{18}O}$ [124]. Отсюда получаем

$$\frac{J_{H_2{}^{18}O}}{J_{H_2{}^{16}O}} = \frac{1}{500}.$$

Следовательно, скорость обмена этих изотопов при диффузии, как это требуется для метаморфической перекристаллизации, должна контролироваться концентрацией молекулы $H_2{}^{18}O$, присутствующей в самых малых количествах. Это просто еще один пример того, как наиболее медленная ступень определяет общую скорость последовательного ступенчатого кинетического процесса.

Со строгих теоретических позиций факторы собственной подвижности и концентрации трудно разделить, поскольку и те, и другие зависят от взаимодействия между частицами. Так, можно сказать, что молекула O_2 имеет низкую подвижность потому, что ее концентрация почти всегда исчезающе мала. Однако это свойство непосредственно зависит от тенденции O_2 быстро взаимодействовать с окружающей средой. Особенно быстро она реагирует с H_2, образуя устойчивые и потому многочисленные молекулы H_2O.

Петрологически интересной иллюстрацией того, как реакция с другим компонентом может повысить подвижность какого-либо элемента, является система $Mg - Si - O_2 - H_2$. В безводных условиях энстатит и кварц могут разлагаться по следующим реакциям:

$$\underset{\text{энстатит}}{MgSiO_3} \rightleftharpoons \underset{\text{газ}}{Mg} + \underset{\text{газ}}{SiO_2} + \underset{\text{газ}}{{}^1/_2O_2}, \tag{8.f}$$

$$\underset{\text{кварц}}{SiO_2} \rightleftharpoons \underset{\text{газ}}{SiO_2} \tag{8.g}$$

имеющим константы равновесия

$$K_{(f)} = P_{Mg} P_{SiO_2} P_{O_2}^{1/2} = 10^{-58,6} \text{ атм}, \quad (8.40)$$

$$K_{(g)} = P_{SiO_2} = 10^{-24,6} \text{ атм}. \quad (8.41)$$

Если мы примем величину $P_{O_2} = 10^{-18}$ атм в качестве типичной для регионально метаморфизованных пород, то найдем, что $P_{Mg} = 10^{-25}$ атм. Почти таким же образом мы можем рассчитать равновесие летучести таких молекулярных веществ, как SiO_2, MgO и т. д., и показать, что фактически все они будут присутствовать лишь в исчезающе малых концентрациях. Общая концентрация магнезии и кремнезема в паровой фазе может, однако, сильно возрасти в присутствии воды, особенно если последняя находится в виде флюида высокой плотности, как показали эксперименты Мори и Хессельгессера [539]. Вассербург [820] объясняет это повышение реакцией

$$\underset{\text{кварц}}{SiO_2} + 2\underset{\text{флюид}}{H_2O} \rightleftharpoons \underset{\text{флюид}}{Si(OH)_4}. \quad (8.h)$$

По стехиометрическим коэффициентам этой реакции видно, что при повышении давления она смещается вправо. При 870 °K и давлении водяного пара 1000 бар парциальное давление SiO_2 во флюидной фазе составляет 0,88 бар. Таким образом, при высоком давлении вода повысила концентрацию испаренного кремнезема на много порядков по сравнению с простым испарением согласно реакциям (8.f) и (8.g).

Мори и Хессельгессер изучали также растворимости минерала энстатита и измерили одновременно концентрации MgO и SiO_2 в газовой фазе, составившие $3{,}26 \cdot 10^{-2}$ и $1{,}68 \cdot 10^{-1}$ бар соответственно при $T = 873°$ K и $P_{H_2O} = 1000$ бар. Ясно, таким образом, что по крайней мере при таких условиях энстатит растворяется инконгруэнтно и что в раствор переходит больше SiO_2, чем MgO. Позже было выяснено [555], что в экспериментах Мори и Хессельгессера скорее имела место реакция

$$\underset{\text{энстатит}}{2MgSiO_3} + \underset{\text{флюид}}{2H_2O} \rightleftharpoons \underset{\text{форстерит}}{Mg_2SiO_4} + \underset{\text{флюид}}{Si(OH)_4}. \quad (8.i)$$

В соответствии с этим представляется вероятным, что в их опытах происходило образование метастабильного Mg_2SiO_4, хотя авторы об этом не упоминали.

Подобного рода соотношения растворимостей, определенные экспериментально и интерпретированные в соответствии с моделями растворов, представляют собой необходимую основу для исследования транспортных свойств различных элементов при метаморфизме. Они являются решающими для понимания происхождения крупных метасоматических комплексов (гл. 14).

Двойственный характер процессов диффузии при метаморфизме проявляется в необходимости их эффективного протекания как в пределах отдельных кристаллов, так и между пространственно-разобщенными кристаллами [555 — 557]. Только что обсуждавшиеся процессы испарения не только поставляют материал для диффузии между зернами, но также тесно связаны с диффузией сквозь кристаллическую решетку, поскольку эти реакции почти неизбежно происходят при перекристаллизации, т.е. в том случае, когда решетка наиболее подвижна. Общепризнано, однако, что массоперенос большого масштаба путем диффузии сквозь кристаллические решетки невозможен. Эксперименты и теоретические исследования показывают, что коэффициенты диффузии для переноса вдоль поверхностей раздела и через межгранулярный флюид должны быть на много порядков больше, чем соответствующие коэффициенты диффузии сквозь кристаллическую решетку [250]. Примером диффузии сквозь кристаллическую решетку служат продукты

распада твердых растворов пироксенов и полевых шпатов, образующие пертитовые структуры. В каждом случае проявления такой несмесимости связаны с низкими энергиями активации. Если же энергии активации оказываются более высокими, как в плагиоклазовых перистеритах, то наблюдается несмесимость очень мелкого масштаба. Наоборот, в большинстве случаев метаморфической перекристаллизации даже такие высокие энергии активации, каких требует обмен $(NaSi)^{5+}$ и $(CaAl)^{5+}$, преодолеваются дифференциальными стрессами, которые настолько снижают энергетические барьеры, что возбуждается не только диффузия сквозь кристаллические решетки, но даже гетерогенные химические реакции. Эксперименты с такими соединениями, как Al_2O_3 [128], дают основание полагать, что в процессах диффузионной деформации, к которым применимы уравнения (3.50) и (3.51), контролирующей скорость ступенью является диффузия ионов кислорода, поскольку это вещество имеет гораздо более высокую энергию активации диффузии, чем такие металлические катионы, как Al^{3+}. Следовательно, если происходит перекристаллизационное течение, при котором преодолевается энергетический порог для диффузии кислорода, то одновременно возбуждается диффузия веществ с более низкой энергией активации, таких, как Ca^{2+}, Na^{+}, Al^{3+} и Si^{4+}, так что гомогенизация состава, невозможная в статических условиях, достигается под воздействием стресса [555].

Кроме гомогенизации зональных или потенциально зональных минералов при стрессе, необходимо рассмотреть механизмы образования этих зон, в первую очередь — чисто метаморфическую кристаллизацию. Вероятно, наиболее старое объяснение зональности состава в кристаллах метаморфических минералов состоит в том, что она возникает вследствие прогрессивно сменяющихся ступеней метаморфизма, регистрируемых в виде последовательных зон. Это объяснение, однако, едва ли проливает свет на механизм образования зональности и в большинстве случаев, вероятно, неверно. Наиболее удовлетворительное объяснение зональности обычного типа в зернах метаморфических минералов, показанной на рис. 8.17, было дано Холлистером [355] и Атертоном [23], предположившими, что она представляет собой проявление фракционирования рэлеевского типа. При этом последнем процессе некоторое весовое количество вещества породы W_R в ассоциации с гранатом, содержащее весовое количество W_R^E рассматриваемого элемента, реагирует с образованием весовой фракции M_{Gar}^E этого элемента в наружной оболочке граната, так что

$$M_{Gar}^E = \frac{dW_R^E}{dW_R}. \tag{8.42}$$

Строго говоря, это уравнение утверждает, что весовое приращение породы dW_R реагирует, обеспечивая приращение dW_R^E элемента в гранате. Поскольку мы принимаем, что фракционирование является идеальным, количество элемента, добавленное к гранату, эффективно удаляется из системы (породы). Если считать D коэффициентом либо равновесного, либо стационарного распределения, можно принять, что выдерживается следующее простое соотношение распределения:

$$D = \frac{M_{Gar}^E}{W_R^E/W_R}. \tag{8.43}$$

Если теперь сложить и проинтегрировать уравнения (8.42) и (8.43), получим

$$\frac{M_R}{M_R^0} = \left(\frac{W_R}{W_R^0}\right)^{D-1}, \tag{8.44}$$

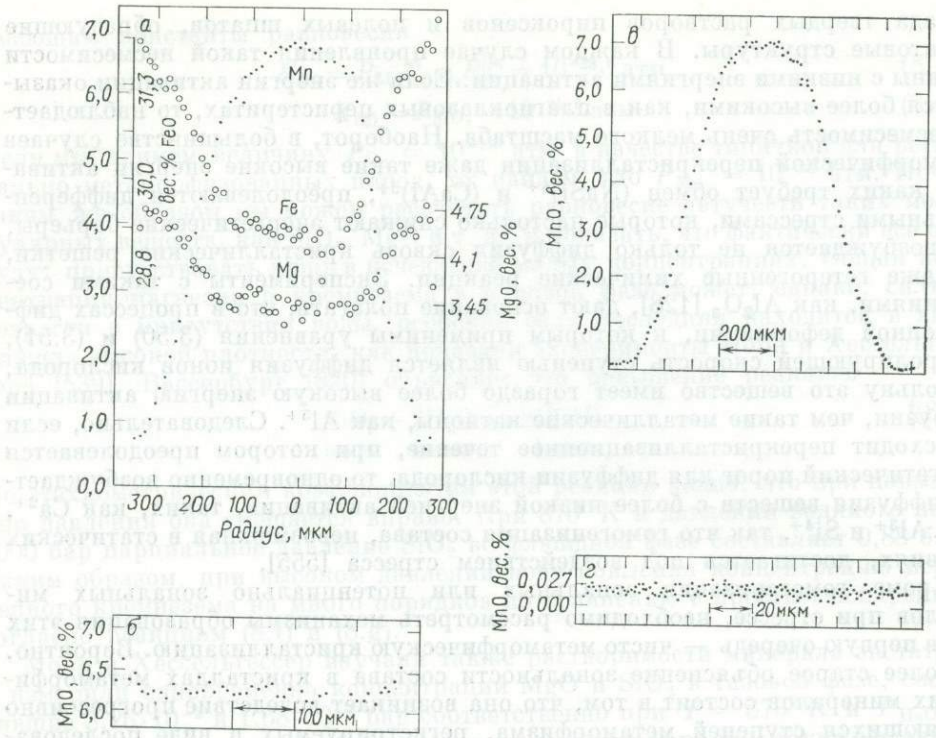


РИС. 8.17.

а — содержания Mn, Fe и Mg поперек зерна обычного граната; *б* — пример содержания Mn по профилю зерна почти гомогенного граната; *в* — пример содержания Mn по профилю зерна с почти нулевым содержанием по краю; *г* — содержание Mn по профилю зерна биотита поперек спайности из той же породы, что и гранат образца *а* [355].

где $M_R = W_R^E/W_R$ — весовая доля элемента в породе, исключая гранат. Верхний индекс 0 означает условия, существовавшие до появления граната. Если принять во внимание, что $W_R = W_R^0 - W_{Gar}$, где W_{Gar} — общий вес кристаллизовавшегося граната, уравнение (8.44) можно записать в виде

$$M_{Gar}^E = DM_R^0 \left(1 - \frac{W_{Gar}}{W_R^0}\right)^{D-1}. \qquad (8.45)$$

Это уравнение определяет весовую долю данного элемента на кромке граната в терминах M_R^0 — весовой доли элемента в породе и W_{Gar} —общего веса выкристаллизовавшегося граната. Холлистеру удалось хорошо согласовать уравнение (8.45) с данными по распределению марганца (рис. 8.17). Однако он не проанализировал затем гетерогенных реакций, посредством которых могла быть получена такая форма фракционирования. Это можно сделать следующим образом.

Согласно Холлистеру [355], образец породы, представленной на рис. 8.17, состоит из биотита, хлорита, ставролита, ильменита, графита, кварца и плагиоклаза. Биотит и хлорит — главные источники марганца в гранате. Поскольку эти минералы были наиболее обильными железомагнезиальными силикатами, они предположительно были также основными источниками Fe^{2+} и Mg в гранате. Рассматривая возможные происходящие при этом реакции, мы придем к следующему:

$$\underset{\text{биотит}}{K(Fe, Mg, Mn)_3(Si_3Al)O_{10}(OH)_2} +$$

$$+\underset{\text{ставролит}}{\frac{6}{23}(Fe, Mg, Mn)_2 Al_9Si_4O_{23}(OH)} + \underset{\text{кварц}}{\frac{57}{23}SiO_2} \rightleftharpoons$$

$$\underset{\text{гранат}}{\frac{27}{23}(F, Mg, Mn)_3 Al_2Si_3O_{12}} + \underset{\text{калишпат}}{KAlSi_3O_8} + \underset{\text{вода}}{\frac{26}{23}H_2O}, \quad (8.j)$$

$$\underset{\text{хлорит}}{(Mg, Fe, Mn)_9 Al_3 (Al_3Si_5) O_{20} (OH)_{16}} + \underset{\text{кварц}}{4SiO_2} \rightleftharpoons$$

$$\underset{\text{гранат}}{3(Fe, Mg, Mn)_3 Al_2Si_3O_{12}} + \underset{\text{флюид}}{8H_2O}. \quad (8.k)$$

Эти реакции в действительности представляют три независимых набора реакций, по одному набору для Fe, Mg и Mn. Если взять только марганец, можно записать следующие коэффициенты распределения, соответствующие реакциям (8.j) и (8.k):

$$D^{Mn}_{(j)} = \frac{(X^{Gar}_{Mn})^{81/23}}{(X^{Bi}_{Mn})^3 (X^{St}_{Mn})^{12/23}}, \quad (8.46)$$

$$D^{Mn}_{(k)} = \frac{(X^{Gar}_{Mn})^9}{(X^{Chl}_{Mn})^9}. \quad (8.47)$$

Заметим, что если $X^{Bi}_{Mn} \approx X^{St}_{Mn}$, то оба выражения становятся близкими по форме к уравнению (8.43). Но реакция (8.j) и уравнение (8.46) содержат также калиевый полевой шпат как продукт разложения биотита, так что если заметное количество граната образовалось из местного биотита, порода должна содержать либо калишпат, либо плагиоклаз с эквивалентным количеством калишпата в виде твердого раствора. Единственная альтернатива для $KAlSi_3O_8$ — это вынос и отложение вне системы.

Зональность граната из района Йеллоунайф уже обсуждалась ранее. Крец полагал, что гранаты выросли главным образом за счет хлоритов по реакции

1 хлорит (глиноземистый) + 4 кварц = 3 гранат + $8H_2O$.

Крец обсудил несколько возможных вариантов диффузионных взаимоотношений между гранатом и хлоритом. В общем интерпретация Холлистера и Атертона, по-видимому, верна. Крец, однако, нашел, что уравнение (8.45) имеет слишком много ограничений. В частности, коэффициент D не обязательно является константой. Эдмундс и Атертон [165] высказали предположение, что необычное увеличение содержания Mn во внешней оболочке гранатов (см. рис. 8.12) может быть вызвано увеличением D в результате снижения скорости роста. Крец полагает, что такая концентрация Mn достаточно хорошо может объясняться ограничением диффузии в хлорит в процессе реакции.

Примеры изменения состава при росте, подобные обсуждавшимся, указывают на зависимость не только от кинетики переноса и роста кристаллов, но весьма основательно также от термодинамических свойств поставляющих материал реакций, таких, как реакции (8.f) и (8.g). Степень завершенности таких реакций на любой стадии роста граната будет контролироваться наличием элементов Fe, Mg и Mn и зависеть также от температуры и давления, т.е. от степени метаморфизма. Как хорошо известно, реакции с участием летучих компонентов частично зависят от проницаемости пород. Еще один пример: ясно, что наличие железа для образования граната будет зависеть также от таких реакций, как

$$\underset{\text{магнетит}}{Fe_3O_4} + \underset{\text{Al-силикат}}{Al_2SiO_5} + \underset{\text{кварц}}{2SiO_2} + \underset{\text{флюид}}{H_2} \rightleftharpoons \underset{\text{гранат}}{Fe_3Al_2Si_3O_{12}} + \underset{\text{флюид}}{H_2O}, \quad (8.l)$$

которые требуют рассмотрения относительных подвижностей H_2 и H_2O.

Заключение

Очевидно, что многие аспекты метаморфической кристаллизации тесно взаимосвязаны. Первое требование к росту кристаллов в данной конкретной точке — сохранение наиболее низкого уровня свободной энергии, достижимого как по отношению к реагирующим кристаллам и флюидам, из которых они выделяются, так и по отношению к другим участкам, где может происходить образование зародышей и рост. Во-вторых, необходима достаточная подвижность компонентов реакции для достижения ими места роста, и наконец, поставляющие материал реакции, образование зародышей и рост должны происходить достаточно быстро, чтобы завершиться в имеющееся в их распоряжении время. Эти кинетические факторы определяют «достижимое» термодинамическое состояние. Для того чтобы реагенты и продукты реакций приблизились к состоянию локального равновесия, необходимо, чтобы каждая часть любого кристалла, включая и внутренние, находилась в диффузионном равновесии со всеми другими кристаллами локального объема. По-видимому, наиболее эффективным фактором возбуждения этих связей является перекристаллизация, происходящая при дифференциальном стрессе. Если стрессы недостаточно эффективны для таких устойчивых кристаллов, как, например, гранат, то процессы обмена между внутренними частями кристалла, с одной стороны, и его наружными зонами и окружающими минералами — с другой, приостанавливаются, вследствие чего остается характерная зональная отметка роста. Точное пространственное распределение кристаллов в метаморфических породах — результат действия кинетических факторов, подобных тем, которые способствуют образованию зародышей в определенных точках. В целом эти кинетические факторы доминируют и затушевывают движущие силы гравитационного потенциала. Те же кинетические факторы сильно видоизменяют влияние равновесных форм кристаллов, определяемых межповерхностными свободными энергиями. В частности, динамические процессы течения (перекристаллизация скольжения и т. д.) в породах, подвергающихся стрессу, вызывают всеобщую линейную кристаллографическую ориентировку кристаллов, что благоприятствует самому процессу течения.

9. МЕТАМОРФИЧЕСКИЕ МИНЕРАЛЫ

Экспериментальная оценка стабильности минералов

Хотя многие метаморфические минералы стабильны в разнообразных условиях температур и давлений, существует немало минералов, устойчивых лишь в пределах узких интервалов P и T. Такие *индекс-минералы* дают ценную петрогенетическую информацию. Во многих классических исследованиях индекс-минералы играют важную роль при разграничении метаморфических зон. Однако сравнительно немногие минералы являются чисто безводными фазами. Стабильность большинства метаморфических минералов, таким образом, зависит не только от P и T, но также от давления флюида и валового химического состава. В этой главе мы рассмотрим соотношения стабильности многих метаморфических минералов в зависимости от P, T и валового состава.

В течение последних 20 лет экспериментальные исследования метаморфических реакций развивались быстрыми темпами. Эти исследования углубили наше понимание стабильности различных минералов и привели к пересмотру границ метаморфизма и анатексиса по температуре и давлению. Подавляющее большинство экспериментальных данных, однако, относится к реакциям с участием лишь твердых и флюидных фаз, но не растворов. Во второй части этой главы мы проанализируем теоретически, как растворы влияют на реакции.

Исчерпывающий обзор экспериментальных работ не входит в нашу задачу, и соотношения стабильности таких минеральных систем, как карбонатная и окисная, не будут обсуждаться в деталях. В табл. 9.1 приведены химические формулы и обозначения некоторых метаморфических минералов.

Ломонтит, вайракит, лавсонит и связанные с ними минералы. Водные силикаты Ca и Al, образующиеся при низких температурах, изучались Лиу [471]. Эти минералы —

ломонтит ($CaAl_2Si_4O_{12}\cdot 4H_2O$),

вайракит ($CaAl_2Si_4O_{12}\cdot 2H_2O$) и

лавсонит ($CaAl_2Si_2O_7(OH)_2\cdot H_2O$)

связаны следующими реакциями:

$$\text{ломонтит} = \text{вайракит} + 2H_2O, \tag{9.a}$$

$$\text{ломонтит} = \text{лавсонит} + 2\ \text{кварц} + 2H_2O, \tag{9.b}$$

$$\text{лавсонит} + 2\ \text{кварц} = \text{вайракит}. \tag{9.c}$$

Условия равновесия этих реакций следующие:

(9.a)	(9.в)	(9.с)
230 °С при 0,5 кбар	210 °С при 3 кбар	305 °С при 3,4 кбар
255±5 °С при 1 кбар	275 °С при 3,2 кбар	390 °С при 4,4 кбар
282±5 °С при 2 кбар		
297±5 °С при 3 кбар		
325±5 °С при 6 кбар		

Таблица 9.1

Символы минералов и их химические формулы

Anth	Антофиллит	$Mg_7Si_8O_{22}(OH)_2$
Ab	Альбит	$NaAlSi_3O_8$
Acm	Акмит	$NaFeSi_2O_6$
Act	Актинолит	$Ca_2(Mg, Fe)_5Si_8O_{22}(OH)_2$
Al-Sil	Al-силикат	Al_2SiO_5
Alm	Альмандин	$Fe_3Al_2Si_3O_{12}$
An	Анортит	$CaAl_2Si_2O_8$
And	Андалузит	Al_2SiO_5
Ann	Аннит	$KFe_3AlSi_3O_{10}(OH)_2$
Anlc	Анальцим	$NaAlSi_2O_6 \cdot H_2O$
Bi	Биотит	Переменный состав
Br	Брусит	$Mg(OH)_2$
Calc	Кальцит	$CaCO_3$
Chd	Хлоритоид	$(Fe, Mg)Al_2SiO_5(OH)_2$
Chl	Хлорит	Переменный состав
Cor	Корунд	Al_2O_3
Cord	Кордиерит	$(Fe, Mg)_2Al_3(Si_5Al)O_{18} \cdot 1/2H_2O$
Cum	Куммингтонит	$(Fe, Mg)_7Si_8O_{22}(OH)_2$
Cz	Клиноцоизит	$Ca_2Al_3Si_3O_{12}(OH)$
Di	Диопсид	$CaMgSi_2O_6$
Dol	Доломит	$(Ca, Mg)CO_3$
En	Энстатит	$MgSiO_3$
Ep	Эпидот	$Ca_2(Al, Fe)_3Si_3O_{12}(OH)$
Fa	Фаялит	Fe_2SiO_4
Fer	Феррит	$(Fe, Mg)Fe_2O_4$
Fos	Форстерит	Mg_2SiO_4
Fs	Ферросилит	$FeSiO_3$
Fss	Полевой шпат	Переменный состав
G	Графит	C
Gar	Гранат	Переменный состав
Ge	Геленит	$Ca_2Al_2SiO_7$
Gr	Гроссуляр	$Ca_3Al_2Si_3O_{12}$
Gl	Глаукофан	$Na_2(Mg, Fe)_3Al_2Si_8O_{22}(OH)_2$
Hb	Роговая обманка	Переменный состав
Hd	Геденбергит	$CaFeSi_2O_6$
Hem	Гематит	Fe_2O_3
Her	Герцинит	$FeAl_2O_4$
Heu	Гейландит	Переменный состав
Hy	Гиперстен	$(Mg, Fe)SiO_3$
Il	Ильменит	$FeTiO_3$
Jd	Жадеит	$NaAlSi_2O_6$
Kaol	Каолинит	$Al_2Si_2O_5(OH)_4$
K-fs	Калишпат	$KAlSi_3O_8$
Ky	Кианит	Al_2SiO_5
Lm	Ломонтит	$CaAl_2Si_4O_{12} \cdot 4H_2O$
Lw	Лавсонит	$CaAl_2Si_2O_7(OH)_2 \cdot H_2O$
Mag	Магнезит	$MgCO_3$
Me	Мелилит	$Ca_2Al_2SiO_7$
Ms	Мусковит	$KAl_3Si_3O_{10}(OH)_2$
Mt	Магнетит	Fe_3O_4
Ne	Нефелин	$NaAlSiO_4$

Продолжение табл. 9.1

Ol	Оливин	$(Mg, Fe)_2SiO_4$
Omp	Омфацит	Jd + Di + Hd + Acm + молекула Чермака
Or	Ортоклаз	$KAlSi_3O_8$
Per	Периклаз	MgO
Pg	Парагонит	$NaAl_3Si_3O_{10}(OH)_2$
Phl	Флогопит	$KMg_3AlSi_3O_{10}(OH)_2$
Plag	Плагиоклаз	$NaAlSi_3O_8 - CaAl_2Si_2O_8$
Pr	Пренит	$Ca_2Al_2Si_3O_{10}(OH)_2$
Pu	Пумпеллиит	$Ca_2Al_3(SiO_4)(Si_2O_7)(OH)_3$
Px	Пироксен	Переменный состав
Pyp	Пирофиллит	$Al_2Si_4O_{10}(OH)_2$
Pyr	Пироп	$Mg_3Al_2Si_3O_{12}$
Q	Кварц	SiO_2
S	Серпентин	$Mg_3Si_2O_5(OH)_4$
San	Санидин	$KAlSi_3O_8$
Sap	Сапфирин	$Mg_2Al_4SiO_{10}$
Sd	Сидерит	$(Fe, Mn)CO_3$
Sill	Силлиманит	Al_2SiO_5
Sp	Шпинель	$(Mg, Fe)(Al, Cr)_2O_4$
Sph	Сфен	$CoTiOSiO_4$
Sps	Спессартин	$Mn_3Al_2Si_3O_{12}$
St	Ставролит	$(Fe, Mg)Al_{18}Si_8O_{44}(OH)_4$
Stilp	Стильпномелан	Переменный состав
Tc	Тальк	$Mg_3Si_4O_{10}(OH_2)$
Tr	Тремолит	$Ca_2Mg_5Si_8O_{22}(OH)_2$
V	Пар	Переменный состав
Wr	Вайракит	$CaAl_2Si_4O_{12} \cdot 2H_2O$
Wo	Волластонит	$CaSiO_3$
Z	Цоизит	$Ca_2Al_3Si_3O_{12}(OH)$

К этим данным можно добавить результаты Ньютона и Кеннеди [583], приведенные на рис. 9.1. Граница между вайракитом и кварц-анортитовой ассоциацией [469] представляет собой, вероятно, верхний температурный предел для цеолитов при условии равенства $P_{общ}$ и $P_{флюида}$. Если $P_{флюида}$ меньше общего давления, кривые дегидратации сместятся в направлении

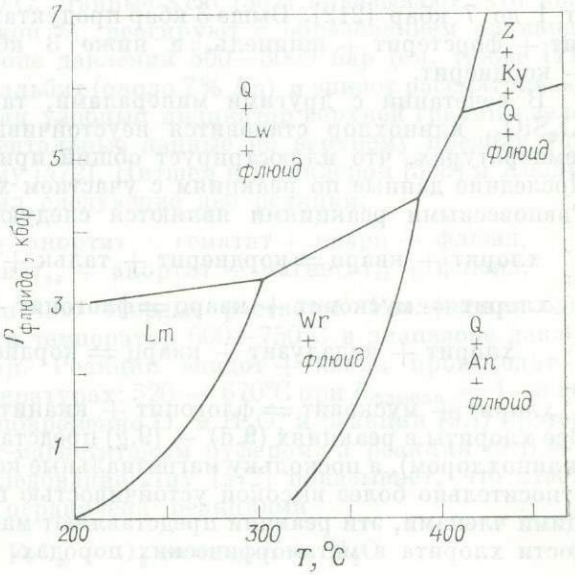


РИС. 9.1. Минералы в системе $CaAl_2Si_2O_8 - SiO_2 - H_2O$ [471].

Фазовые границы в правой части диаграммы выше 4 кбар даны по Ньютону и Кеннеди [583].

более низких температур. Подобным же образом будет влиять увеличение давления CO_2 [7].

Стильпномелан. Структурные и химические данные Эгглтона [168] показывают, что состав стильпномелана может быть выражен формулой $(Ca, Na, K)_4$ $(Ti_{0,1}Al_{2,3}Fe_{35,5}Mn_{0,8}Mg_{9,3})$ $(Si_{63}Al_9)$ $(O, OH)_{216} \cdot nH_2O$. Стильпномеланы, содержащие большое количество Fe^{3+}, названы Хаттоном [368] ферристильпномеланами. Зен [867] полагает, что образование их может быть связано с окислением Fe^{2+} после возникновения минерала. Эгглтон [168] однако, считает, что со структурной точки зрения как ферро-, так и ферристильпномелан отражают соответствующую окислительную обстановку их формирования.

По синтезу и стабильности этого минерала экспериментальные данные отсутствуют. Он описан в породах наиболее низких ступеней метаморфизма, например в сланцах западного Отаго, Новая Зеландия [368, 78], или в низкотемпературных глаукофановых сланцах высокого давления в центральной Японии [534]. Верхний предел устойчивости стильпномелана по температуре, возможно, лежит в области температур, при которых уже появляется биотит. Вообще стильпномелан и биотит не встречаются в одной и той же породе, хотя Браун [78] описал устойчивую ассоциацию этих минералов в сланцевом поясе Отаго. Со стильпномеланом часто ассоциируется также актинолит [795].

Хлорит. Хлориты образуют группу минералов, характеризующихся в основном замещениями Al^{3+} и Mg^{2+} на Fe^{2+}, Fe^{3+} и Si^{4+}. Хлориты пелитовых сланцев могут быть описаны конечными членами

$$Mg_{4,8}Al_{1,2}\ (Si_{2,8}Al_{1,2}O_{10})\ (OH)_8 - Fe_{4,8}Al_{1,2}\ (Si_{2,8}Al_{1,2}O_{10})\ (OH)_8$$

с возможными вариациями в содержании Al и Fe^{3+}.

Экспериментальные исследования по стабильности хлорита касаются главным образом клинохлора

$$(Mg_5Al)\ (Si_3AlO_{10})\ (OH)_8.$$

Клинохлор стабилен вплоть до температур 670—820°С в диапазоне P_{H_2O} от 1 до 7 кбар [212]. Выше 3 кбар продуктами разложения являются энстатит + форстерит + шпинель, а ниже 3 кбар — форстерит + шпинель + + кордиерит.

В сочетании с другими минералами, такими, как кварц, мусковит и Al_2SiO_5, клинохлор становится неустойчивым при гораздо более низких температурах, что иллюстрирует общий принцип стабильности минералов. Последние данные по реакциям с участием хлорита приведены на рис. 9.2. Равновесными реакциями являются следующие:

$$\text{хлорит} + \text{кварц} \rightleftharpoons \text{кордиерит} + \text{тальк} + H_2O, \qquad (9.d)\ [212]$$

$$\text{хлорит} + \text{мусковит} + \text{кварц} \rightleftharpoons \text{флогопит} + \text{кордиерит} + H_2O, \qquad (9.e)\ [717]$$

$$\text{хлорит} + \text{андалузит} + \text{кварц} \rightleftharpoons \text{кордиерит} + H_2O, \qquad (9.f)\ [716]$$

$$\text{хлорит} + \text{мусковит} \rightleftharpoons \text{флогопит} + \text{кианит} + \text{кварц} + H_2O. \qquad (9.g)\ [46]$$

Все хлориты в реакциях (9.d) — (9.g) представлены магнезиальным хлоритом (клинохлором), а поскольку магнезиальные конечные члены характеризуются относительно более высокой устойчивостью по сравнению с железосодержащими членами, эти реакции представляют максимальные P и T для стабильности хлорита в метаморфических породах. Так как хлориты большинства

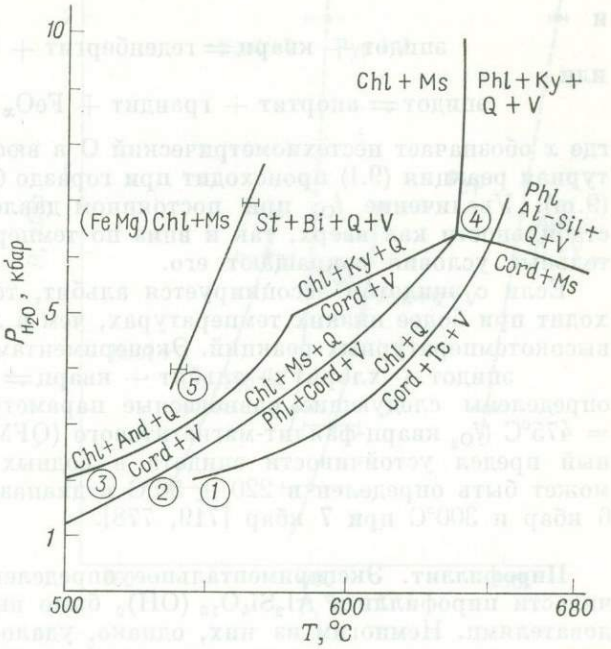


РИС. 9.2. Экспериментальные данные по реакциям с участием хлорита.
1 — по [212]; *2* — по [717]; *3* — по [716]; *4* — по [46]; *5* — по [357].

пелитовых пород богаты Fe^{2+} и Al^{3+}, T и P исчезновения хлорита при прогрессивном метаморфизме будут значительно ниже, чем, например, интервал 580—620°C при 4 кбар. Это вполне наглядно следует из результатов экспериментов Хошека [357] по реакции

Fe-Mg-хлорит + мусковит $\rightleftharpoons$ ставролит + биотит + кварц + флюид. (9.h)

Условия равновесия — 565 + 15°C при 7 кбар и 540 + 15°C при 4 кбар. Результаты выполненного Терноком синтеза железо-глиноземистого хлорита (дафнита) подтверждают максимальный диапазон 565 — 595°C при 2 кбар давления водяного пара как верхний предел устойчивости этого минерала. Следовательно, Fe-Al-хлорит, ассоциирующийся с кварцем и мусковитом, вероятно, исчезнет ниже 500°C. Данные Хсю [362] показывают, что кварц, Fe-хлорит и флюид при низкой f_{O_2} реагируют с образованием альмандина между 500 и 550°C в диапазоне давлений 500—3000 бар (см. также [114]).

Эпидот. Сосуществующие альбит (около 7% An) и эпидот рассматриваются большинством петрологов как удобный индикатор верхней границы зеленосланцевой фации. Экспериментальные данные по верхнему пределу устойчивости эпидота получены Лиу [472], Нитшем и Винклером [588] и Холдуэем [351, 353]. Лиу [472] обсудил следующие две реакции:

эпидот $\rightleftharpoons$ грандит$_{ss}$ + анортит + гематит + кварц + флюид, (9.i)

эпидот + кварц $\rightleftharpoons$ гранат$_{ss}$ + анортит + магнетит$_{ss}$ + флюид, (9.j)

где нижний индекс *ss* обозначает твердые растворы. Разложение одного эпидота происходит в области температур 600—750°C в диапазоне давлений водного флюида 1 — 5 кбар. Реакция эпидот + кварц происходит при несколько более низких температурах: 520 — 670°C при $P_{\text{флюида}} = 1$—5 кбар. Флюидная фаза содержит одновременно O_2 и H_2O, и реакция (9.i) протекает при f_{O_2}, создаваемой гематит-магнетитовым буфером, а реакция (9.j) — буфером Ni—NiO (NNO). Исследование Лиу [472] показывает, что стабильность эпидота может быть ограничена реакциями

пренит + FeO_x + O_2 $\rightleftharpoons$ эпидот + H_2O (9.k)

и

$$\text{эпидот} + \text{кварц} \rightleftharpoons \text{геденбергит} + \text{анортит} + \text{флюид} \qquad (9.1)$$

или

$$\text{эпидот} \rightleftharpoons \text{анортит} + \text{грандит} + FeO_x + \text{кварц} + \text{флюид}, \qquad (9.m)$$

где x обозначает нестехиометрический O в вюстите. Вторая высокотемпературная реакция (9.1) происходит при гораздо более низкой f_{O_2}, чем реакция (9.m). Увеличение f_{O_2} при постоянном давлении флюида расширяет поле стабильности как вверх, так и вниз по температуре, тогда как восстановительные условия сокращают его.

Если с эпидотом ассоциируется альбит, то разложение эпидота происходит при более низких температурах, чем в любой из вышеперечисленных высокотемпературных реакций. Экспериментами Лиу и др. [483] с реакцией

$$\text{эпидот} + \text{хлорит} + \text{альбит} + \text{кварц} \rightleftharpoons \text{олигоклаз} + \text{чермакит} \qquad (9.n)$$

определены следующие равновесные параметры: $P_{\text{флюида}} = 2$ кбар, $T = 475$°C (f_{O_2} кварц-фаялит-магнетитового (QFM) буфера). Низкотемпературный предел устойчивости эпидота в водных и окислительных условиях может быть определен в 220 ± 50°C в диапазоне общего давления от 1 до 6 кбар и 300°C при 7 кбар [719, 778].

Пирофиллит. Экспериментальное определение верхнего предела устойчивости пирофиллита $Al_2Si_4O_{10}(OH)_2$ было выполнено несколькими исследователями. Немногим из них, однако, удалось осуществить двусторонний подход к равновесию

$$\text{пирофиллит} \rightleftharpoons \text{андалузит} + 3 \text{ кварц} + H_2O; \qquad (9.o)$$

при этом были получены следующие параметры:

T, °C	P_{H_2O}, кбар	
400±15	1,0	[328]
410±15	1,8	[401]
430±15	3,9	[401]
490±5	2,0	[14]
525±5	7,0	[14]

Видна заметная разница в результатах Керрика [401] и Альтхауса [14] — около 80°C. Сведенные результаты Керрика и Хемли объясняют переход между кианит- и андалузитсодержащими ассоциациями [116].

За низкотемпературный предел устойчивости пирофиллита может быть принято равновесие следующей реакции:

$$\underset{\text{каолинит}}{Al_2Si_2O_5(OH)_4} + 2SiO_2 \rightleftharpoons \underset{\text{пирофиллит}}{Al_2Si_4O_{10}(OH)_2} + H_2O. \qquad (9.p)$$

Эта реакция была исследована многими авторами, в частности Альтхаусом [14], Вельде и Корнпробстом [801] и Томпсоном [764]. На рис. 9.3 показаны возможные поля устойчивости пирофиллита по экспериментальным данным Альтхауса, Керрика и Томпсона. Эти два поля значительно различаются. Верхний и нижний температурные пределы занимают некое промежуточное положение, и реальное поле устойчивости может простираться от 350 до 450°C при 2 кбар.

Хлоритоид. В отношении стабильности хлоритоида важная информация накоплена Хошеком [357], Гангули и Ньютоном [243] и Гангули [239]. Петрографические исследования показывают, что богатый железом хлоритоид

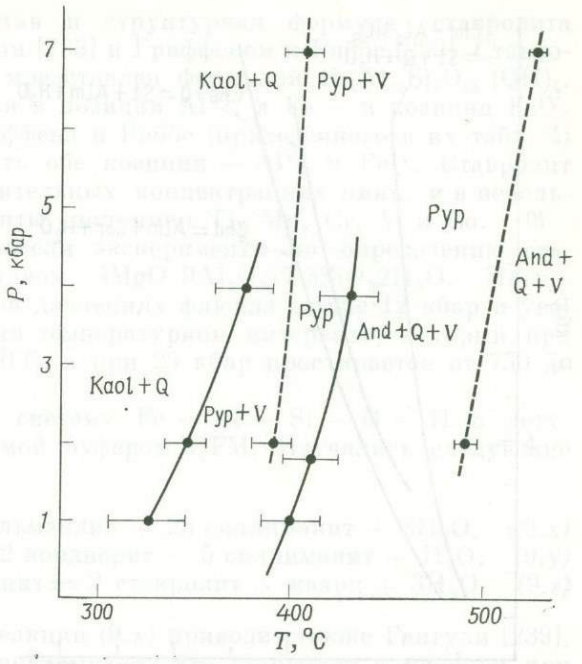


РИС. 9.3. Стабильность пирофиллита.

Показаны результаты двух серий экспериментов. Пунктиром нанесены данные Альтхауса [14], сплошными линиями — Керрика [401] и Томпсона [764].

образуется в регионально метаморфизованных породах в верхах зеленосланцевой фации, возможно, по реакциям

хлорит + Al-силикат (каолинит, пирофиллит) = хлоритоид + кварц + + флюид, (9.q)

$$3\underset{\text{каолинит}}{Al_4Si_4O_{10}(OH)_8} + 6\underset{\text{диаспор}}{Al_2O_3 \cdot H_2O} + 4Fe_3O_4\ (\text{или } 6Fe_2O_3) \rightleftharpoons 12\underset{\text{хлоритоид}}{FeAl_2SiO_5(OH)_2} + 6H_2O + 2O_2\ (\text{или } 3O_2). \quad (9.r)$$

Хлоритоидсодержащие ассоциации из месторождений наждака на о. Самос, Греция [306], наряду с мусковитом, магнетитом, гематитом и рутилом включают диаспор и каолинит. Равновесная температура таких ассоциаций лежит в диапазоне 375—400°С, как следует из данных по дегидратации диаспора [839].

Согласно Хошеку [357], хлоритоид редко сосуществует с альбитом или биотитом. Вероятно, существует незначительная разница в равновесных температурах между реакцией

хлорит + мусковит = хлоритоид + биотит + кварц + флюид (9.s)

и реакцией

хлорит + мусковит = ставролит + биотит + кварц + флюид. (9.t)

Следовательно, эти равновесия могут быть чувствительны к небольшим изменениям P_{H_2O} или P_{O_2}. По Хошеку [357], в центральных Альпах, Австрия, хлоритоид не встречается вместе с альбитом или биотитом. Петрологи заметили также, что с хлоритоидом очень редко встречается глаукофан [357]. Пределы устойчивости этой ассоциации еще не вполне ясны. Согласно теоретическим расчетам Хошека [357], условия равновесия реакции

хлорит + парагонит + кварц = хлоритоид + глаукофан + флюид

могут быть 450°С при 100 кбар и 500°С при 7,5 кбар. Для реакции

хлоритоид + кварц = ставролит + альмандин + флюид

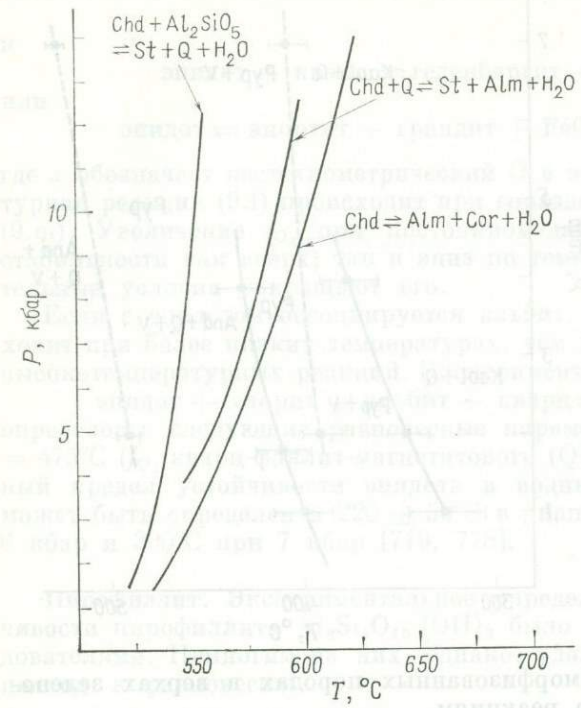


РИС. 9.4. Различные равновесия реакций разложения хлоритоида с буфером NNO [238].

Использованы экспериментальные данные Гангули [238], Хошека [357] и Ричардсона [659]. Печатается с разрешения Оксфордского университета.

Хошек установил температуру ~ 575°C при 5 кбар, что не сильно отличается от экспериментального определения Гангули [238].

Гангули [238] выполнил детальное исследование стабильности хлоритоида и его парагенезисов. Три из этих граничных равновесий разложения хлоритоида представлены на рис. 9.4. Ниже перечислены эти равновесия:

$$3 \text{ хлоритоид} \rightleftharpoons \text{альмандин} + 2 \text{ корунд} + 3H_2O, \quad (9.u)$$

$$23 \text{ хлоритоид} + 8 \text{ кварц} \rightleftharpoons 4 \text{ ставролит} + 5 \text{ альмандин} + 21H_2O, \quad (9.v)$$

$$4 \text{ хлоритоид} + 5 \text{ силлиманит} \rightleftharpoons 2 \text{ ставролит} + \text{кварц} + 3H_2O. \quad (9.w)$$

В отличие от многих других минеральных систем присутствие избыточного кварца незначительно влияет на пределы устойчивости хлоритоида. При летучестях кислорода, вплоть до определяемых буфером NNO, избыточный кремнезем понижает термальный предел устойчивости хлоритоида всего на 15°C. При увеличении f_{O_2} этот эффект исчезает. Изменение f_{O_2} в пределах поля устойчивости магнетита не изменяет существенно верхнего предела устойчивости хлоритоида по температуре. По-видимому, наивысшая температура, при которой в природных ассоциациях может существовать магнезиальный хлоритоид, лежит в пределах 575 — 600°C (рис. 9.4). Присутствие хлорита и слюды вносит несколько дополнительных равновесий с хлоритоидом, но все такие кривые должны лежать между пределами, определяемыми реакциями (9.v) и (9.w).

В регионально метаморфизованных сланцах хлоритоид обычно рассматривается как один из исходных минералов для образования ставролита. Гангули [238] установил, что после введения поправок на различные возможные эффекты, такие, как образование твердых растворов (главным образом Fe и Mg), различные летучести кислорода и понижение P_{H_2O} относительно общего давления, в интервале давлений от 4 до 8 кбар температуры перехода хлоритоида в ставролит лежат в диапазоне 500 — 575°C.

Ставролит. Химический состав и структурная формула ставролита обсуждались среди прочих Смитом [733] и Гриффеном и Риббе [290]. Ставролит, по-видимому, может быть представлен формулой $Fe_4Al_{18}Si_8O_{44}(OH)_4$. Большая часть Al располагается в позиции Al^{VI}, а Fe — в позиции Fe^{IV}. Из статистического анализа Гриффена и Риббе (приведенного в их табл. 4) следует, что Mg может занимать обе позиции — Al^{VI} и Fe^{IV}. Ставролит может также содержать в значительных концентрациях цинк, и в небольших — некоторые другие элементы, например Ti, Mn, Cr, V и Co.

Шрейер и Зейферт [712] провели эксперименты по определению стабильности ставролита с составом $4MgO \cdot 9Al_2O_3 \cdot 7{,}5SiO_2 2H_2O$. Магнезиальный ставролит устойчив при давлениях флюида свыше 12 кбар и увеличивающемся с ростом давления температурном интервале, который при 12 кбар располагается около 750°C, а при 25 кбар простирается от 750 до 975°C.

Ричардсон [659] исследовал систему Fe — Al — Si — O — H с летучестью кислорода, контролируемой буфером QFM. Изучались следующие реакции:

$$6 \text{ ставролит} + 11 \text{ кварц} \rightleftharpoons 4 \text{ альмандин} + 23 \text{ силлиманит} + 3H_2O, \quad (9.x)$$

$$2 \text{ ставролит} + 7 \text{ кварц} \rightleftharpoons 2 \text{ кордиерит} + 5 \text{ силлиманит} + H_2O, \quad (9.y)$$

$$4 \text{ хлоритоид} + 5 \text{ силлиманит} \rightleftharpoons 2 \text{ ставролит} + \text{кварц} + 3H_2O. \quad (9.z)$$

Экспериментальные данные по реакции (9.x) приводит также Гангули [239], и его последние исследования показывают, что ставролит с кварцем при 10 кбар устойчивы в температурном интервале 75 — 150°C в зависимости от валового состава; этот интервал достигает максимума при давлениях 14—20 кбар в районе 600°C и выклинивается при понижении давления до 3—5 кбар. При летучестях кислорода, отвечающих условиям поля гематита, эта ассоциация виртуально нестабильна. При наличии магнетита поле ассоциации ставролит + кварц (рис. 9.5) ограничено летучестями кислорода, отвечающими буферам NNO и HM; в результате поле устойчивости этой ассоциации представляет собой пирамидальный объем с вершинами 16—20 кбар, 615 — 625°C и $\lg f_{O_2}$ от —14 до —15. Присутствие слюды и/или хлорита в природных ассоциациях еще больше ограничивает поле устойчивости ставролита. В относительно редких ассоциациях, лишенных свободного кварца, подобно описанным Уруно и Канисавой [796], поле ставролита расширяется, вероятно достигая верхнего предела термальной устойчивости.

Почти все минералы природных ассоциаций являются твердыми растворами. Межгранулярная флюидная, или паровая, фаза также представляет собой смесь различных компонентов. Гангули [239] оценил возможное влияние таких реакций образования растворов на пределы устойчивости; это влияние показано также на рис. 9.5.

Хошек [357] исследовал следующие реакции при летучести кислорода на уровне буфера FMQ:

$$\text{(Fe-Mg)-хлорит} + \text{мусковит} \rightleftharpoons \text{(Fe-Mg)-ставролит} + \text{(Fe-Mg)-биотит} + \text{кварц} + \text{флюид} \quad \text{(рис. 9.2), (9.aa)}$$

$$\text{(Fe-Mg)-ставролит} + \text{мусковит} + \text{кварц} \rightleftharpoons Al_2SiO_5 + \text{(Fe-Mg)-биотит} + \text{флюид.} \quad (9.bb)$$

Условия равновесия реакции образования ставролита: 565 ± 15°C при 7 кбар и 540 ± 15°C при 4 кбар, а реакции разложения ставролита: 675 ± 15°C при 5,5 кбар и 575 ± 15°C при 2 кбар. Эти пределы температур и давлений близки к таковым для реакций (9.x), (9.y) и (9.z), показанных на рис. 9.5.

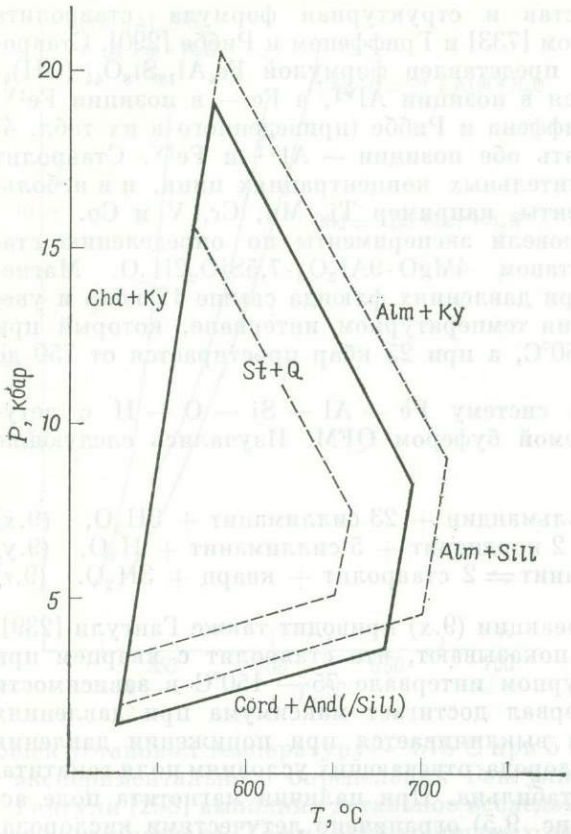


РИС. 9.5. Поле стабильности ставролита в интервале буферов NNO и HM.

Пунктирными линиями показан возможный сдвиг под влиянием образования твердых растворов. Экспериментальные данные по силлиманиту — по Ричардсону [659], остальные — по Гангули [239]. Печатается с разрешения Оксфордского университета.

Полиморфы Al_2SiO_5. Три полиморфа Al_2SiO_5 — андалузит, силлиманит и кианит — являются обычными метаморфическими минералами пелитовых пород. Было сделано несколько экспериментальных определений тройной точки и моновариантных переходов; последние из них выполнены Ньютоном [580], Альтхаусом [15], Ричардсоном и др. [660, 661] и Холдуэем [352]. Поскольку разница в величине свободной энергии образования этих полиморфов мала, точность эксперимента при таких определениях должна быть очень высокой. К сожалению, несмотря на многочисленные исследования, положение тройной точки остается неопределенным. Зен [870] отмечал возможные причины неопределенности различных экспериментальных результатов. Эти причины включают экспериментальные трудности в определении давления и колебания состава и структуры исходного материала и конечных продуктов. Возможное влияние порядка — беспорядка в силлиманите рассмотрено Гринвудом [285].

Результаты трех недавно выполненных исследований полей устойчивости этих полиморфов показаны на рис. 9.6. Ричардсон и др. [660] дают координаты тройной точки при 622°C и 5,5 кбар с показанным на рисунке контуром неопределенности. Холдуэй [352] помещает тройную точку при 501°C и 3,76 кбар. Альтхаус [15] определяет эту точку при 595°C и 6,5 кбар. Гангули [238] отмечает, что равновесное сосуществование хлоритоида и силлиманита хотя и редко, но все же наблюдается в природных метаморфических породах (месторождение наждака Наксос, Греция; см. [238]). Возможно, следовательно, что в PT-координатах низкотемпературная граница поля устойчивости силлиманита и верхний температурный предел поля устойчивости хлоритоида либо перекрываются, либо лишь незначительно разделены.

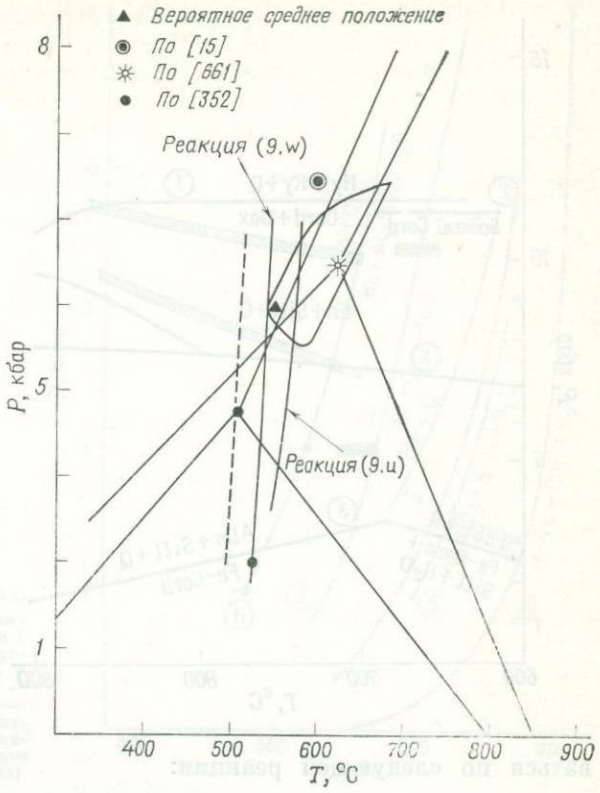


РИС. 9.6. Положение тройной точки в системе Al_2SiO_5 по данным разных авторов.

Реакции (9.u) и (9.w) обсуждаются в тексте.

В связи с этим изученные Гангули [238] реакции (9.u) и (9.w), как будет показано ниже, устанавливают пределы, внутри которых может располагаться тройная точка. Эти реакции следующие:

$$\text{хлоритоид} \rightleftharpoons \text{альмандин} + \text{корунд} + H_2O, \qquad (9.u)$$

$$\text{хлоритоид} + \text{силлиманит} \rightleftharpoons \text{ставролит} + \text{кварц} + H_2O. \qquad (9.w)$$

На рис. 9.6 показаны моновариантные кривые этих двух реакций; пунктирная кривая показывает оценку Гангули величины сдвига равновесия реакции (9.w) вследствие возможных колебаний состава природных ассоциаций. В настоящее время мы, по-видимому, должны удовлетвориться тем, что будем считать, что реальная тройная точка располагается в пределах площади, ограниченной этими тремя экспериментально определенными тройными точками. Обоснованной представляется оценка в 550°C и 5 кбар.

Кордиерит. По составу кордиерит колеблется между конечными членами $Fe_2Al_3(Si_5Al)O_{18}$ и $Mg_2Al_3(Si_5Al)O_{18}$. Состав большинства кордиеритов по магнезиальности $Mg/(Mg + Fe^{2+})$ лежит в интервале 91—46%. Большинство анализов кордиеритов обнаруживает значительную концентрацию воды — от 0,6 до 3,3 вес.% [464]. В структурном отношении кордиерит может варьировать от «низкого» ромбического состояния (максимальная «искаженность») до гексагонально «высокой» формы. Как полагает Ньютон [581], измеривший ΔH растворения, вариации структурного состояния, наблюдаемые в метаморфических кордиеритах, энергетически могут существенно не различаться. Выше уже было приведено несколько реакций, протекающих в водных условиях, в ходе которых появляется или исчезает кордиерит. Рис. 9.2 показывает, что при 500—520°C и 2 — 3 кбар кордиерит может образо-

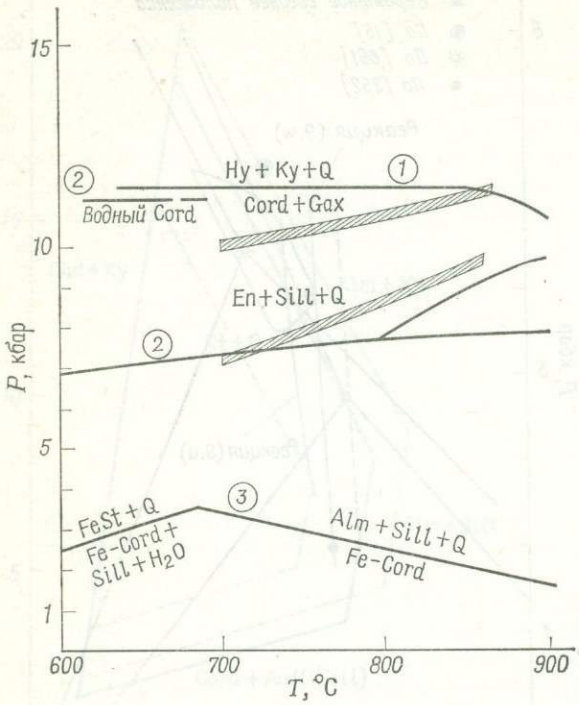


РИС. 9.7. Стабильность кордиерита.

1 — по Хенсену и Грину [330]; *2* — по Ньютону [581]; *3* — по Ричардсону [659] с QFM-буфером. Затененные площади — дивариантные полосы с амфиболом + кордиеритом + кианитом + кварцем [279]. Кордиерит + кварц располагаются вниз по давлению от этой полосы, а амфибол + кианит + + кварц — в сторону высоких давлений.

ваться по следующей реакции:

$$\text{Mg-хлорит} + \text{андалузит} + \text{кварц} \rightleftharpoons \text{кордиерит} + \text{флюид} \qquad (9.f)$$

Максимальное давление, которого достигает поле устойчивости кордиерита в водных условиях и в присутствии слюд, равно приблизительно 6,5 кбар при температуре около 640°С. Данные Ричардсона [669] по реакции

$$\text{Fe-ставролит} + \text{квар} \rightleftharpoons \text{Fe-кордиерит} + \text{силлиманит} + H_2O \qquad (9.cc)$$

составляют $T = 560$°С при $P = 2$ кбар и $T = 650$°С при $P = 3$ кбар. Верхний предел устойчивости железистого координерита по реакции

$$3\text{Fe-кордиерит} \rightleftharpoons 2 \text{ альмандин} + 4 \text{ силлиманит} + 5 \text{ кварц} \qquad (9.dd)$$

показан на рис. 9.7. Около 700°С стабильность железистого кордиерита ограничена максимальным давлением флюида ~ 3,5 кбар (при f_{O_2} буфера QFM).

На рис. 9.7 приведены результаты Ньютона [581] и Хенсена и Грина [330]. Верхний предел устойчивости магнезиального кордиерита, разлагающегося на энстатит, силлиманит и кварц в водной и сухой системах, оказывается различным. Ньютон [581] полагает, что это может быть связано с наличием воды в структуре кордиерита, повышающей его стабильность в водных условиях. Грин и Вернон [279], используя в качестве исходных материалов природные ассоциации, обнаружили сосуществование кордиерита и амфибола в дивариантной полосе в температурном интервале 740—860°С. При 740°С эта полоса располагается между давлениями 7,7 и 10,4 кбар, а при 860°С — между 9,5 и 11,4 кбар. Перекристаллизованные кордиериты имеют магнезиальность $Mg/(Mg + Fe^{2+})$ 0,89 — 0,94, а сосуществующие амфиболы 0,78 — 0,81. Летучесть кислорода f_{O_2}, по оценке авторов, лежит в интервале, отвечающем буферам FMQ и NNO.

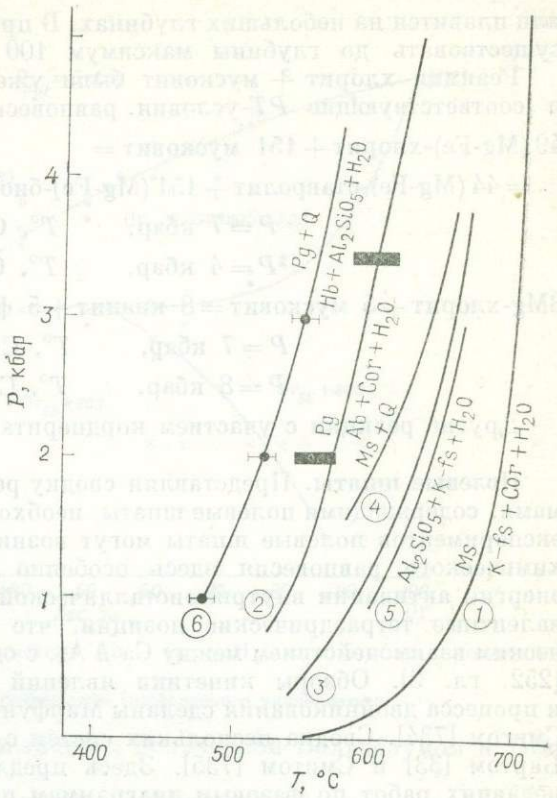


РИС. 9.8. Реакции с участием слюд.

Хельгессон [325] обнаружил, что расхождения экспериментальных кривых 3, 4 и 5 могут быть вызваны различными структурными состояниями полевых шпатов в этих экспериментах. *1* — по [800]; *2* — по [110]; *3* — по [16]; *4* — по [203]; *5* — по [153]; *6* — по [111]. Черные прямоугольники — данные Керрика по мусковитовому равновесию со сложным флюидом $H_2O - CO_2$ в равном соотношении [403].

Мусковит — паратонит. Ассоциация мусковита с кварцем весьма обычна в метаморфических породах от низких до высоких ступеней, тогда как парагонит с кварцем отмечен лишь в метаморфических породах низких и средних ступеней. Между парагонитом и мусковитом существует ограниченная смесимость. Исследования по стабильности мусковита или мусковита с кварцем в PT-поле ($P_{H_2O} = P_{общ}$) были выполнены недавно Вельде [800], Эвансом [203], Альтхаусом и др. [16] и Деем [153]. Разложение парагонита в ассоциации парагонит — кварц было исследовано Чаттерджи [110, 111] и Ивановым и Гусыниным [375].

На рис. 9.8 изображены моновариантные кривые реакций

$$\text{мусковит} \rightleftharpoons \text{корунд} + \text{санидин} + H_2O, \qquad (9.ee)$$

$$\text{парагонит} \rightleftharpoons \text{корунд} + \text{альбит} + H_2O, \qquad (9.ff)$$

$$\text{мусковит} + \text{кварц} \rightleftharpoons \text{калишпат} + Al_2SiO_5 + H_2O, \qquad (9.ee')$$

$$\text{парагонит} + \text{кварц} \rightleftharpoons \text{альбит} + Al_2SiO_5 + H_2O. \qquad (9.ff')$$

Моновариантные кривые реакции (9.ee′), полученные Деем [153] и Альтхаусом и др. [16], незначительно различаются между собой и могут быть приняты в качестве верхнего критического предела по P и T для этой реакции. Эти соотношения стабильности справедливы для реакций с участием чистой воды. Газовая или флюидная фаза пород содержит кроме воды и другие компоненты. Керрик [403] исследовал реакцию (9.ee) с флюидной фазой, представляющей смесь CO_2 и H_2O. Три экспериментальных результата Керрика показаны на рис. 9.8. Заметьте, что снижение мольной доли H_2O до 0,5 сдвигает предел устойчивости ассоциации мусковит + кварц более чем на 100°С. Сторре и Каротке [750], а также Хуан и др. [364] изучили разложение мусковита при высоком давлении. Результаты их исследований, охватывающих давления до 30 кбар, показывают, что мусковит разлагается

или плавится на небольших глубинах. В присутствии кварца мусковит может существовать до глубины максимум 100 км.

Реакции хлорит + мусковит были уже рассмотрены. Вот эти реакции и соответствующие PT-условия равновесия:

49 (Mg-Fe)-хлорит + 151 мусковит =

= 44 (Mg-Fe)-ставролит + 151 (Mg-Fe)-биотит + 360 кварц + $696H_2O$, (9.t)

$P = 7$ кбар, $T°$, С $= 565 \pm 15$, [357]

$P = 4$ кбар, $T°$, С $= 540 \pm 15$, [357]

3Mg-хлорит + 5 мусковит = 8 кианит + 5 флогопит + кварц + $12H_2O$, (9.g)

$P = 7$ кбар, $T°$, С $= 639 - 631$,

$P = 8$ кбар, $T°$, С $= 645 - 634$.

Другие реакции с участием кордиерита описаны в предыдущем разделе.

Полевые шпаты. Представляя сводку результатов экспериментов с системами, содержащими полевые шпаты, необходимо отметить, что в большинстве экспериментов полевые шпаты могут возникать метастабильно. Достижение химического равновесия здесь особенно затруднено вследствие высокой энергии активации внутрикристаллической диффузии Al и Si через неэквивалентные тетраэдрические позиции, что вызвано сильным электростатическим взаимодействием между Ca и Al, с одной стороны, и Na и Si, с другой [252, гл. 3]. Обзоры кинетики явлений порядка — беспорядка, распада и процесса двойникования сделаны Марфуниным [491], Бартом [33] и недавно Смитом [734]. Сводка нескольких систем с полевыми шпатами представлена Бартом [33] и Смитом [735]. Здесь предлагаются результаты нескольких недавних работ по фазовым диаграммам полевых шпатов. Некоторые соотношения на ликвидусе этой системы уже обсуждались в гл. 2 для иллюстрации равновесий кристалл — расплав.

$NaAlSi_3O_8 - KAlSi_3O_8$. Результаты экспериментов Орвилла [618] и Лута и Таттла [485] при 2,5 и 10 кбар были использованы Томпсоном и Вальдбаумом [772] для расчета кривой сольвуса, соотношений активность — состав и влияния давления на термодинамические соотношения. Изменение критической температуры с давлением dT_c/dP оценивается в 13,47°С/кбар. Трудности в экспериментальном определении сольвуса были охарактеризованы Лутом и Таттлом [485] и обсуждались Томпсоном и Вальдбаумом [772], высказавшими предположение, что избыток щелочей в исходном материале может обеспечить лучшее совпадение экспериментальных результатов с природными соотношениями полевых шпатов, чем идеальные или обогащенные алюминием исходные материалы.

Давление воды оказывает очень существенное вниание на положение санидин-альбитового сольвуса. Это было отмечено Йодером и др. [862], определившими сольвус с минимумом плавления при $P_{H_2O} = 5$ кбар при установленной критической температуре 715°С. Недавние исследования системы щелочной полевой шпат — вода выполнены Морзе [543], который обнаружил, что при $P_{H_2O} = 5$ кбар плавление начинается в изобарической эвтектике 703 ± 2°С с критическим составом $Or_{28,5}$ в вес.% ($Or = KAlSi_3O_8$) (рис. 9.9). Ликвидус системы альбит — H_2O при 5 кбар располагается на 758 ± 3°С. На рис. 9.9 показан также водонасыщенный ликвидус богатой калишпатом ветви системы [862] и приведена температура плавления санидин — H_2O (876°С). Для безводной системы Морзе нашел $T_c = 738$°С и $X_{Or} = 34$ вес.% при 5 кбар. Сопоставляя эту величину T_c с результатом Орвилла для 2 кбар ($T_c = 675$°С), Морзе определил dT_c/dP в 18,33°С/кбар,

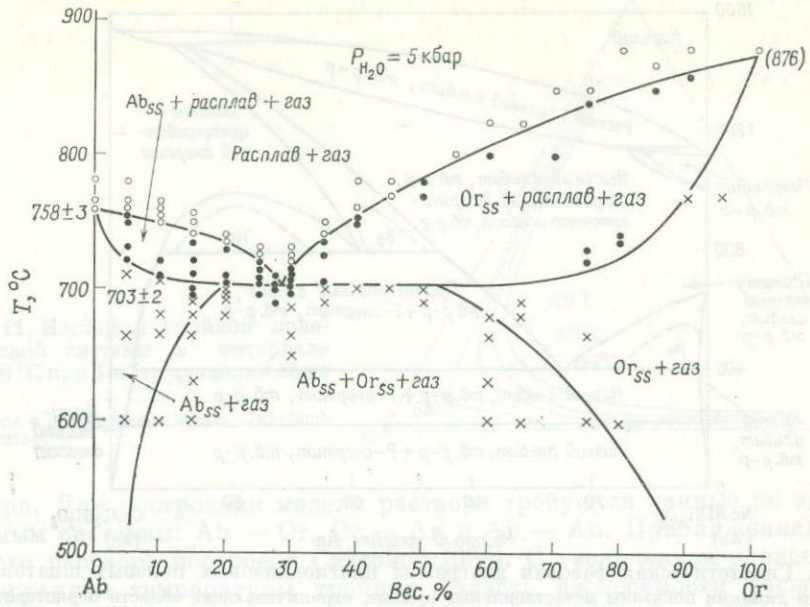


РИС. 9.9. Диаграмма равновесия в системе Ab — Or — H_2O при 5 кбар, проекция из вершины H_2O на сторону Ab — Or.

ss — твердые растворы [543]. Печатается с разрешения Оксфордского университета.

что значительно отличается от величины, полученной Вальдбаумом и Томпсоном [815].

Вальдбаум и Томпсон [815] вывели следующее уравнение избыточной мольной энергии Гиббса для твердых растворов щелочных полевых шпатов:

$$G^E(P, T) = (6326{,}7 + 0{,}0925P - 4{,}6321T)\,X_1X_2^2 + (7671{,}8 + 0{,}1121P - 3{,}8565T)\,X_2X_1^2, \quad (9.1)$$

где T — температура (°K), давление в барах, а X_1 и X_2 — мольные доли компонентов $NaAlSi_3O_8$ и $KAlSi_3O_8$ соответственно. Это уравнение основано на данных по сольвусам в интервале 500 — 700°C и 2 — 10 кбар. Погрешности в вычисленных величинах G^E для данного диапазона PT-условий имеют тот же порядок, что и погрешности данных по сольвусам. Необходимо также отметить, что вследствие отсутствия соответствующих экспериментальных данных невозможно учесть влияние Al-Si-упорядоченности. Эти вычисленные значения G^E, следовательно, могут значительно измениться при появлении новых данных (см. [816]). Пока что при вычислениях G^E для расчета фазовых равновесий с участием щелочных полевых шпатов мы можем пользоваться уравнением (9.1). Конечно, результаты должны быть в лучшем случае полуколичественными.

Альбит, анортит и плагиоклазовый твердый раствор. Как отмечалось выше, благодаря высокой энергии активации внутрикристаллической диффузии и перераспределения катионов фазовые соотношения в плагиоклазовой системе очень сложны. Смит [735] построил гипотетическую фазовую диаграмму, которую он охарактеризовал как весьма приблизительную, но полезную для демонстрации студентам сложных явлений и стимулирования исследований экспериментаторов и теоретиков. Эти фазовые соотношения показаны на рис. 9.10. В области самых низких температур мы имеем твердый раствор низкого альбита и твердый раствор простого анортита. При температуре около 250°C простой анортит переходит в объемноцентрированный.

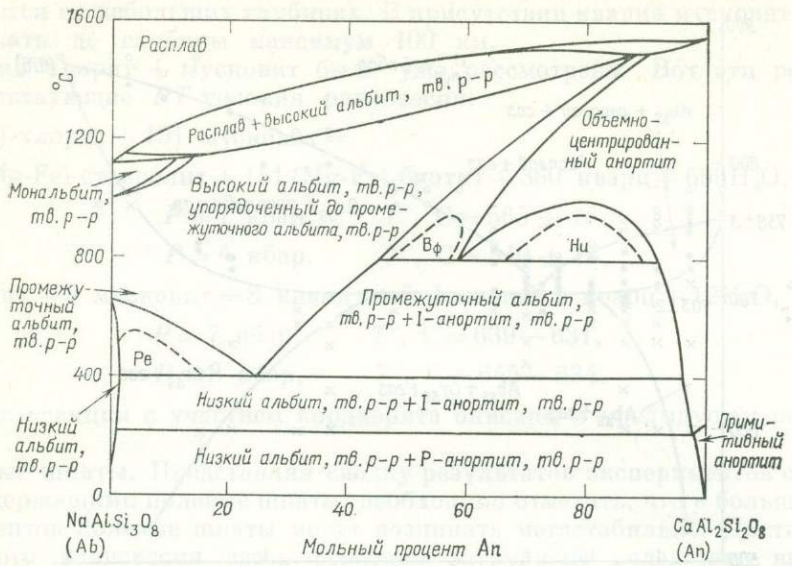


РИС. 9.10. Гипотетическая фазовая диаграмма плагиоклазовых полевых шпатов [735].
Пунктирными линиями показаны метастабильные кривые, ограничивающие области перистеритов (Ре и прорастаний Бёггильда (Вø) и Хуттенлохера (Ни).

С увеличением температуры и повышением концентрации альбита объемно-центрированный анортит становится слегка разупорядоченным. Степень разупорядоченности анортита с ростом температуры увеличивается незначительно вплоть до точки плавления. Низкий альбит немного разупорядочивается до температур около 550°C, после чего скачкообразно переходит в промежуточный альбит. Разупорядоченность постепенно нарастает выше 550°C и до 980°C, где промежуточный альбит становится моноклинным. Центральное поле диаграммы занято плагиоклазовым твердым раствором, разупорядоченным в альбитовом конце при ~ 1000°C. Это поле приближается к упорядоченному анортитовому концу при ~ 1500°C. Выше солидуса и бинарные полевошпатовые расплавы, и кристаллы ведут себя в основном как идеальные растворы, что обсуждалось в гл. 2. При падении температуры твердый раствор высокого плагиоклаза постепенно упорядочивается в твердый раствор промежуточного плагиоклаза. Этот раствор промежуточного плагиоклаза в конце концов дает начало одному из двух типов прорастаний в зависимости от состава. В терминах мольных процентов анортита между 2 и 23 образуются перистеритовые прорастания, а между 45 и 60 — прорастания Бёггильда. Температуры, при которых развиваются эти прорастания, являются решающими для фазовых равновесий, но последние известны лишь приблизительно. Существует еще и третий тип прорастаний — прорастания Хуттенлохера (65—95 мольных % An), которые могут простираться от низких до высоких температур; их бинарный купол срезается солидусом (подробное обсуждение прорастаний см. у Смита [745]).

Тройные полевые шпаты. Сек [714, 715] получил данные по тройному полевошпатовому сольвусу при температурах 650, 750, 825, и 900°C в диапазоне давлений от 0,5 до 1 кбар. Результаты Сека приведены на рис. 9.11 в виде четырех изотерм, представляющих собой пересечения поверхности тройного сольвуса с плоскостью состава при четырех температурах. Изотерма 900°C получена при 0,5 кбар, а другие три — при 1 кбар. Обратите внимание на то, что эти изотермы нанесены по точкам данных распределения и не находятся в соответствии с какой-либо моделью неидеального тройного

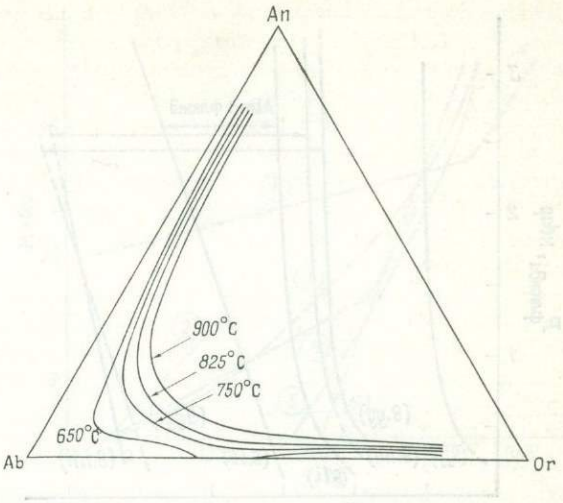


РИС. 9.11. Изотермы тройной полевошпатовой системы в интервале 650—900 °С при 1 кбар давления воды [714].

Печатается с разрешения Neues Jahrbuch für Mineralogi.

раствора. Для построения модели раствора требуются данные по всем трем бинарным системам: Ab — Or, Or — An и Ab — An. Приближенная модель тройного раствора построена Саксеной [698]. С увеличением давления [715] и понижением температуры тройная область несмесимости расширяется. Данные Сека [715] показывают, что увеличение давления на 1 кбар оказывает такое же влияние на сольвус, как и понижение температуры на 15°С.

Биотит. Флогопит, или магнезиальный биотит,— один из продуктов реакции

$$\text{мусковит} + \text{хлорит} + \text{кварц},$$

изученной Зейфертом [717] и Бертом и Фосеттом [46]. На рис. 9.2 показаны условия температуры и давления различных реакций с образованием флогопита. Наиболее низкие температуры, отмеченные Зейфертом [717], отвечают 495 ± 10°С при 1 кбар давления воды по реакции

$$\text{хлорит} + \text{мусковит} + 2\ \text{кварц} \rightleftharpoons \text{флогопит} + \text{кордиерит} + 3{,}5H_2O. \quad (9.e)$$

В природных системах, однако, флогопит может появляться и при температурах ниже 495°С по другим причинам (например, не чисто водный флюид). Реакция разложения флогопита была изучена Йодером и Эйгстером [860]. В диапазоне давлений от 1 до 3000 бар эта реакция протекает при температурах 1000 — 1100°С.

Большую работу по экспериментальному исследованию стабильности аннита и твердого раствора биотита выполнили Эйгстер и Уонс [201, 844]. В зависимости от летучести кислорода температура равновесия реакции

$$\text{аннит} + \text{флюид} \rightleftharpoons \text{санидин} + \text{магнетит} + \text{флюид}$$

может варьировать от ~ 400 до 800°С при 2070 бар. Температура разложения в интервале условий между буферами Ni — NiO и QFM лежит в пределах 630—700°С. При добавлении кварца эта температура изменяется незначительно. При фиксированных летучести кислорода и общем давлении флогопита в системе увеличивается поле стабильности биотита. При буфере Ni—NiO аннит разлагается при ~ 630°С, но биотит с Fe/(Fe + Mg) = 0,55 остается стабильным до 800°С [854].

Гранаты. Хсю [362] исследовал систему Al — Mn — Fe — Si — O — H с валовыми составами, отвечающими альмандину $Fe_3Al_2Si_3O_{12}$ и спессартину $Mn_3Al_2Si_3O_{12}$. Как показано на рис. 9.12, поле устойчивости альмандин

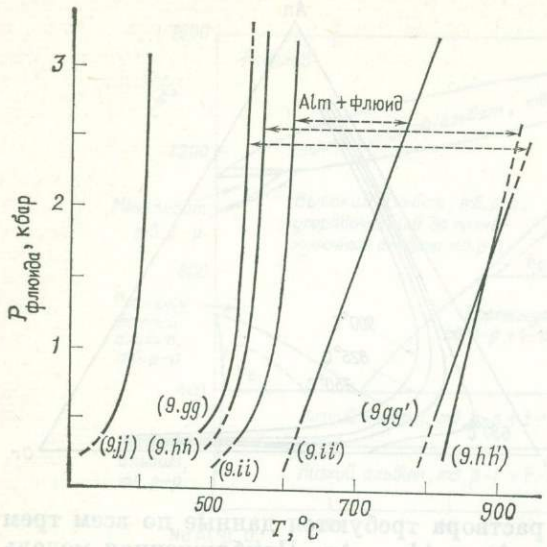


РИС. 9.12. Поля устойчивости альмандина и спессартина.

Кривые (9.gg—9.gg′) ограничивают поле с f_{O_2}, создаваемой железо-кварц-фаялитовым буфером. Сходным образом кривые (9.hh—9.hh′) представляют железомагнетитовый/железовюститовый буфер, а кривые (9.ii — 9.ii′) — фаялит-магнетит - кварцевый буфер. Кривая 9.jj — равновесие реакции кварц + Mn-хлорит + флюид + +спессартин. Построено по данным Хсю [362]. Подробные объяснения см. в тексте.

сильно зависит от летучести кислорода. Кривые на этом рисунке представляют следующие равновесия:

кварц + Fe-хлорит + флюид ⇌ альмадин + флюид, (9.gg)

альмандин + флюид ⇌ Fe-кордиерит + фаялит + герценит (9.gg′)

(f_{O_2} определяется буфером железо — кварц — фаялит),

кварц + Fe-хлорит + магнетит + флюид ⇌ альмадин + флюид, (9.hh)

(9.hh′) как (9.gg′)

(f_{O_2} определяется буферами железо — магнетит и железо — вюстит),

(9.ii) как (9.hh),

альманид + флюид ⇌ кварц + магнетит + герцинит + флюид (9.ii′)

(f_{O_2} определяется буфером фаялит — магнетит — кварц).

Хорошо видно, что с увеличением летучести кислорода поле устойчивости альмандина сокращается. Кривая (9.jj) представляет равновесие

Mn-хлорит + кварц + флюид ⇌ спессартин + флюид (9.jj)

и не очень чувствительна к изменению f_{O_2}. Обнаружилось, что спессартин стабилен при самой высокой температуре, заданной в этом эксперименте (930°C), и при 500 бар давления флюида. К сожалению, состав таких фаз, как хлорит, в этих экспериментах довольно неопределенен, и влияние образования твердых растворов не поддается оценке.

Хсю и Бернем [363] исследовали фазовые соотношения в системе $Fe_3Al_2Si_3O_{12}$—$Mg_3Al_2Si_3O_{12}$—H_2O при 2,0 кбар давления флюида и при летучести кислорода, определяемой буфером фаялит—магнетит—кварц. Гранат устойчив при температурах между ~ 580 и ~ 730°C и имеет существенно альмандиновый состав с максимумом 22 мольных % пиропа при 648°C.

Исследование Кисманном и др. [393] альмандина при высоком давлении показало, что в присутствии металлического железа поле его устойчивости расширяется до ~ 1130°C при 10 кбар и 1500°C при 25 кбар. При давлениях от 12 до 20 кбар продуктами инконгруэнтного плавления альмандина являются герцинитовый твердый раствор и жидкость, тогда как при более высоких давлениях альмандин плавится конгруэнтно. Стабильность альмандина при

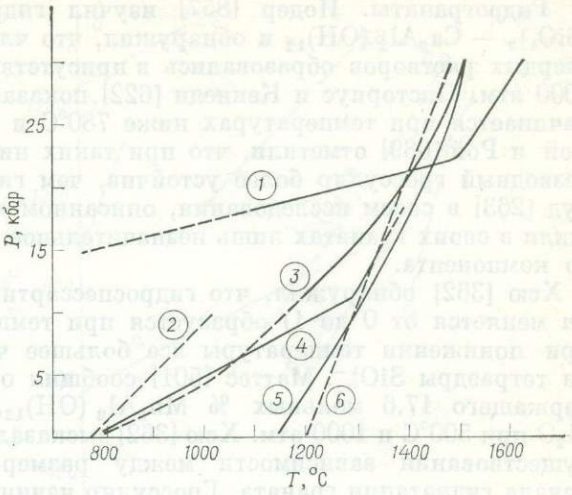


РИС. 9.13. Верхние температурные пределы устойчивости гранатовых конечных членов [393].
1 — пироп [67, 708]; *2* — альмандин [858]; *3*—альмандин [393]; *4* — гроссуляр [320]; *5* — андрадит [365]; *6* — спессартин.

высоких (15—20 кбар) давлениях и низких температурах неясна, но разложение может наступать в интервале 550—600°С.

На рис. 9.13 показаны верхние пределы устойчивости гранатовых конечных членов. Вероятно, альмандин, андрадит, гроссуляр и пироп при высоких давлениях плавятся инконгруэнтно, но при дальнейшем повышении давления начинают плавиться конгруэнтно.

Беттчер [51] исследовал систему $CaO—Al_2O_3—SiO_2—H_2O$ при высоких давлениях и температурах. Приводим две из нескольких реакций образования гроссуляра с их равновесными P и T:

$$\text{цоизит} \rightleftharpoons \text{гроссуляр} + \text{анортит} + \text{корунд} + \text{флюид} \quad (9.kk)$$
($P = 3$ кбар, $T = 640$°С; $P = 10$ кбар, $T = 1000$°С),

$$\text{цоизит} + \text{кварц} \rightleftharpoons \text{анортит} + \text{гроссуляр} + \text{флюид} \quad (9.ll)$$
($P = 4$ кбар, $T = 580—610$°С; $P = 5{,}3$ кбар, $T = 640—660$°С; $P = 8$ кбар, $T = 730$°С).

В присутствии избыточного кварца гроссуляр исчезает по следующей реакции:

$$\text{гроссуляр} + \text{кварц} \rightleftharpoons \text{анортит} + \text{волластонит} \quad (9.mm)$$
($P = 3$ кбар, $T = 635$°С).

При низких давлениях (до 1 кбар) гроссуляр разлагается на анортит + + волластонит + геленит при 840°С. При высоком давлении (10 кбар) в присутствии кварца и водяного пара гроссуляр плавится инконгруэнтно на волластонит + расплав приблизительно при 800°С.

Гордон и Гринвуд [263] исследовали стабильность гроссуляра в присутствии смеси $H_2O — CO_2$. В этом случае поле гроссуляра ограничивается следующими реакциями (в порядке понижения температуры):

$$\text{гроссуляр} + CO_2 \rightleftharpoons \text{кальцит} + \text{анортит} + \text{волластонит}, \quad (9.nn)$$
$$\text{гроссуляр} + CO_2 \rightleftharpoons \text{кальцит} + \text{анортит} + \text{кварц}, \quad (9.oo)$$
$$\text{гроссуляр} + CO_2 \rightleftharpoons \text{кальцит} + \text{цоизит} + \text{кварц}. \quad (9.pp)$$

Линия равновесия первой реакции при 2000 бар проходит приблизительно через следующие точки: $X_{CO_2} = 0{,}15$, $T = 590$°С; $X_{CO_2} = 0{,}20$, $T = 665$°С; $X_{CO_2} = 0{,}30$, $T = 790$°С. Для второй реакции имеем $X_{CO_2} = 0{,}10$, $T = 550$°С и $X_{CO_2} = 0{,}08$, $T = 530$°С.

Гидрогранаты. Йодер [857] изучил гидрогранаты в системе $Ca_3Al_2(SiO_4)_3$ — $Ca_3Al_2(OH)_{12}$ и обнаружил, что члены гидрогроссуляровой серии твердых растворов образовались в присутствии воды ниже ~ 850°C и ниже 2000 атм. Писториус и Кеннеди [622] показали, что гидратация гроссуляра начинается при температурах ниже 780°C и почти не зависит от давления. Рой и Рой [689] отметили, что при таких низких температурах, как 400°C, безводный гроссуляр более устойчив, чем гидрогроссуляр. Гордон и Гринвуд [263] в своем исследовании, описанном в предыдущем разделе, обнаружили в своих гранатах лишь незначительное количество гидрогроссулярового компонента.

Хсю [362] обнаружил, что гидроспессартин $Mg_3Al_2Si_2O_8(SiO_4)_{1-m}(OH)_{4m}$ (m меняется от 0 до 1) образуется при температурах ниже ~ 600°C и что при понижении температуры все большее число групп $(OH)_4^-$ замещается на тетраэдры SiO_4^{4-}. Маттес [501] сообщил о синтезе гидроспессартина, содержащего 17,6 мольных % $Mn_3Al_2(OH)_{12}$, что соответствует 3,9 вес. % H_2O при 500°C и 1000 атм. Хсю [362] высказал предположение о возможности существования зависимости между размером катионов и температурой начала гидратации граната. Гроссуляр начинает гидратироваться при 780°C, спессартин — при 600°C. Альмандин может быть гидратирован ниже 450°C, а пироп, по-видимому, вообще невозможно гидратировать в лабораторных условиях.

Пироксен и оливин. Пироксены метаморфических пород (рядов энстатит — ферросилит и диопсид — геденбергит) обычно высокожелезисты. Однако ортопироксены с железистостью выше 80 мольных % ферросилита встречаются редко. Это можно объяснить неустойчивостью ортопироксена по сравнению с ассоциацией оливин + кварц. Олсен и Мюллер [604], а также Курепин [441] провели термодинамическое исследование реакции разложения ферросилита. Смит [742] предпринял повторное изучение реакции Линдсли [468]

$$\text{ортопироксен} \rightleftharpoons \text{оливин} + \text{кварц},$$

и его данные, вместе с теоретическими кривыми Курепина [441], приведены на рис. 9.14. Смит [732] обнаружил, что при давлениях 1 кбар или ниже крайние составы ортопироксена представлены $Fs_{80}En_{20}$ при 600—700°C, $Fs_{75}En_{25}$ при 800°C и $Fs_{70}En_{30}$ при 900—1000°C. Интересно отметить, что эти составы довольно близки к теоретическим составам, полученным Курепиным. Курепин и оливин и пироксен рассматривал как идеальные растворы. Саксена и Гоулс [701] обнаружили, что при низких температурах (~ 600°C) ортопироксен несколько отклоняется от идеальности. Похоже, что величины этого отклонения у оливина и ортопироксена близки, и в уравнении равновесия эти эффекты взаимно уничтожаются.

Следовательно, вполне вероятно, что ортопироксен с 80 мольными % ферросилита может быть стабилен при 600°C при давлениях от 1 до 2 кбар. Смит [732], однако, обнаружил, что при 600°C и 1 кбар давления ортопироксен (Fs_{80}) частично разлагается на оливин, кварц и амфибол. Подобным же образом оливин, реагируя с кварцем, при 650°C и 1 кбар давления воды дает незначительное количество амфибола.

Еще один экспериментальный результат, подтверждающий изложенное, принадлежит Хинриксену [350], изучавшему ряд $Mg_7Si_8O_{22}(OH)_2$ — $Fe_7Si_8O_{22}(OH)_2$ при 1 кбар. Хинриксен обнаружил, что железистый пироксен (~ 75 мольных %), оливин и кварц устойчивы вплоть до температуры около 625°C, ниже которой они переходят в ассоциацию антофиллит + оливин + + кварц. Оказалось, что богатый фаялитом оливин и кварц остаются устойчивыми до температуры по крайней мере 500°C.

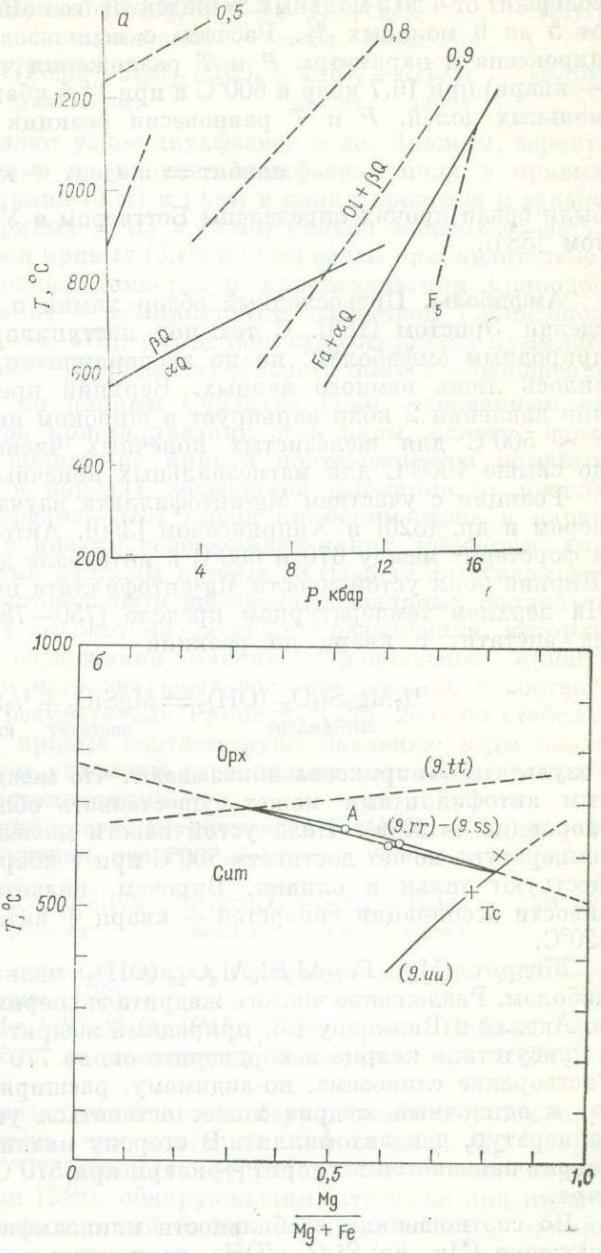


РИС. 9.14.

а — равновесие пироксен $\rightleftarrows$ оливин + + кварц. Цифры означают мольную долю Fe^{2+} в ортопироксене. Пунктирные кривые — данные Курепина [441]; сплошные линии — данные Смита [732]; штрих-пунктирная линия — данные Линдсли [468]. *б* — гипотетическая схема фазовых соотношений, при постоянных давлениях и летучести воды, между антофиллитом, куммингтонитом, ортопироксеном и тальком в зависимости от температуры и атомной доли Mg/(Mg+ + Fe). Двухфазное поле показано только для кривой (9.ss) — (9.tt) с участием куммингтонита и антофиллита. Температуры кристаллизации сосуществующих пар по Сундиусу [755] неизвестны и выведены путем интерполяции. Верхний температурный предел талька и нижний температурный предел ортопироксена показаны жирным пунктиром. Эти соотношения выведены по природным ассоциациям и изучению фазовых равновесий. Принято присутствие кварца. Размеры символов не отражают величин интервала неопределенности [563].

Пироксены рядов энстатит — ферросилит и геденбергит — диопсид обычно считаются устойчивыми при температурах высоких ступеней метаморфизма (600°С) в безводных условиях. В действительности, однако, по реакциям с участием пироксеновых твердых растворов при температурах около 600°С нет достаточных экспериментальных данных. Реакции с участием энстатита и диопсида в присутствии флюидной фазы (H_2O, CO_2, O_2) будут рассмотрены ниже.

Ряд пироксенов акмит — жадеит ($NaFeSi_2O_6$ — $NaAlSi_2O_6$) был изучен экспериментально Ньютоном и Смитом [584], Поппом и Гилбертом [626]. При 600°С и 4 кбар в присутствии кварца акмит-жадеитовый твердый раствор

содержит от 4 до 5 мольных % жадеитового компонента, а при 500°C и 4 кбар — от 5 до 6 мольных %. Расчеты с использованием идеальной модели для пироксена и параметры P и T разложения чистого альбита (на жадеит + + кварц) при 16,7 кбар и 600°C и при 14,5 кбар и 500°C дают те же величины мольных долей. P и T равновесия реакции

$$\text{альбит} \rightleftharpoons \text{жадеит} + \text{кварц}$$

были среди прочих определены Беттчером и Уилли [53] и Ньютоном и Смитом [584].

Амфиболы. Превосходный обзор химии и стабильности амфиболов был сделан Эрнстом [189]. С тех пор поступило очень много информации по природным амфиболам, но по экспериментам с участием амфиболов добавилось лишь немного данных. Верхний предел устойчивости амфиболов при давлении 2 кбар варьирует в широком интервале температур, начиная с ~ 500°C для железистых конечных членов (ферротремолит, рибекит) до свыше 1000°C для магнезиальных конечных членов (паргасит).

Реакции с участием Mg-антофиллита изучались Гринвудом [280], Хельнером и др. [326] и Хинриксеном [350]. Антофиллит разлагается на тальк и форстерит между 670 и 680°C в интервале давлений от 1000 до 4000 бар. Ширина поля устойчивости Mg-антофиллита по температуре — около 100°C. На верхнем температурном пределе (750—780°C) антофиллит разлагается на энстатит и кварц по реакции

$$\underset{\text{антофиллит}}{{}^1/_7Mg_7Si_8O_{22}(OH)_2} \rightleftharpoons \underset{\text{энстатит}}{MgSiO_3} + \underset{\text{кварц}}{{}^1/_7SiO_2} + \underset{\text{флюид}}{{}^1/_7H_2O}. \qquad (9.qq)$$

Результаты Хинриксена показывают, что между магнезиальным и железистым антофиллитами может существовать обширная область твердых растворов (до ~ 60%). Поле устойчивости железистого антофиллита вниз по температуре может достигать 500°C при 1 кбар. При этой температуре сосуществуют тальк и оливин. Впрочем, низкотемпературный предел устойчивости ассоциации гиперстен + кварц + антофиллит располагается около 620°C.

Жедрит $(Mg, Fe)_5Al_2Si_6Al_2O_{22}(OH)_2$ является глиноземистым ортоамфиболом. Разложение чистого жедрита экспериментально не изучено. Согласно Акелле и Винклеру [3], природный жедрит с 2 вес. % Na_2O разлагается в присутствии кварца и кордиерита около 770°C при 2 кбар давления воды. Растворение глинозема, по-видимому, расширяет поле стабильности жедрита, и одиночный жедрит может оставаться устойчивым до более высоких температур, чем антофиллит. В сторону низких температур жедрит + кордиерит изменяется в хлорит + кварц при 570°C и 2 кбар давления водяного пара.

По соотношениям стабильности клиноамфиболов ряда куммингтонит — грюнерит $(Mg, Fe)_7Si_8O_{22}(OH)_2$ выполнено мало экспериментальных работ [102]. Мюллер [563] построил полуколичественную фазовую диаграмму для куммингтонита и антофиллита с использованием данных по экспериментам и природным ассоциациям. На рис. 9.14 изображено изобарическое сечение этой диаграммы при постоянной летучести воды. Кривые (9.rr), (9.ss), (9.tt) и (9.uu) представляют следующие реакции:

$$\underset{\text{куммингтонит}}{{}^1/_7Mg_7Si_8O_{22}(OH)_2} \rightleftharpoons \underset{\text{антофиллит}}{{}^1/_7Mg_7Si_8O_{22}(OH)_2}, \qquad (9.rr)$$

$$\underset{\text{куммингтонит}}{{}^1/_7Fe_7Si_8O_{22}(OH)_2} \rightleftharpoons \underset{\text{антофиллит}}{{}^1/_7Fe_7Si_8O_{22}(OH)_2}, \qquad (9.ss)$$

$$\underset{\text{куммингтонит}}{(FeMg)_7Si_8O_{22}(OH)_2} \rightleftharpoons \underset{\text{ортопироксен}}{7(FeMg)SiO_3} + \underset{\text{кварц}}{SiO_2} + \underset{\text{флюид}}{H_2O}, \qquad (9.tt)$$

$$\underset{\text{тальк}}{7(FeMg)_3Si_4O_{10}(OH)_2} \rightleftharpoons \underset{\text{куммингтонит}}{3(FeMg)_7Si_8O_{22}(OH)_2} + \underset{\text{кварц}}{4SiO_2} + \underset{\text{флюид}}{4H_2O}. \qquad (9.uu)$$

Кривые (9.rr) и (9.ss) выявляют узкое двухфазное поле. Должны, вероятно, существовать не показанные на рисунке двухфазные поля у кривых (9.tt) и (9.uu). Продолжения линий (9.rr) и (9.ss) в поля пироксена и талька метастабильны. Положение кривых (9.tt) и (9.uu) сильно зависит от летучести воды. Положение и наклон кривых (9.rr) и (9.ss) взяты приблизительно, в соответствии с грубой оценкой температур кристаллизации природно сосуществующих пар антофиллит — куммингтонит, сделанной Робинсоном [673], Робинсоном и Джаффе [674, 675], и отдельно существующих куммингтонита [546] и антофиллита [408]. Ширина двухфазного поля и соотношение $X_{Fe}^{Cum} > X_{Fe}^{A}$ были выведены по данным Сундиуса [755], основанным на определении Fe^{2+}. Температура кристаллизации этой пары, однако, неизвестна. Это предполагаемое положение кривой подтверждается обычным нахождением куммингтонита в породах железистой формации от низких до средних ступеней метаморфизма. Этот вывод применим лишь к парам куммингтонит — антофиллит с низким содержанием таких элементов, как Al, Ca и др. На положительные наклоны кривых (9.tt) и (9.uu) указывает общее изучение термической устойчивости железомагнезиальных силикатов по отношению к продуктам их высокотемпературного разложения, которая повышается с увеличением содержания магния. Продолжение кривых (9.tt) и (9.uu) в область чисто магнезиальных составов сделано в соответствии с экспериментальными результатами Гринвуда [280, 284] по стабильности антофиллита. В целом кривые соответствуют давлению воды около 5 кбар, что грубо соответствует условиям регионально метаморфизованных пород с рассматриваемыми ассоциациями.

На рис. 9.15 показан верхний предел устойчивости тремолита, определенный Бойдом [63]. Соответствующая реакция —

$$\underset{\text{тремолит}}{Ca_2Mg_5Si_8O_{22}(OH)_2} \rightleftharpoons \underset{\text{диопсид}}{2CaMgSi_2O_6} + \underset{\text{энстатит}}{3MgSiO_3} + \underset{\text{кварц}}{SiO_2} + \underset{\text{флюид}}{H_2O}. \qquad (9.vv)$$

По сравнению с тремолитом верхний предел устойчивости ферротремолита по крайней мере на 300°C ниже [188].

Паргасит состава $NaCa_2Mg_4AlSi_6Al_2O_{22}(OH)_2$ был изучен Бойдом [63]. Этот амфибол стабилен вплоть до температур ликвидуса при 1050°C и 1000 бар давления флюида.

Верхний температурный предел устойчивости ферропаргасита на несколько сот градусов (~ 450°C) ниже, чем паргасита при средней f_{O_2} (кварц-фаялит-магнетитовый буфер). Стабильность ферропаргасита в зависимости от f_{O_2} была изучена Гилбертом [249], обнаружившим, что даже при низкой летучести кислорода (железовюститовый буфер) разница между верхними пределами устойчивости магнезиального и железистого паргаситов достигает 200°C.

Работы Эрнста [181—183] по натровым амфиболам показывают, что в присутствии флюида глаукофан $Na_2Mg_3Al_2Si_8O_{22}(OH)_2$ и магнезиорибекит $Na_2Mg_3Fe_2^{3+}Si_8O_{22}(OH)_2$ стабильны до температур ликвидуса — 850°C и 925°C соответственно. С другой стороны, верхний предел устойчивости рибекитов

$$Na_2Fe_3^{2+}Fe_2^{3+}Si_8O_{22}(OH)_2 — Na_{2,4}Fe_{4,9}^{2+}Fe_{0,7}^{3+}Si_{7,7}Fe_{0,3}^{3+}O_{22}(OH)_2$$

располагается около 720°C при f_{O_2}, определяемой железовюститовым буфером.

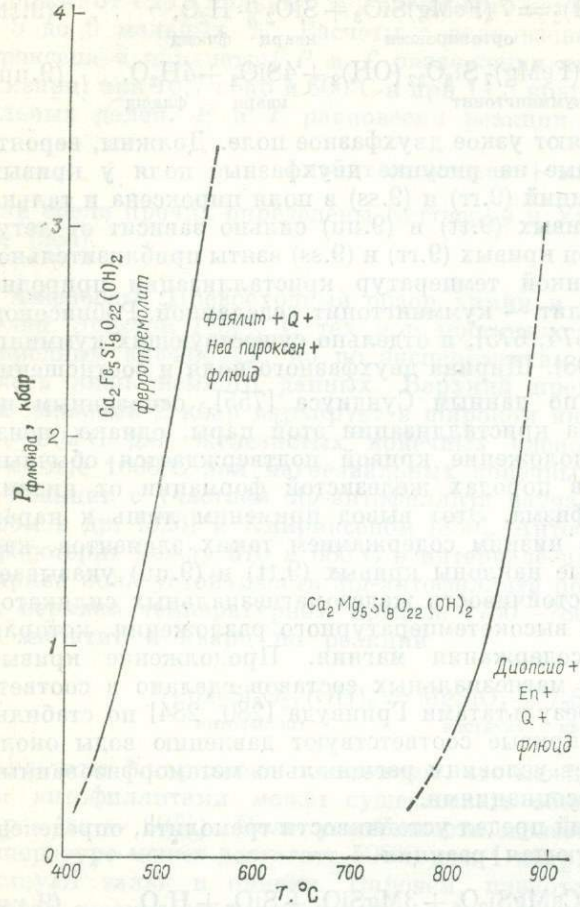


РИС. 9.15. Температурные пределы устойчивости тремолита [63] и ферротремолита [188].

f_{O_2} в равновесиях с феротремолитом определялась фаялит-магнетит-кварцевым буфером.

Рихтерит $Na_2CaMg_5Si_8O_{22}(OH)_2$ и магнезиорихтерит $Na_2Mg_6Si_8O_{22}(OH)_2$ изучены Форбсом [224] и Шрейером и Зейфертом [721] соответственно. Если сравнивать с тремолитом, то замещение Na на Ca в рихтеритах, по-видимому, расширяет их термическую устойчивость. Это видно по верхнему пределу устойчивости рихтеритов, который, согласно Форбсу, располагается между 900 и 950°C при давлениях флюида от 100 до 750 бар.

Чарльз [109] исследовал рихтерит и феррорихтерит. Рихтерит стабилен до 1030°C при 1 кбар общего давления и до 1000°C при 200 бар. При более высоких температурах он разлагается на форстерит, диопсид, энстатит, расплав и пар. При летучести кислорода, определяемой железовюститовым буфером, феррорихтерит стабилен до 715°C при 1 кбар и до 740°C при 5 кбар. Выше этих температур он разлагается на

геденбергитовый пироксен + фаялит + расплав + пар.

С кварц-фаялит-магнетитовым буфером феррорихтерит устойчив только до 525°C при 1 кбар, при разложении образуя ассоциацию

$Якмит_{67}$ + геденбергит$_{33}$ + фаялит + магнетит + кварц + пар.

Исследования природных амфиболов Россом и др. [687] и Робинсоном и др. [676] дали интересные сведения по несмесимости в амфиболах. Эти авторы обнаружили, что роговые обманки, тремолиты и актинолиты содержат пластинки распада куммингтонита и наоборот. Бедные натрием и глинозе-

мом антофиллиты и богатые этими компонентами жедриты часто содержат жедритовые и антифиллитовые пластинки распада соответственно. Структуры распада ясно показывают, что между кальциевыми и бедными кальцием клиноамфиболами и между жедритом и антофиллитом в области температур 500—600°С существуют области несмесимости. Робинсон и др. [676] нашли, что в силлиманитовой ступени метаморфизма пород Нью-Гэмпшира и Массачусетса антофиллит и жедрит полностью смесимы. При охлаждении образуются взаимные прорастания антофиллита и жедрита.

Тальк. Нижний предел устойчивости антофиллита в экспериментах Гринвуда [280] является верхним пределом устойчивости ассоциации тальк + + форстерит. При давлении флюида 2 кбар тальк + форстерит переходят в антофиллит при ~ 680°С. Форбс [224] изучил систему $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$—$Fe_3Si_4O_{10}(OH)_2$ (тальк—миннесотаит). Максимальное содержание Fe^{2+} в тальке $[Fe^{2+}/(Fe^{2+} + Mg)]$ при 400°С и f_{O_2}, определяемой железомагнетитовым и магнетит-вюститовым буферами, равно 0,50. При этой f_{O_2} мольная доля Fe^{2+} понижается до 0,19 при 550°С и 0,05 при 680°С. Экстраполяция результатов показывает, что верхний предел устойчивости миннесотаита с железомагнетитовым буфером — около 300°С, а с кварц-фаялит-магнетитовым буфером — 270°С. Попытки синтезировать миннесотаит не увенчались успехом.

Теоретическое исследование стабильностей твердых растворов

Экспериментально исследовано сравнительно небольшое количество систем, включающих фазы переменного состава. Поэтому, чтобы выяснить, как может меняться P-T-стабильность минерала в зависимости от состава, мы пользуемся теоретическими расчетами (см. гл. 1 и 2). Хотя было предпринято несколько попыток уточнить экспериментальные данные по сольвусам и построить теоретические модели, все же сделано относительно мало расчетов, чтобы показать, как эффект образования твердых растворов может изменить измеренные или расчетные давления и температуры фазовых равновесий. Одной из важных причин такого слабого развития расчетов может быть неполнота сведений по соотношениям активность — состав для многих породообразующих силикатов. Анализ многих исследований, сделанных по твердым растворам силикатов, показывает, что если в них участвуют Fe-Mg-минералы с неэквивалентными позициями, важно учитывать внутрикристаллическое распределение (т. е. распределение катионов между кристаллографическими позициями). В то же время многие другие минералы например биотит и гранат, для которых не разработаны соответствующие специальные модели, лучше всего считать идеальными растворами [563]. Примером таких разработок являются модель Гангули для омфацитового пироксена [240] и модель граната Гангули и Кеннеди [242].

Дивариантные равновесия с участием железомагнезиальных силикатов могут быть представлены поверхностью в пространстве с координатами P-T-X_{Mg}. Проекция такой поверхности на плоскость P—T представляет серию моновариантных линий, каждая из которых соответствует фиксированному отношению Fe/Mg. Теоретические расчеты такого типа с использованием идеальной модели раствора сделаны для нескольких реакций Олсеном и Мюллером [604], Курепиным [441], Перчуком [616], Гангули [239] и Эвансом и Троммсдорфом [206]. Во всех случаях влияние изменения отношения Fe/Mg на положение моновариантных равновесий выражается в систематическом смещении кривых вверх или вниз по температуре или давлению. Чтобы показать влияние образования твердых растворов, в этом сечении выбраны некоторые реакции дегидратации с участием твердых растворов. В одних случаях это влияние выражается в уже знакомом нам смещении

равновесия по P и T при изменении X, но в других случаях, вследствие влияния растворимости и влияния $P-T$ на летучесть воды, дивариантная поверхность в пространстве $P_{\text{общ}}\ (\simeq P_{H_2O}) - T - X$ приобретает сложную форму.

Несмотря на то что во всех расчетах используются числовые данные, результаты получаются в лучшем случае полуколичественными. Это происходит вследствие отсутствия всех необходимых термодинамических данных. Так, не исследована зависимость объемного эффекта реакции ΔV от P и T. Кривые $P - T$ для некоторых рассмотренных здесь чистых реакций известны лишь приблизительно. Несмотря на эти трудности и некоторые другие условия, которые будут обсуждены ниже, получены важные результаты.

Сосуществующие кордиерит и гранат. Рассмотрим реакцию

$$\underset{\text{Fe-кордиерит}}{3Fe_2Al_4Si_5O_{18}\cdot nH_2O} \rightleftharpoons \underset{\text{альмандин}}{2Fe_3Al_2Si_3O_{22}} + \underset{\text{Al-силикат}}{4Al_2SiO_5} + \underset{\text{кварц}}{5SiO_2} + 3nH_2O, \quad (9.\text{ww})$$

где n представляет собой возможное число молей H_2O в кордиерите. Эта реакция изучена экспериментально Ричардсоном [659] и недавно Вейсбродом [826]. Вейсброд также теоретически рассчитал число молей воды в кордиерите, изменяющееся в зависимости от P_{H_2O} при данной температуре.

Вывод уравнений, необходимых для расчета влияния смесимости (Fe^{2+} — Mg) на фазовое равовесие, можно продемонстрировать на примере реакции (9.ww), для равновесия которой имеем (кварц и Al-силикат приняты стехиометричными)

$$K_{(\text{ww})} \exp\left(\frac{-P\Delta V_{(\text{ww})}}{RT}\right) = \frac{\left(a_{Fe}^{Gar}\right)^6}{\left(a_{Fe}^{Cord}\right)^6} \cdot \tilde{f}_{H_2O}^{3n}, \quad (9.2)$$

где K_{ww} — константа равновесия; ΔV_{ww} — объемный эффект реакции (9.ww) по твердым фазам; P — давление в барах; T — температура в °К; a — активность; $\tilde{f}$ — летучесть. В этом и других расчетах не учитывается изменение объемного эффекта в зависимости от P и T. Помимо реакции (9.ww) мы можем также рассмотреть следующую ионообменную реакцию:

$$\text{Fe-кордиерит} + \text{Mg-гранат} \rightleftharpoons \text{Fe-гранат} + \text{Mg-кордиерит}. \quad (9.\text{xx})$$

Рассматривая ионный обмен на однокатионной основе, имеем

$$K_{(\text{xx})} \exp\left(\frac{-P\Delta V_{(\text{xx})}}{RT}\right) = \frac{a_{Fe}^{Gar} a_{Mg}^{Cord}}{a_{Mg}^{Gar} a_{Fe}^{Cord}}. \quad (9.3)$$

Соотношения активность — состав в кордиерите и гранате точно не известны. Как бинарные Fe^{2+}-Mg-растворы, оба минерала могут считаться идеальными. Соотношения активность — состав для тройных и четверных гранатов с Ca и Mg при необходимости также можно использовать в расчетах. Уравнение (9.2) представим в виде

$$\Delta G\,(P, T) = 0 = \Delta G^0\,(1, T) + P\Delta V_{(\text{ww})} + 6RT \ln \frac{X_{Fe}^{Gar}}{X_{Fe}^{Cord}} + 3nRT \ln f_{H_2O}\,(P, T), \quad (9.4)$$

где активности заменены мольными долями идеальных растворов. Из экспериментально определенного равновесия чистых фаз имеем

$$G^0\,(1, T) = -P'\Delta V_{(\text{ww})} - 3nRT \ln f_{H_2O}\,(P', T). \quad (9.5)$$

Из уравнений (9.4) и (9.5) получаем

$$P = P' + \frac{1}{\Delta V_{(ww)}}\left\{3nRT \ln f_{H_2O}(P', T) - \right.$$

$$\left. - 3nRT \ln f_{H_2O}(P, T) - 6RT \ln \frac{X_{Fe}^{Gar}}{X_{Fe}^{Cord}}\right\}. \quad (9.6)$$

Исключая X_{Fe-Gar} из уравнения (9.6) с помощью уравнения (9.3), имеем

$$P = P' + \frac{1}{\Delta V_{(ww)}}\left[3n\{G_{H_2O}(P', T) - G_{H_2O}(P, T)\} - \right.$$

$$\left. - 6RT \ln \left\{\frac{K'_{(xx)} X_{Fe}^{Cord}}{(1 - X_{Fe}^{Cord} + K'_{(xx)} X_{Fe}^{Cord})\, X_{Fe}^{Cord}}\right\}\right], \quad (9.7)$$

где $K'_{(xx)} = K_{(xx)} \exp(-P\Delta V_{(xx)}/RT)$.

Составы сосуществующих граната и кордиерита из природных ассоциаций определены Рейнхардтом [656], Доллмейером и Доддом [143], Керри [141] и другими. Чтобы оценить влияние твердых растворов, можно выбрать

$$K'_{(xx)} = 5{,}5, \qquad T°C = 700, \qquad n = 0{,}55,$$

$$K'_{(xx)} = 8{,}5, \qquad T°C = 600, \qquad n = 0{,}5 \text{ или } 0{,}6.$$

Эти значения согласуются с данными по природным ассоциациям. Величина n_{H_2O} при 700°C взята из работы Вейсброда [826], и это же значение принято для 600°C. Объемный эффект ΔV_{ww} по твердым фазам равен —3,95 кал/моль/бар; этой же величиной пользовался Вейсброд. Мольный объем железистого кордиерита, согласно Хсю [362], принят равным 237 ± 1 мл/моль. На рис. 9.16 показано смещение кривых равновесия в зависимости от X_{Fe}^{Cord}. Кривая для чисто железистой фазы дана по Вейсброду [826]; она имеет несколько меньший наклон по сравнению с кривой Ричардсона [659].

Поскольку эти кривые имеют малый наклон, то небольшое изменение отношения Mg/Fe может вызвать значительное смещение равновесной температуры. Следовательно, в природных дивариантных ассоциациях какого-либо небольшого участка колебания величины отношения Fe/Mg для ассоциации кордиерит — гранат довольно ограниченны, и диапазон составов отражает изменения давления в большей мере, чем температуры. Это справедливо при условии, что общее давление и P_{H_2O} близки и гранаты не содержат значительных количеств Mn или Ca. Для богатых Ca гранатов в расчетах необходимо учитывать неидеальное поведение Ca-компонента [242].

На рис. 9.16 показана также расчетная величина смещения при 600°C, если величина n_{H_2O} изменяется от принятой величины 0,6 до 0,5. Диаграмма, построенная Вейсбродом, показывает, что при 750°C кривая зависимости P от n_{H_2O} при значениях последней свыше $\sim 0{,}55$ выполаживается. Следовательно, при 600°C и 3800 бар величина n_{H_2O} не будет сильно отличаться от 0,55. Нужно отметить, что вслед за Вейсбродом [826] здесь принимается, что в железистом и магнезиальном конечных членах n_{H_2O} одинаково.

Основываясь на опыте по исследованию распределения Fe^{2+} и Mg в сосуществующих минералах, было принято, что $K_{(xx)}$ с ростом температуры увеличивается. Вообще с ростом температуры коэффициенты распределения стремятся к единице. Однако, если по каким-либо причинам [141] $K_{(xx)}$ снизился до 3,2 при 600°C, качественно картина не меняется. На рис. 9.16 расчетные результаты, отвечающие $K_{(xx)} = 3{,}2$, показаны пунктирными линиями. Вуд [842] предположил, что n_{H_2O} в железистых и магнезиальных кордиеритах может сильно различаться. При отсутствии каких-либо определенных данных эта возможная разница в величине n_{H_2O} не может быть учтена в таких расчетах. Поскольку целью данного раздела является

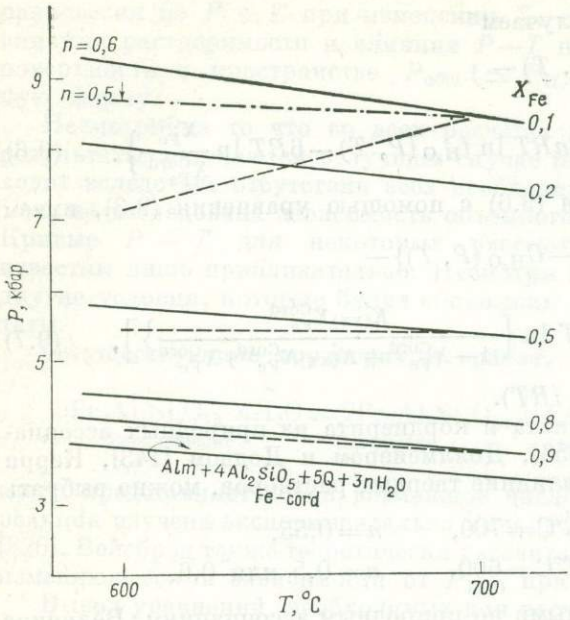


РИС. 9.16. Сплошными линиями показано смещение экспериментальной кривой Вейсброда [826] в зависимости от X_{Fe} в кордиерите.

n_{H_2O} в кордиерите равно 0,6. Штрих-пунктирной линией показан эффект изменения n_{H_2O} от 0,6 до 0,5 при 600° С. Пунктирная линия представляет изменение $K'_{(xx)}$ с 8,5 до 3,5.

демонстрация эффекта образования твердых растворов, реакции (9.ww) и (9.xx) можно заменить на исходные по характеру, но содержащие вместо кордиерита другую водосодержащую фазу.

Сосуществующие мусковит и санидин. Крец [435] исследовал составы сосуществующих мусковита и щелочного полевого шпата при 550°C 2 кбар и при мольных долях $X^{Ms}_{Na} = 0{,}089$ и $X^{Fs}_{Na} = 0{,}261$. Имеется некоторая предварительная информация по твердым растворам мусковит — парагонит и альбит — санидин. Используя выражения Эйгстера и др. [202] и Вальдбаума и Томпсона [815], можно рассчитать параметры Маргулеса W_{G1} и W_{G2} при 550°C и 2 кбар для твердых растворов как слюды, так и полевого шпата. Для слюды $W_{G1} = 3390$ и $W_{G2} = 4751$ кал/моль, а для полевого шпата $W_{G1} = 2584$ и $W_{G2} = 4624$ кал/моль. Активности в бинарных растворах мусковит — парагонит и альбит — санидин могут быть вычислены по соотношениям

$$RT \ln a_A = X_B^2 W_{G1} + 2X_A (W_{G2} + W_{G1}), \tag{9.8}$$

$$RT \ln a_B = X_A^2 W_{G2} + 2X_B (W_{G1} - W_{G2}). \tag{9.9}$$

Теперь мы можем рассмотреть реакции

$$\underset{\text{мусковит}}{KAl_3Si_3O_{10}(OH)_2} + \underset{\text{кварц}}{SiO_2} \rightleftharpoons \underset{\text{калишпат}}{KAlSi_3O_8} + \underset{\text{Al-силикат}}{Al_2SiO_5} + \underset{\text{флюид}}{H_2O}, \tag{9.yy}$$

$$\underset{\text{калишпат}}{KAlSi_3O_8} + \underset{\text{парагонит}}{NaAl_3Si_3O_{10}(OH)_2} \rightleftharpoons \underset{\text{альбит}}{NaAlSi_3O_8} + \underset{\text{мусковит}}{KAl_3Si_3O_{10}(OH)_2}, \tag{9.zz}$$

для которых условиями равновесия являются

$$K_{(yy)} \exp\left(\frac{-P\Delta V_{(yy)}}{RT}\right) = \frac{a_K^{Fs}}{a_K^{Ms}} f_{H_2O}, \tag{9.10}$$

$$K_{(zz)} \exp\left(\frac{-P\Delta V_{(zz)}}{RT}\right) = \frac{a_{Na}^{Fs} a_K^{Ms}}{a_K^{Fs} a_{Na}^{Ms}} = K'_{(zz)}. \tag{9.11}$$

Следуя тем же путем, что и для кордиерит-гранатового равновесия, влияние смесимости может быть рассчитано с использованием выражения

$$P = P' + \frac{1}{\Delta V_{(yy)}}\left\{G_{H_2O}(P',T) - G_{H_2O}(P,\ T) - RT\ln\frac{a_K^{Fs}}{a_K^{Ms}}\right\}. \qquad (9.12)$$

Для реакции с участием чистых фаз (9.уу) экстраполяция данных Альтхауса и др. [16] дает $P' = 400$ бар. Подставляя $P' = 400$ бар, $\Delta V_{(yy)} = 0{,}0722$, $T = 848$°K, $a_K^{Ms} = 0{,}92$, $a_K^{Fs} = 0{,}79$ и принятую по Бернему и др. [96] G_{H_2O} (400 бар, 550°C) в уравнение (9.12), получаем новое равновесное давление, равное 450 — 500 бар. (Заметьте, что составы сосуществующих минералов отвечают 550°C и 2 кбар, а не 400 бар, как принято здесь.) Смещение невелико. Если изменить X_K^{Fs} с 0,739 на 0,7, сохранив $K'_{(zz)}$ прежней, то равновесное давление изменится на величину всего лишь около 50 бар. Для небольших вариаций состава эффект, таким образом, не очень значительный. Мы не должны ожидать больших изменений в мольных долях при 550°C, поскольку это приведет составы в область несмесимости одного или обоих твердых растворов. Заметьте, что в этом случае как слюда, так и полевой шпат имеют положительное отклонение от идеальности. Эффект неидеальности частично уничтожается, но мусковит-парагонитовый раствор более неидеален, чем альбит-санидиновый. В данном случае изменение равновесного давления меньше, чем было бы при идеальности растворов.

Сосуществующие актинолит, орто- и клинопироксены. Эти три минерала, вместе с кварцем и водой, связаны реакцией (9.aaa):

$$\underset{\text{актинолит}}{Ca_2Mg_5Si_8O_{22}(OH)_2} \rightleftharpoons \underset{\text{клинопироксен}}{2CaMgSi_2O_6} + \underset{\text{ортопироксен}}{3MgSiO_3} + \underset{\text{кварц}}{SiO_2} + \underset{\text{флюид}}{H_2O}. \qquad (9.aaa)$$

Ионообменная реакция может быть записана в виде

1/5 Mg-актинолит + Fe-ортопироксен $\rightleftharpoons$ Mg-ортопироксен + 1/5 Fe-актинолит, (9.bbb)

1/5 Mg-актинолит + Fe-клинопироксен $\rightleftharpoons$ Mg-клинопироксен + 1/5 Fe-актинолит. (9.ccc)

Условия равновесия этих реакций:

$$K_{(aaa)}\exp\left(\frac{-P\Delta V_{(aaa)}}{RT}\right) = \frac{(X_{Mg}^{Cpx})^2\,(X_{Mg}^{Opx})^3}{(X_M^{Act})^5}\,f_{H_2O}, \qquad (9.13)$$

$$K_{(bbb)}\exp\left(\frac{-P\Delta V_{(bbb)}}{RT}\right) = \frac{X_{Mg}^{Act}(1-X_{Mg}^{Opx})}{(1-X_{Mg}^{Act})\,X_{Mg}^{Opx}} = K'_{(bbb)}, \qquad (9.14)$$

$$K_{(ccc)}\exp\left(\frac{-P\Delta V_{(ccc)}}{RT}\right) = \frac{X_{Mg}^{Act}(1-X_{Mg}^{Cpx})}{(1-X_{Mg}^{Act})\,X_{Mg}^{Cpx}} = K'_{(ccc)}. \qquad (9.15)$$

Произведя преобразования, как и ранее с другими реакциями, получаем

$$P - P' = \frac{1}{\Delta V_{(aaa)}}[G_{H_2O}(P',\ T) - G_{H_2O}(P,\ T) + 2RT\ln\{K'_{(ccc)}(1-X_{Mg}^{Act}) + X_{Mg}^{Act}\} + 3RT\ln\{K'_{(aaa)}(1-X_{Mg}^{Act}) + X_{Mg}^{Act}\}]. \qquad (9.16)$$

В уравнениях (9.13) — (9.15) принято, что кварц стехиометричен, а другие минералы являются идеальными растворами. Ортопироксен и клинопироксен (с позицией $M2$, почти заполненной кальцием) являются несколько неидеальными [701, 697]. Отклонения от идеальности в обоих случаях положительные, так что произойдет их частичное сокращение. Влияние неидеальности будет показано в следующем примере.

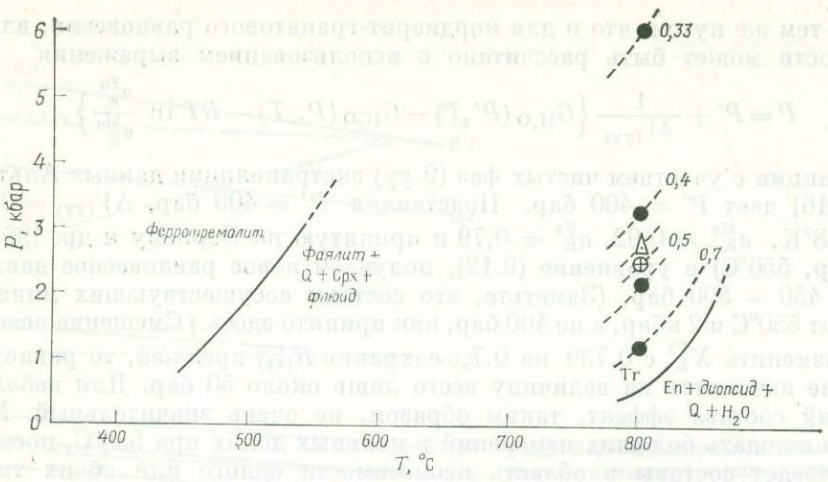


РИС. 9.17. Кривые разложения ферротремолита [188] и тремолита [63] и смещение равновесного давления при 800 °С в зависимости от X_{Mg} в актинолите.

Данные согласуются между собой; см., однако, рис. 9.18. Влияние изменения ΔV с составом показано по кривой $X_{Mg} = 0{,}5$ стрелкой возле кружка с крестиком, а влияние неидеальности — стрелкой к треугольнику с точкой.

Исследование Креца [430] показало, что распределение Fe^{2+} и Mg между пироксенами метаморфических пород удовлетворяет следующему условию:

$$\frac{X_{Mg}^{Cpx}(1-X_{Mg}^{Opx})}{X_{Mg}^{Opx}(1-X_{Mg}^{Cpx})} = 1{,}80. \qquad (9.17)$$

Аналогичный коэффициент распределения для изверженных пород равен 1,30. При 800°С величина коэффициента распределения определена в 1,67. Так как Мюллер [548] обнаружил, что в породах высоких ступеней метаморфизма $X_{Mg}^{Act} = X_{Mg}^{Cpx}$, то $K'_{(bbb)} = 1{,}67$. Данные по равновесным P и T реакции (9.aaa) для магнезиальных конечных членов получены Бойдом [63] и приведены на рис. 9.17. Теперь можно рассчитать эффект изменения X_{Mg}^{Act}, подставив в уравнение (9.16) соответствующие величины. Поскольку $X_{Mg}^{Act} = X_{Mg}^{Cpx}$, то $K'_{(ccc)}$ равно единице. По Роби и Вальдбауму [672], $\Delta V_{(aaa)} = -0{,}57$ кал/бар. На рис. 9.17 видно, что изменение X_{Mg} вызывает значительный сдвиг по давлению. Это смещение кривой равновесия согласуется с данными Эрнста [188] по разложению ферротремолита. Однако следует обсудить несколько других пунктов.

В этом и других расчетах мы пренебрегаем изменением объемного эффекта с составом. Изменение же $\Delta V_{(aaa)}$ приводит к некоторым последствиям. Например, если в X_{Mg}^{Act} $\Delta V_{(aaa)}$ меняется от —0,57 до —0,64 кал/бар/°С, смещение равновесного давления достигает 400 бар, как видно на рис. 9.17.

Как уже упоминалось выше, в железомагнезиальных минералах существуют, по-видимому, небольшие положительные отклонения от идеальности. При $X_{Mg}^{Act} = 0{,}5$ состав сосуществующего ортопироксена $X_{Mg}^{Opx} = 0{,}37$. Предположим, что a_{Mg}^{Act} равна 0,55 (принятая величина) и $a_{Mg}^{Opx} = 0{,}40$ [698]. Если $K'_{(bbb)}$ остается равным 1,0, мы находим, что при 800°С равновесное давление будет 2730 бар вместо 2150 бар для идеального случая. Это смещение также показано на рис. 9.17.

Наконец, интригующий результат расчетов показан на рис. 9.18. При 800°С с понижением X_{Mg}^{Act} равновесное давление непрерывно возрастает. При 6200 бар X_{Mg}^{Act} близко к 0,3316. При дальнейшем снижении X_{Mg}^{Act} для

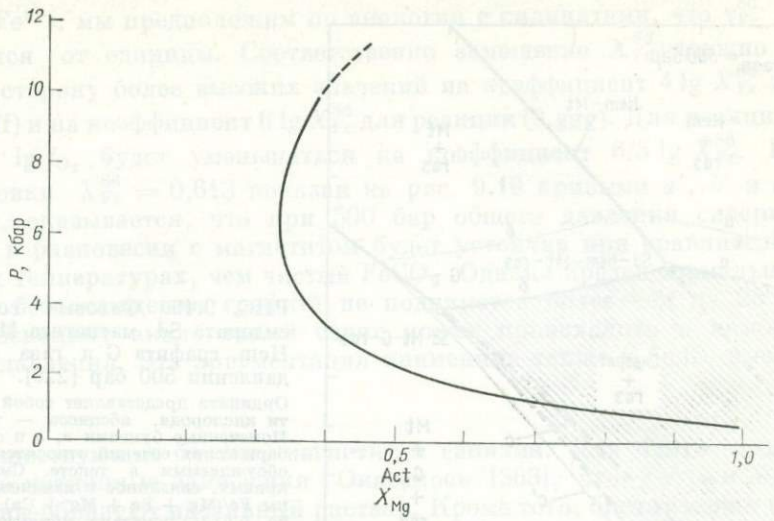


РИС. 9.18. График зависимости равновесного давления ($P_{общ} = P_{H_2O}$) от X_{Mg} в актинолите при 800 °С; обсуждение см. в тексте.

уравнения (9.16) отсутствует решение. Составы актинолита (X_{Mg}^{Act}), для которых возможно решение при давлениях свыше 6200 бар, нанесены на рис. 9.18, который показывает, что в диапазоне составов X_{Mg}^{Act} от 0,5 до 0,3316, а возможно, даже и от 1,0 до 0,3316 существуют два равновесных давления. Высокие значения P могут располагаться за пределами стабильности рассматриваемой ассоциации актинолит — пироксен.

В распоряжении авторов нет данных по составам сосуществующих актинолита, ортопироксена и Са-пироксена в тройной природной ассоциации. Однако нет причин, по которым такая ассоциациия не могла бы существовать при $X_{Mg}^{Act} = 0{,}33$. Влияние возможной неидеальности и изменения ΔV уже были рассмотрены, и сдвиг по давлению в этих условиях происходит в ином направлении. Возможное объяснение состоит в том, что расчетное давление критически зависит от величины экспериментально определенного равновесного давления для чистых фаз.

Система Fe — C — O. Мюллер [564], используя экспериментальные данные Вейднера [824, 825] и Френча [229], рассмотрел влияние вариаций состава на стабильность сидерита. Фазовые соотношения в представлении Френча [229] для изобарического сечения с давлением флюида 500 бар показаны на рис. 9.19. Это сечение срезает реакционные поверхности, разделяющие фазовые объемы гематита, магнетита, сидерита и графита и две моновариантные пространственные кривые, определяемые ассоциациями сидерит — гематит — магнетит — газ (флюид) и сидерит — магнетит — графит — газ (флюид). При величине летучести кислорода ниже поверхности графитовой реакции (Gr) общее давление всех газовых веществ в системе Fe—C—O ниже 500 бар, так что система находится в конденсированном состоянии. Однако, если допустить присутствие инертного газа, например аргона, так чтобы общее давление стало равно 500 бар, реакция

$$\underset{\text{сидерит}}{3FeCO_3} \rightleftharpoons \underset{\text{магнетит}}{Fe_3O_4} + \underset{\text{графит}}{3C} + \underset{\text{флюид}}{{}^5/_2O_2} \qquad (9.ddd)$$

становится моновариантной и на рис. 9.19 определяется кривой c. Хотя в реакции (9.ddd) мы учли только O_2 и инертный газ, газовая фаза будет содержать также некоторое количество CO_2, CO и других веществ, обусловленных общим равновесием, как показывает альтернативная запись реакции:

$$3FeCo_3 + 5CO \rightleftharpoons Fe_3O_4 + 3C + 5CO_2. \qquad (9.ccc)$$

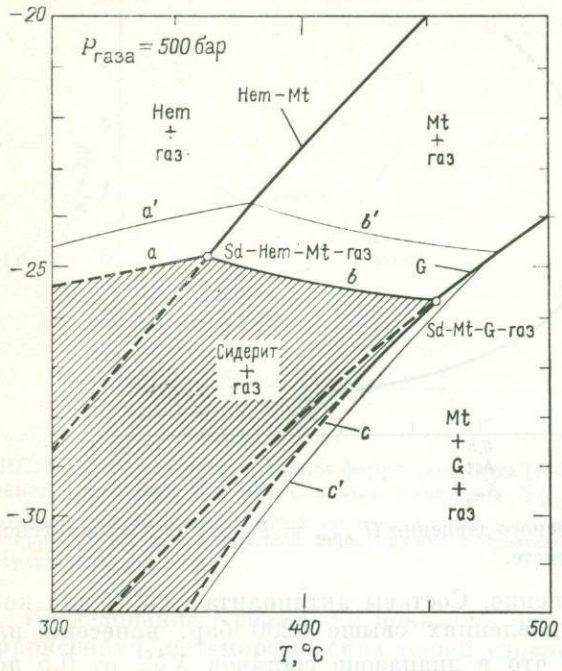


РИС. 9.19. Фазовые соотношения сидерита Sd, магнетита Mt, гематита Hem, графита G и газа при общем давлении 500 бар [229].

Ордината представляет собой lg летучести кислорода, абсцисса — температура. Помеченные буквами *a*, *b* и *c* кривые изобарических сечений относятся к реакциям, обсуждаемым в тексте. Смещение этих кривых, связанное с изменением величины Fe/(Mg + Fe + Mg + Ca) от единицы до 0,613, показано кривыми *a′*, *b′* и *c′* при допущении, что сидерит ведет себя как идеальный раствор. Хотя общие аспекты этой диаграммы согласуются с данными Вейднера [825], последние показывают, что при давлениях газа свыше 5 кбар поле устойчивости сидерита продолжается до температур, превышающих 600° С, при давлениях газа, превышающих 5 кбар [564].

Согласно Френчу [229], даже при высоких давлениях флюида фазовое пространство сидерита ограничено температурами порядка 500°С или ниже. Вейднер [825] однако, пришел к заключению, что чистый железистый сидерит стабилен до температур свыше 600°С при 5 кбар, что отвечает условиям регионального метаморфизма высоких ступеней.

Сидерит, по-видимому, устойчиво сосуществует с ортопироксеном [408, 99] до температур свыше 500°С. Дополнительная термальная устойчивость может быть вызвана образованием твердых растворов с $MgCO_3$ и $MnCO_3$, как показано ниже. Рассмотрим реакцию (9.ddd) и следующие реакции:

$$\underset{\text{сидерит}}{2FeCO_3} + {}^1/_2O_2 \rightleftharpoons \underset{\text{гематит}}{Fe_2O_3} + \underset{\text{флюид}}{2CO_2}, \qquad (9.fff)$$

$$\underset{\text{сидерит}}{3FeCO_3} + {}^1/_2O_2 \rightleftharpoons \underset{\text{магнетит}}{Fe_3O_4} + \underset{\text{флюид}}{3CO_2}. \qquad (9.ggg)$$

Уравнения равновесия имеют вид

$$\lg K_{(ddd)} = \frac{P\Delta V_{(eee)}}{4{,}576T} + \frac{5}{2}\lg f_{O_2} - 3\lg X_{Fe}^{Sd}\gamma_{Fe}^{Sd}, \qquad (9.18)$$

$$\lg K_{(fff)} = \frac{P\Delta V_{(fff)}}{4{,}576T} - \frac{1}{2}\lg f_{O_2} + 2\lg f_{CO_2} - 2\lg X_{Fe}^{Sd}\gamma_{Fe}^{Sd}, \qquad (9.19)$$

$$\lg K_{(ggg)} = \frac{P\Delta V_{(ggg)}}{4{,}576T} - \frac{1}{2}\lg f_{O_2} - 3\lg f_{CO_2} - 3\lg X_{Fe}^{Sd}\gamma_{Fe}^{Sd}. \qquad (9.20)$$

Здесь P — общее давление, ΔV относится к твердым фазам, f с индексом O_2 или CO_2 означает летучесть газовых (флюидных) веществ, X_{Fe}^{Sd} и γ_{Fe}^{Sd} означают соответственно мольную долю и коэффициент активности $FeCO_3$ в сидерите, а K — константа равновесия (зависит только от температуры).

Батлер [99] исследовал сидерит, сосуществующий с кварцем, ортопироксеном, куммингтонитом, анкеритом и магнетитом и имеющий состав (в мольных долях) $FeCO_3$ 0,613; $MnCO_3$ 0,117; $MgCO_3$ 0,243; $CaCO_3$ 0,027. Хотя зависимость γ_{Fe}^{Sd} от состава неизвестна (при главных компонентах Mg^{2+},

Mn^{2+} и Fe^{2+}), мы предположим по аналогии с силикатами, что γ_{Fe}^{Sd} несильно отличается от единицы. Соответственно замещение X_{Fe}^{Sd} должно сместить $\lg f_{O_2}$ в сторону более высоких значений на коэффициент $4 \lg X_{Fe}^{Sd}$ для реакции (9.fff) и на коэффициент $6 \lg X_{Fe}^{Sd}$ для реакции (9.ggg). Для реакции (9.ddd), однако, $\lg f_{O_2}$ будет уменьшаться на коэффициент $6/5 \lg X_{Fe}^{Sd}$. Результат подстановки $X_{Fe}^{Sd} = 0{,}613$ показан на рис. 9.19 кривыми a', b' и c'. Таким образом, оказывается, что при 500 бар общего давления сидерит такого состава в равновесии с магнетитом будет устойчив при сравнительно более высоких температурах, чем чистый $FeCO_3$. Однако предел термальной устойчивости без осаждения графита не поднимется более чем на 25°C. Кроме того, поскольку аналогичный сдвиг может происходить и независимо от общего давления. Эта аргументация применима также к более высоким давлениям.

Сосуществующие биотит, магнетит и санидин. Для биотита характерны сложные катионные замещения. Оказалось [563], что Fe^{2+}- и Mg^{2+}-конечные члены образуют идеальный раствор. Кроме того, биотит может содержать различные концентрации Al^{3+}, Fe^{3+} и Ti^{4+}. Ратерфорд [691] исследовал стабильность биотитов в ряду аннит $K_2Fe_6Al_2Si_6O_{20}(OH)_4$ — глиноземистый биотит $K_2Al_6Al_2Al_6O_{20}(OH)_4$. Глиноземистый биотит устойчив до более высоких температур, чем аннит. При 2 кбар давления флюида богатый глиноземом биотит стабилен до 555°C с гематит-магнетитовым буфером, до 763°C с магнетит-герцинит-корундовым буфером, до 820°C с буфером Ni—NiO и до 860°C с кварц-фаялит-магнетитовым буфером. Мы можем рассчитать влияние образования твердого раствора в биотите по реакции (считая ортоклаз стехиометричным)

$$\underset{\text{тв. р-р биотита}}{KFe_3AlSi_3O_{10}(OH)_2} + \underset{\text{флюид}}{{}^1/_2O_2} \rightleftharpoons \underset{\text{тв. р-р магнетита}}{Fe_3O_4} + \underset{\text{ортоклаз}}{KAlSi_3O_8} + \underset{\text{флюид}}{H_2O}. \quad (9.hhh)$$

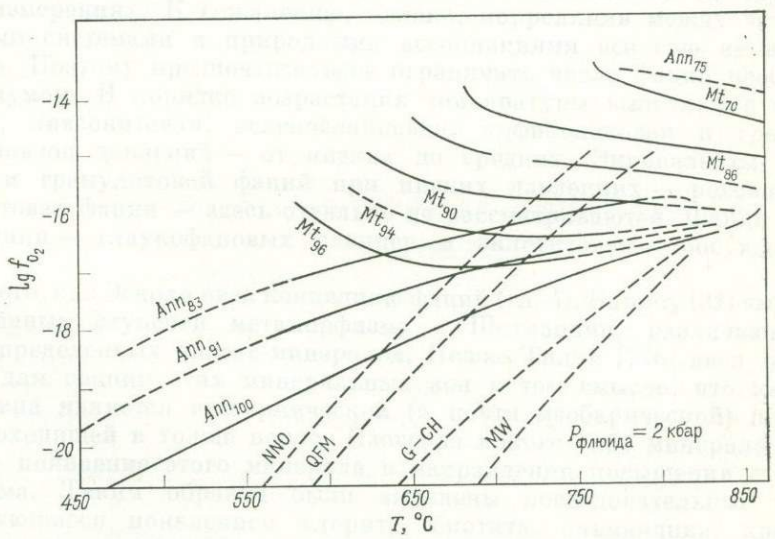


РИС. 9.20. Изолинии составов глиноземистого биотита и магнетитового твердого раствора [691].
G-CH — графит-метановый буфер (см. табл. 8.1).

Константа равновесия определяется соотношением

$$K_{(hhh)} \exp\left(\frac{-P\Delta V_{(hhh)}}{RT}\right) = \frac{X_{Fe}^{Mt}\gamma_{Fe}^{Mt} f_{H_2O}}{X_{Fe}^{Bi}\gamma_{Fe}^{Bi} f_{O_2}^{1/2}}, \qquad (9.21)$$

или, в логарифмической форме,

$$\lg K_{(hhh)} = \frac{P\Delta V_{(hhh)}}{2{,}303RT} + \lg \frac{X_{Fe}^{Mt}\gamma_{Fe}^{Mt}}{(X_{Fe}^{Bi}\gamma_{Fe}^{Bi})^3} + \lg f_{H_2O} - \frac{1}{2}\lg f_{O_2}, \qquad (9.22)$$

где $K_{(hhh)}$ — константа равновесия, зависящая только от температуры. Очевидно, что $\lg f_{O_2}$ изменится на коэффициент $2\lg X_{Fe}^{Mt} a_{Fe}^{Mt}/(X_{Fe}^{Bi} a_{Fe}^{Bi})^3$, если подставить величину последнего в уравнение (9.22). Рассмотрим точку $X_{Fe}^{Bi} = 0{,}91$, $X_{Fe}^{Mt} = 0{,}96$, пересечение кривых Ann_{91} и Mt_{96} (рис. 9.20). Эта точка лежит приблизительно на 700°C и при величине $\lg f_{O_2}$ около —17. Для сравнения точка Ann_{100} при 700°C лежит на —17,8. Если $(\gamma_{Fe}^{Mt}/\gamma_{Fe}^{Bi})^3$ равно единице, то разница между этими двумя точками, согласно уравнению (9.22), должна быть значительно меньше. Это может означать, как и предполагалось, что γ_{Fe}^{Mt} и γ_{Fe}^{Bi} не равны единице. Твердый раствор $Fe_3O_4 - FeAl_2O_4$ неидеален, с положительным отклонением от идеальности. Следовательно, вполне вероятно, что a_{Fe}^{Mt} равно не 0,96, а 0,98. Этого недостаточно, чтобы объяснить смещение по $\lg f_{O_2}$, и мы должны предполагать, что a_{Fe}^{Bi} должна быть равна 0,79, что означает значительное отрицательное отклонение от идеальности в растворе аннит — $KAl_3AlAl_3O_{10}(OH)_2$.

Из различных примеров фазовых равновесий, рассмотренных в этом разделе, очевидно, что термодинамические данные по твердым растворам необходимы для изучения петрогенетических процессов. Пока не будет необходимых данных по флюидным и твердым растворам, оценки температуры и давления метаморфических ассоциаций останутся неопределенными.

10. МИНЕРАЛЬНЫЕ ФАЦИИ МЕТАМОРФИЧЕСКИХ ПОРОД

Классификация минеральных фаций вкратце излагалась в гл. 4. Эту главу мы начнем с определения минеральных фаций метаморфических пород по Рамбергу [644]: «Породы, образованные или перекристаллизованные в некотором PT-поле, ограниченном стабильностью некоторых критических минералов определенного состава, принадлежащих к той же минеральной фации». Так, на рис. 4.3 различным участкам PT-поля присвоены разные наименования, такие, как фация зеленых сланцев, гранулитовая фация и т. д. Концепция фаций представляет наиболее удобную основу для рассмотрения метаморфических пород. Мы, однако, не должны забывать об ее искусственности и предварительном качественном характере. В настоящее время среди исследователей крепнет убеждение, что число фаций необходимо свести к минимуму, а использование субфаций совершенно нереалистично. Винклер [839] предложил четырехчленную классификацию метаморфизма без наименования фаций: очень низкая степень, низкая степень, средняя степень и высокая степень.

Первоначально фации были выделены на основе природных минеральных ассоциаций. Необходимо выявить связь между их PT-полями и экспериментальными данными, а также расчетами, основанными на термохимических измерениях. К сожалению, однако, корреляция между экспериментальными системами и природными ассоциациями все еще не вполне прослежена. Поэтому предпочтительнее ограничить число фаций необходимым минимумом. В порядке возрастания температуры выделяются фации цеолитовая, лавсонитовая, зеленосланцевая, амфиболитовая и гранулитовая. Диапазон давлений — от низких до средних. Эквиваленты амфиболитовой и гранулитовой фаций при низких давлениях — роговиковая и санидинитовая фации — здесь отдельно не рассматриваются. Фации высокого давления — глаукофановых сланцев и эклогитовая — обсуждаются в гл. 11.

Еще до того, как Эскола ввел концепцию фаций (гл. 4), Барроу [31] выделил зоны различных ступеней метаморфизма в Шотландии, различающиеся наличием определенных индекс-минералов. Позже Тилли [776] ввел термин «изограда» для границ этих минеральных зон в том смысле, что каждая такая граница является изотермической (и почти изобарической) поверхностью, проходящей в толще пород. Изограда какого-либо минерала отмечает первое появление этого минерала в направлении повышения степени метаморфизма. Таким образом были выделены последовательные зоны, характеризующиеся появлением хлорита, биотита, альмандина, кианита и силлиманита в породах пелитового состава. Поскольку Тилли подчеркивал необходимость сравнения пород непременно одинакового валового состава, определение изограды соответствует концепции Эсколы. Однако на практике концепции изоград и метаморфических зон вызвали многочисленные нарека-

ния, и исследователи вообще, по-видимому, не прониклись сознанием необходимости сравнивать только изохимические серии пород. Они, во всяком случае косвенно, отождествляют зоны, наблюдаемые в поле в отдельных участках, с универсальными фациями или их подразделениями. Некоторые авторы также допускают возможность определения фаций с точки зрения химических потенциалов или летучестей некоторых составляющих, таких, как H_2O, CO_2 и H_2S [234]. Однако эти вещества являются переменными состава, и их использование нарушает принцип фаций и его термодинамическую простоту.

Недостаток, органически присущий концепции изоград и зон метаморфизма, состоит в том, что очень трудно определить положение данной породы в поле валового состава. Это редко удается сделать точно даже при самых надежных химических анализах, потому что неизвестно, совпадает ли объем материала, проанализированного на валовой состав, с тем равновесным объемом минеральных ассоциаций, который наблюдался в шлифах или представлен анализированными минеральными фазами. Трудно также независимо определить фугитивности летучих веществ, что необходимо для рассмотрения состава по отношению к этим компонентам. Следовательно, предпочтительнее использовать минеральные ассоциации, чем отдельные индекс-минералы. Гольдшмидт (1911 г.)[1], конечно, сознавал это, применяя правило фаз к таким ассоциациям. Чтобы получить количественные результаты, мы должны исследовать эти ассоциации более детально и применять, где возможно, для анализа многокомпонентных равновесий аналитические выражения термодинамики и статистической механики. Эти общие методы были предложены Рамбергом [637, 644].

Одна из ранних попыток связать минеральные фации с температурой и давлением была предпринята Миясиро [526], который наложил фациальные поля на фазовую диаграмму полиморфов Al_2SiO_5. Другие общие корреляции были сделаны Хиетанен [346], Тернером [785] и в последнее время Винклером [839]. Петрогенетические сетки для отдельных систем были построены Олби [4], Хессом [335], Хошеком [357], Грантом [266], Лиу [470], Шрейером и Зейфертом [712] и др. На рис. 10.1 изображены некоторые последние экспериментальные данные. На этом рисунке показано несколько важных равновесий в PT-поле и регионально-метаморфические породы подразделены на четыре минеральные фации, или четыре ступени метаморфизма: цеолит-лавсонитовую, зеленосланцевую, амфиболитовую и гранулитовую. В последующих разделах даются краткое описание, важнейшие реакции и теоретическое обоснование их выделения.

Диагенез и метаморфизм; цеолитовая и лавсонитовая фации

Наше детальное описание метаморфических фаций представляется целесообразным начать с обсуждения ранних стадий метаморфизма. Первоначальные химические и минералогические изменения, которым подвергаются породы при низких температурах и давлениях, считаются «диагенетическими». Превосходное исследование химии диагенеза выполнено Бернером [40].

Согласно Кумсу и др. [134], цеолитовая фация может рассматриваться как связующее звено между метаморфизмом и диагенезом. Однако поскольку большинство обычных осадков представляют собой глинистые сланцы и граувакки, среди них наиболее обильны минералы группы глин, в особенности слюдоподобные «монтмориллоноиды». Монтмориллоноиды представляют собой существенно диоктаэдрические или триоктаэдрические слюды с дефицитом межслоевых катионов и значительными и непостоянными коли-

[1] Вант-Гофф и другие еще раньше применили правило фаз для несиликатных минеральных систем.

чествами межслоевой воды. Дефицит заряда между слоями компенсирован замещением в октаэдрическом и тетраэдрическом каркасе [293]. Однако нам известно, что, когда осадки перестраиваются в метаморфические породы низкой степени метаморфизма, монтмориллоноиды обычно замещаются настоящими слюдами с полным комплектом щелочных ионов в межслоевых пространствах. Таким образом, если мы обозначим содержание катиона в монтмориллоноиде фракционной переменной n, а содержание воды — переменной m, то можем записать следующую реакцию как один из видов перехода, который, по-видимому, происходит при раннем метаморфизме или далеко зашедшем диагенезе:

$$\underset{\text{монтмориллоноид}}{(\mathrm{Na,\ K})_n\mathrm{Al_2}(\mathrm{Si}_{4-n}\mathrm{Al}_n)\mathrm{O}_{10}(\mathrm{OH})_2\cdot m\mathrm{H_2O}} + (1-n)\ \underset{\text{полевой шпат}}{(\mathrm{Na,\ K})\mathrm{AlSi_3O_8}} \rightleftharpoons$$

$$\underset{\text{белая слюда}}{(\mathrm{Na,\ K})\mathrm{Al_2}(\mathrm{Si_3Al})\mathrm{O}_{10}(\mathrm{OH})_2} + 4(1-n)\underset{\text{кварц}}{\mathrm{SiO_2}} + m\underset{\text{флюид}}{\mathrm{H_2O}}. \qquad (10.\mathrm{a})$$

В этом примере дефицит щелочей в монтмориллоноиде полностью компенсируется замещением Si^{4+} в тетраэдрическом каркасе, в результате чего освобождается кремнекислота. Эта реакция особенно интересна, поскольку в ней не происходит выделения или поглощения иной воды, кроме присутствующей в межслоевых пространствах монтмориллоноида.

Если исходный материал состоит из смеси каолинита и полевого шпата, может происходить следующая реакция:

$$\underset{\text{каолинит}}{\mathrm{Al_4Si_4O}_{10}(\mathrm{OH})_8} + 2\underset{\text{полевой шпат}}{(\mathrm{Na,\ K})\mathrm{AlSi_3O_8}} \rightleftharpoons$$

$$2\underset{\text{слюда}}{(\mathrm{Na,\ K})\mathrm{Al_2}(\mathrm{Si_3Al})\mathrm{O}_{10}(\mathrm{OH})_2} + 4\underset{\text{кварц}}{\mathrm{SiO_2}} + 2\underset{\text{флюид}}{\mathrm{H_2O}}. \qquad (10.\mathrm{b})$$

Равновесия реакций типа (10.a) и (10.b), вероятно, всегда сильно смещены вправо, поскольку следует ожидать, что смесь глины и полевого шпата, образовавшаяся при механической седиментации, должна быть термодинамически нестабильна. Это особенно очевидно в случае реакции (10.b) и было отмечено Гаррелсом и Говардом [247].

Причина, по которой такие реакции, как (10.a) и (10.b), не происходят немедленно после отложения осадка, состоит, конечно, в высоких энергиях активации, требующихся для перестройки тетраэдрического и октаэдрического каркасов глинистых минералов. Этого нельзя сказать о катионном содержимом межслоевых пространств, которое с легкостью подвергается обмену, и такие обмены, несомненно, происходят при каждом изменении в окружающем флюиде. Эти обменные равновесия обсуждались в гл. 2. Свободные энергии активации некоторых отложенных из растворов глин также, по-видимому, низки. Об этом свидетельствует явно быстрый рост таких глинистых минералов, как глауконит, в поверхностных слоях некоторых недавних морских осадков.

Нестабильные вещества в низкотемпературных условиях подвергаются разнообразным изменениям. Особенно подвержены изменениям продукты высокотемпературных процессов, такие, как вулканические стекла, изверженные и метаморфические минералы высоких ступеней. Среди крупнейших месторождений монтмориллонитовых глин есть такие, которые образовались в результате изменения слоев вулканического пепла, вероятно, в обстановке высокой активности кремнекислоты, обусловленной наличием аморфного кремнезема[1]. Другие изменения приводят к образованию цеолитов и альбитизации плагиоклаза.

[1] В этом случае монтмориллонит является продуктом раннего диагенеза, тогда как по реакциям (10.a) и (10.b) он представляет собой реагирующее вещество в данном процессе. Такое поведение ничуть не противоречиво и происходит главным образом в результате изменений состава и температуры окружающей среды.

Кроме реакций между нестабильными продуктами седиментации и вулканизма для цеолитовой фации характерны также прогрессивные изменения ранее стабильных ассоциаций. Монтмориллоноиды и другие глинистые минералы, образовавшиеся как стабильные продукты в данной диагенетической обстановке, переходят в другие, несколько отличные ассоциации, когда эти условия незначительно изменяются. В Новой Зеландии, например, при некотором повышении температуры и давления в процессе погружения вулканических отложений прослеживается последовательное замещение одних цеолитов другими [134]. Так, гейландит-анальцим-кварцевые ассоциации сменяются ломонтит-альбит-кварцевыми. Сердам [756] отмечал, что даже очень тонкие отличия в составе флюидной фазы являются существенными и создают значительные области перекрытия таких критических минералов, как ломонтит, вайракит, пренит, пумпеллиит и эпидот.

Вот некоторые из экспериментально изученных равновесий, которые могут происходить в условиях цеолит-лавсонитовой фации (рис. 10.1):

$$\text{анальцим} + \text{кварц} \rightleftarrows \text{альбит} + H_2O, \qquad (1)$$

$$\text{ломонтит} \rightleftarrows \text{лавсонит} + 2\ \text{кварц} + \text{флюид}, \qquad (3)$$

$$\text{ломонтит} = \text{вайракит} + \text{флюид}, \qquad (4)$$

$$\text{лавсонит} + \text{кварц} = \text{вайракит}, \qquad (7)$$

$$\text{пумпеллиит} + \text{кварц} + \text{хлорит} = \text{клиноцоизит} + \text{актинолит} + H_2O. \qquad (8)$$

Кривая жадеит + кварц = альбит также частично располагается в высокотемпературной части этой фации. Еще несколько других цеолитовых равновесий обсуждается в гл. 11.

Переход от цеолит-лавсонитовой фации к зеленосланцевой. Цеолит-лавсонитовая фация примерно соответствует низкотемпературному подразделению метаморфизма по Винклеру [839]. Винклер предложил считать диагностическими для этого подразделения следующие минералы: ломонтит, пренит, пумпеллиит, лавсонит и слабо раскристаллизованный иллит. На рис. 10.1 верхняя граница по температуре цеолит-лавсонитовой фации проведена примерно параллельно кривым равновесия реакций

$$\text{вайракит} = \text{кварц} + \text{анортит} + \text{флюид}, \qquad (5)$$

$$\text{лавсонит} = \text{анортит} + \text{флюид}, \qquad (9)$$

$$\text{лавсонит} = \text{цоизит} + \text{кианит} + \text{кварц} + \text{флюид}. \qquad (9A)$$

Граница фации проведена несколько ниже температуры равновесия реакций в системе Al_2O_3 — SiO_2 — H_2O, поскольку перенесение экспериментальных результатов на природные системы требует введения некоторой поправки. Необходимо учитывать присутствие Na_2O и Fe_2O_3, приводящее к образованию либо новых фаз, либо твердых растворов в плагиоклазе и эпидоте. Последний эффект вызывает смещение кривых дегидратации в направлении более низких температур. Кроме того, очень большое влияние на большинство реакций от (*1*) до (*8*) может оказать прибавление CO_2 к газовой фазе. Как показали Олби и Зен [7] и Кумс и др. [136], увеличение химического потенциала CO_2 может привести к значительному сдвигу этих равновесий в сторону более низких температур.

Помимо влияния химического состава интерпретацию различных реакций на этой ступени метаморфизма затрудняют также кинетические соображения. Этот аспект обсуждался Зеном [869], Лиу [470, 471], А. Томпсоном [764, 765] и др. На реакцию оказывает влияние также природа исходного материала, так что ломонтит может метастабильно образовываться в различных ситуациях. Благодаря низким скоростям реакций и высоким энергиям активации в любой катионно-обменной реакции с участием каркасных

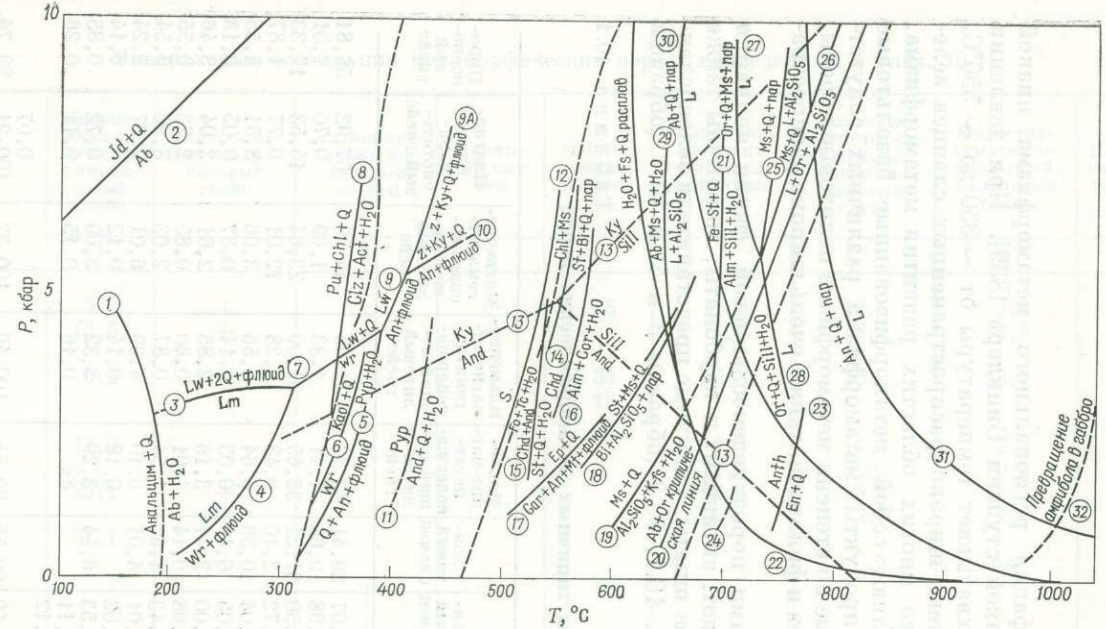


РИС. 10.1. Сводка некоторых важных равновесий.

Кроме специально оговоренных случаев, все реакции при $P_{H_2O} = P_{общ}$. (1) Anlc + Q $\rightleftarrows$ Ab + H_2O [766]; (2) Jd + Q $\rightleftarrows$ Ab (твердофазная, [584]); (3) Lm $\rightleftarrows$ Lw + 2Q + флюид [471]; (4) Lm $\rightleftarrows$ Wr + флюид [471]; (5) Wr $\rightleftarrows$ Q + An + флюид [469]; (6) Kaol + 2Q $\rightleftarrows$ Pyr + H_2O [764]; (7) Lw + 2Q $\rightleftarrows$ Wr [471]; (8) Pu + Chl + Q $\rightleftarrows$ Clz + Act + H_2O [587]; (9) Lw $\rightleftarrows$ An + флюид [583]; (9A) Lw $\rightleftarrows$ Z + Ky + Q + флюид [583]; (10) Z + Ky + Q $\rightleftarrows$ An + флюид [583]; (11) Pyr $\rightleftarrows$ And + 3Q + H_2O [401]; (12) S $\rightleftarrows$ 6Fo + Tc + 9H_2O [703]; (13) And $\rightleftarrows$ Ky $\rightleftarrows$ Sill (выведено из экспериментальных данных [660, 352, 238], см. текст гл. 10 и 11); (14) (Fe-Mg)Chl + Ms $\rightleftarrows$ (Fe-Mg)St + (Fe-Mg)Bi + Q + флюид [357]; (15) Chd + Al_2SiO_5 $\rightleftarrows$ St + Q + H_2O [659]; (16) Chd $\rightleftarrows$ Alm + Cor + H_2O [238]; (17) Ep($Ca_2Al_{0,75}Fe_{0,25}$)Si_3O_{12}(OH) + Q $\rightleftarrows$ Gar + An + Mt + флюид (буфер NNO, [472]); (18) (Fe-Mg)St + Ms + Q $\rightleftarrows$ Al_2SiO_5 + (Fe-Mg)Bi + флюид [357]; (19) Ms + Q $\rightleftarrows$ K-fs + Al_2SiO_5 + H_2O [153]; (20) критическая кривая смесимости Ab — Or [543]; (21) Fe-St + Q $\rightleftarrows$ Alm + Sill + H_2O [659]; (22) система Ab — Or — Q — H_2O, начало плавления [508]; (23) Anth $\rightleftarrows$ En + Q [280]; (24) Anth($X_{Mg} \simeq 0{,}60$) $\rightleftarrows$ Opx + Q [350]; (25) Ms + Q + флюид $\rightleftarrows$ расплав + Al_2SiO_5 [750]; (26) Ms + Q $\rightleftarrows$ расплав + Or + Al_2SiO_5 [748]; (27) Or + Q + Ms + флюид $\rightleftarrows$ L; (28) Or + Q + Sill + H_2O $\rightleftarrows$ расплав; (29) Ab + Ms + Q + H_2O $\rightleftarrows$ расплав (27—29: [750]); (30) Ab + Q + + флюид $\rightleftarrows$ L; (31) An + Q + флюид $\rightleftarrows$ расплав; (32) превращение амфибола в габбро (30—32: [508]). Приблизительные границы фаций показаны жирным пунктиром. Clz — клиноцоизит, Fs — полевой шпат, Fo — форстерит. Другие символы такие же, как в табл. 9.1.

силикатов многие из встречающихся в этой фации ассоциаций могут не быть в состоянии химического равновесия.

Хотя недавние экспериментальные работы Лиу [470, 471] и А. Томпсона [764, 765] дали ценную информацию по PT-условиям цеолитовой фации, неопределенность, связанная с влияниями химизма и кинетики, делает эту часть рис. 10.1 в общем менее надежной, чем области средних и высоких ступеней метаморфизма.

Зеленосланцевая фация

Это наиболее обширная фация регионального метаморфизма низкой ступени, соответствующая низкой ступени Винклера [839]. При давлении водяного пара в 5 кбар она охватывает температуры от ~ 350 до ~ 550°C. Ее название происходит от очень широко распространенных сланцев зеленого цвета, преобладающих во многих областях развития метаморфизма. Эти сланцы обычно представляют собой метаморфизованные базальтовые потоки, но включают также продукты метаморфизма различных сопутствующих осадков. Эквивалентные по степени метаморфизма пелитовые породы, состоящие из глинистых сланцев и филлитов, также очень широко распространены.

Преобладающими минералами пород зеленосланцевой фации являются мусковит, биотит, хлорит, эпидот, актинолит и карбонаты, но обычны также плагиоклаз и щелочные полевые шпаты. Типичные представители зеленосланцевой фации показаны в табл. 10.1, 10.2 (образцы 3 и 4) и 10.3 (образцы

Таблица 10.1

Химические анализы типичных метаморфических пород

	Кианит-андалузит-силлиманитовый гнейс	Ставролит-биотит-гранатовый гнейс	Актинолит-альбит-эпидотовый гнейс	Пелитовый сланец	Пелитовый сланец	Ильменит-магнетитсодержащий пелитовый гнейс	Ильменит-магнетит-гематитсодержащий пелитовый гнейс	Магнетит-гематитсодержащий пелитовый гнейс	Плагиоклаз-кварц-биотитовый гнейс	Пироксеновый гнейс
SiO_2	48,20	60,73	48,60	55,07	39,41	43,36	44,46	44,09	67,92	56,81
TiO_2	0,14	0,74	0,32	0,98	0,66	1,41	1,33	1,69	0,70	1,01
Al_2O_3	32,54	21,18	9,16	21,50	31,21	32,65	31,09	23,64	15,53	17,33
Fe_2O_3	0,23	3,23	4,65	2,72	2,10	0,48	4,28	12,01	0,77	1,87
FeO	2,24	4,16	6,48	6,04	10,36	6,64	6,56	3,66	3,51	5,55
MnO	0,05	0,04	0,25	0,05	0,16	0,03	0,14	0,37	0,05	0,13
MgO	9,30	2,75	18,41	3,00	3,41	3,16	2,85	2,61	2,04	3,46
CaO	0,84	0,79	9,57	0,98	0,14	1,01	0,60	0,85	2,22	6,55
Na_2O	1,66	0,90	0,53	1,43	1,55	1,54	0,87	2,03	3,90	3,54
K_2O	2,32	2,30	0,20	3,01	4,01	6,10	4,69	6,01	2,67	2,24
H_2O^-	0,12			0,02		0,18	0,14	0,12		0,14
H_2O^+	2,26	2,61	1,29	3,53	6,54	3,29	3,32	3,09	0,72	0,85
P_2O_5	0,01	0,09	0,03	0,11		сл.	0,16	0,15	0,11	0,26
CO_2	0,22	0,20	0,07	0,12						
F									0,07	
	100,13	99,74	99,88	98,59	99,55	99,85	100,49	100,32	100,21	99,74

1. Хребет Смит, планшет Белз-Бьютт, Айдахо [339].
2. Окрестности озера Агнью, Садбери, Онтарио, Канада [103, анализ № 2].
3. Окрестности озера Агнью, Садбери, Онтарио, Канада [103, анализ № 6].
4. Окрестности озера Агнью, Садбери, Онтарио, Канада [103, анализ № 1].
5. Западная часть центрального Вермонта [867, анализ № 213-1].
6. Глен-Клова, Шотландия, № 83143 из коллекции Харкера (см. [115]).
7. Глен-Клова, Шотландия, № 83121 из коллекции Харкера (см. [115]).
8. Глен-Клова, Шотландия, № 83112 из коллекции Харкера (см. [115]).
9. Западный Болмат, Нью-Йорк [173, анализ № Bgn 27].
10. Залив Лютцов-Хольм, Антарктика [Banno et al., 1964, анализ № JAPE 57110802].

Таблица 10.2

Минеральные ассоциации метаморфических пород, приведенных в табл. 10.1

	Кианит-андалузит-силлиманитовый гнейс	Ставролит-биотит-гранатовый гнейс	Актинолит-альбит-эпидотовый сланец	Пелитовый сланец	Пелитовый сланец	Ильменит-магнетит-содержащий пелитовый гнейс	Ильменит-магнетит-гематитсодержащий пелитовый гнейс	Магнетит-гематитсодержащий пелитовый гнейс	Плагиоклаз-кварц-биотитовый гнейс	Пироксеновый гнейс
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Кварц	3,2	+		+	5	сл.	16,4	2,6	32,3	
Плагиоклаз	15,6	+	+	+		16,4	9,4	13,8	44,4	+
Калишпат									1,7	+
Мусковит	0,2	+		+	34	26,3	25,2	53,7	0,9	
Парагонит *					19					
Андалузит										
Кианит	17,9					9,8	14,9	2,2		
Силлиманит						12,0	сл.	0,5		
Биотит	25,1	+				33,9	26,2	13,3	20,0	
Гранат		+				сл.	4,8	2,4		+
Кордиерит	37,1									
Ставролит		+					0,3	сл.	0,5	
Хлорит			+	+	31					
Эпидот			+							
Актинолит			+							+
Роговая обманка										+
Са-пироксен										+
Ортопироксен										
Хлоритоид					9					
Сфен			+	+						
Рутил					1					
Турмалин						сл.	сл.	сл.		
Кальцит	0,5									
Апатит						сл.	сл.	сл.	0,2	+
Циркон										
Сульфиды									0,1	+
Непрозрачные			+	+		1,6	2,8	11,2	0,1	+
Состав плагиоклаза	An_{17}	An_{40}	An_0	An_0						An_{40}

Крестик означает, что минерал присутствует.

* Парагонит обычно неотличим от мусковита, так что часть белой слюды, определенной как парагонит, может представлять собой мусковит.

Таблица 10.3

Минеральные ассоциации пород фаций зеленых сланцев, глаукофановых сланцев, амфиболитовой и гранулитовой

	Метаморфизованная граувакка	Пелитовый сланец	Пелитовый сланец	Зеленокаменная порода	Хлоритовый сланец	Кремнистый сланец	Пелитовый сланец	Арагонитовый мрамор	Глаукофановый сланец	Пелитовый сланец	Пелитовый сланец	Амфиболит	Биотитовый сланец	Гранито-гнейс	Метаморфизованная порода железистой формации	Метаморфизованная порода железистой формации	Очковый гранито-гнейс	Полевошпатовый гнейс	Метаморфизованная порода железистой формации	Эндербитовый гнейс	Гранатсодержащий гнейс
	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31
Кварц	+	+	+	+	+	79,0	30,8	+	+	+	+	10	30	25	+	+	30	+	+	+	+
Плагиоклаз		+	+	+			30,6			+		25	30	30				+		+	+
Калишпат					+ [a]									35 [a]			55 [c]	+		+	+
Мусковит	+					0,6 [b]	20,2 [b]		+	+	+		5	3			5				
Андалузит		+								+											
Силлиманит			+								+						7	+			+
Биотит	+	+	+							+	+	20	30	3			2	+		+	+
Гранат						6,1	0,2	+		+	+	3						+		+	+
Ставролит		+																			
Хлорит	+			+	+	0,1	7,1														
Стильпномелан								+													
Эпидот				+	+		2,3			+		3	< 5	< 1			< 1				
Аланит														< 1							
Скаполит												2									
Тальк															+						
Куммингтонит																+			+		
Актинолит				+	+			+							+	+				+	
Роговая обманка												30									
Na-амфибол						5,4			+											+	
Са-пироксен																+			+		
Na-пироксен						4,0														+	
Ортопироксен																			+		
Лавсснит									+												
Магнетит															+	+			+		
Гематит															+						
Графит							4,4														
Непрозрачные минералы	+			+		4,7						5					1	+		+	
Кальцит					+		2,3	+							+	+			+		
Арагонит								+													
Доломит															+						
Пирит							0,8	+													
Апатит						0,1	0,4					< 1	< 1	< 1						+	
Сфен							0,9		+												
Состав плагиоклаза							An_0			An_0		An_{30}	An_{30}	An_{30}						An_{40}	

11. Северный Мичиган [378].
12. Северный Мичиган [378].
13. Северный Мичиган [378].
14. Северный Мичиган [378].
15. Западнее Мекки, Калифорния.
16. Район Кото-Бидзан, Япония [187, образец № E-7].
17. Район Кото-Бидзан, Япония [187, образец № E-11].
18. Казадеро, Калифорния [130].
19. Казадеро, Калифорния [130].
20. Район Элк-Ривер — Кларкиа, Айдахо [342].
21. Район Элк-Ривер — Кларкиа, Айдахо [342].
22. Восточная часть центрального Квебека (образец № 11-C).
23. Восточная часть центрального Квебека (образец № 13-C).
24. Восточная часть центрального Квебека (образец № 3-M).
25. Восточная часть центрального Квебека [546, образец № DH4-185].
26. Восточная часть центрального Квебека [546, образец № DH3-172].
27. Окрестности Файна, Нью-Йорк (образец № 4-W).
28. Юго-западный Квебек [428, образец № 97-56].
29. Окрестности горы Рид, Квебек [428, образец № A-8].
30. Западная Гренландия [643, образец № 3618].
31. Западная Гренландия [643, образец № 3286].

[a] Микроклин, сравнительно беспертитовый.
[b] Белая слюда.
[c] Микроклин-пертит.

11, 14 и 15). Амфиболы зеленосланцевой фации тяготеют к безглиноземистым или актинолитовым, за исключением тех, которые образуются вблизи верхней границы фации по температуре и давлению. Плагиоклаз зеленых сланцев характеризуется высокой натровостью и обычно определяется как альбит. Вероятно, это следствие нестабильности анортитового конечного члена по сравнению с эпидотсодержащими ассоциациями [644]. Эти характеристики кальциевого амфибола и плагиоклаза служат грубыми, но удобными индикаторами фациальной принадлежности в сочетании с общей минеральной ассоциацией.

Интересно рассмотреть эту фацию в отношении наиболее часто встречаемых полиморфов Al_2SiO_5. Согласно рис. 10.1, глиноземистые зеленые сланцы должны характеризоваться присутствием андалузита, а в области высокого давления следует ожидать появления кианита; силлиманит не должен присутствовать. Некоторые авторы совершенно игнорируют присутствие андалузита в этой фации, предпочитая связывать его появление с наложенным термальным воздействием скрытых интрузий и т. д. Харкер [316] полагал, что андалузит характеризует породы, «недостаточно подвергшиеся сдвиговому стрессу». Однако внимательное изучение литературы показывает, что андалузит — весьма обычный минерал регионально-метаморфизованных сланцев. Сам Харкер собрал много сведений о находках андалузита в слабометаморфизованных сланцах Британских островов. Наоборот, кианит в сланцах низкой ступени весьма редок.

Типичный пример области развития метаморфических пород с широким распространением зеленых сланцев — район озера Верхнего в США и Канаде. Базальтовые лавы докембрийского возраста ассоциируются там с глинистыми сланцами, граувакками и породами железистой формации. Многие лавы обнаруживают подушечную отдельность и реликтовые микроструктуры с псевдоморфозами хлорита, актинолита, эпидота, кальцита и кислого плагиоклаза по магматическим плагиоклазам и пироксенам. Таков знаменитый «зеленый камень» из района Или, северная Миннесота [125]. Еще один пример — зона железистой формации Пиноки—Гогибик в северном Висконсине и Мичигане, где широко представлены пелитовые породы этой фации [370]. В этом последнем регионе, по-видимому, наблюдается увеличение степени метаморфизма по направлению к западной (висконсинской) части зоны, где хлоритовые сланцы постепенно обогащаются биотитом. В наиболее глиноземистых слоях биотитовых сланцев также появляется андалузит. Во многих пелитовых породах обнаруживаются реликты обломочных кварца и полевых шпатов. Конфигурация метаморфических зон восточной части этого региона была выявлена Джеймсом, проследившим переход пород низкой ступени метаморфизма к породам амфиболитовой фации в центральном Мичигане. Некоторые типичные для зеленосланцевой фации реакции были описаны Мак-Намарой [506], Брауном [78] и Матером [500]. В дальредских глинистых сланцах наиболее низкой ступени метаморфизма Мак-Намара описал характеристическую минеральную ассоциацию кварц—альбит—фенгит—хлорит—кальцит—доломит—анатаз. Присутствие доломита связывается с отсутствием актинолита и низкой магнезиальностью хлоритов. Высокое отношение μ_{CO_2}/μ_{H_2O} может не только предотвратить образование эпидота, но также привести к смещению влево следующих реакций:

$$\underset{\text{хлорит}}{5(Mg,\ Fe)_6Si_4O_{10}(OH)_8} + \underset{\text{кальцит}}{12CaCO_3} + \underset{\text{кварц}}{28SiO_2} \rightleftharpoons$$

$$\rightleftharpoons \underset{\text{актинолит}}{6Ca_2(Mg,\ Fe)_5Si_8O_{22}(OH)_2} + 12CO_2 + 14H_2O, \quad (10.c)$$

$$\underset{\text{доломит}}{5Ca(Mg,\ Fe)(CO_3)_2} + \underset{\text{кварц}}{8SiO_2} + H_2O \rightleftharpoons$$

$$\rightleftharpoons \underset{\text{актинолит}}{Ca_2(Mg,\ Fe)_5Si_8O_{22}(OH)_2} + \underset{\text{кальцит}}{3CaCO_3} + 7CO_2. \quad (10.d)$$

Реакция (10.c) идеализирована, так как показано содержание лишь железомагнезиального компонента в (Mg, Fe, Al)-хлорите.

Образование эпидота в дальредских породах может быть представлено реакцией

$$\underset{\text{мусковит}}{15KAl_3Si_3O_{10}(OH)_2} + \underset{\text{хлорит}}{9(Mg,\ Fe)_5Al_2Si_3O_{10}(OH)_8} + \underset{\text{кальцит}}{32CaCO_3} + \underset{\text{кварц}}{21SiO_2} \rightleftharpoons$$

$$\underset{\text{эпидот}}{16Ca_2Al_3Si_3O_{12}(OH)} + \underset{\text{биотит}}{15K(Mg,\ Fe)_3AlSi_3O_{10}(OH)_2} + 32CO_2 + 28H_2O. \quad (10.e)$$

Реакция (10.e) является также реакцией образования биотита. Хлорит и биотит представляют собой твердые растворы железистого, магнезиального и глиноземистого миналов. Если карбонат (доломит) также является твердым раствором магнезиального и известкового миналов, то стабильность равновесной ассоциации будет также меняться в зависимости от соотношений активность—состав в доломите.

Матер [500] описал следующие минеральные ассоциации из района Аберфойл (Шотландия):

кварц ± альбит ± кальцит ± фенгит ± хлорит ± эпидот ± ферродоломит ± актинолит.

Это многокомпонентная система, состоящая по крайней мере из девяти компонентов, и мольные объемы таких минералов, как фенгит, известны недостаточно хорошо для теоретического анализа. Ясно, однако, что помимо эффектов, связанных с твердыми растворами, присутствие или отсутствие некоторых минералов в ассоциациях при данных P и T должно критически зависеть от μ_{CO_2}/μ_{H_2O}.

Браун [78] исследовал ассоциации пород зеленосланцевой фации в восточном Отаго, Новая Зеландия. Три различных по составу типа пород с переменными количественными соотношениями минералов сложены следующими ассоциациями (все они содержат кварц, альбит, эпидот и мусковит):

стильпномелан ± хлорит ± актинолит,

хлорит ± биотит ± стильпномелан ± гранат ± актинолит,

биотит ± актинолит ± стильпномелан ± гранат.

Химическое исследование выявило зональность граната (77% спессартина в ядре и 35% спессартина в 15 мкм от края, см. рис. 8.17). Эпидоты имеют железистое ядро, а некоторые кристаллы актинолита — интенсивно окрашенные роговообманковые ядра. Отмечались также вариации состава от зерна к зерну. С увеличением степени метаморфизма эти признаки неравновесия исчезают. Общие ассоциации не нарушают правила фаз и являются по крайней мере дивариантными.

Одна из наиболее важных реакций, происходящих в зеленосланцевой фации и на переходе к амфиболитовой фации, следующая:

$$\underset{\text{кальцит}}{\frac{16}{3}CaCO_3} + \underset{\text{хлорит}}{\frac{5}{4}Mg_4Al_4Si_2O_{10}(OH)_8} + \underset{\text{квз}}{\frac{21}{2}SiO_2} \rightleftharpoons$$

$$\underset{\text{актинолит}}{Ca_2Mg_5Si_8O_{22}(OH)_2} + \frac{5}{3}\underset{\text{эпид.}}{Ca_2Al_3O_{12}(OH)} + \frac{19}{2}H_2O + \frac{16}{3}CO_2. \quad (10.f)$$

Рамберг [644] считал эту реакцию пограничной между зеленосланцевой фацией и фацией эпидотовых амфиболитов (которую мы объединили с нашей зеленосланцевой фацией). Ясно, однако, что эта реакция имеет слишком много степеней свободы, чтобы быть чем-то бо́льшим, нежели грубым ориентиром. Отсутствие удобных пограничных реакций и отличительных ассоциаций — главная причина исключения нами фации эпидотовых амфиболитов Эсколы.

Сланцы, содержащие все минеральные фазы, присутствующие по обе стороны реакции (10.f), весьма обычны; пример (образец 15) приведен в табл. 10.3. Некоторые другие реакции обсуждаются в гл. 11.

Хотя андалузит распространен во многих пелитовых породах зеленосланцевой фации, его поле, по-видимому, ограничено высокотемпературной частью этой фации. Возможно, это связано с реакциями:

$$\underset{\text{андалузит}}{2Al_2SiO_5} + \underset{\text{кварц}}{2SiO_2} + \underset{\text{флюид}}{4H_2O} \rightleftharpoons \underset{\text{каолинит}}{Al_4Si_4O_{10}(OH)_8}, \quad (10.g)$$

$$\underset{\text{андалузит}}{Al_2SiO_5} + \underset{\text{кварц}}{3SiO_2} + \underset{\text{флюид}}{H_2O} \rightleftharpoons \underset{\text{пирофиллит}}{Al_2Si_4O_{10}(OH)_2}. \quad (10.h)$$

Изменение стандартной свободной энергии для реакции (10.g) при 298°К составляет около —2000 кал, а при 400° К — около +1500 кал; это свидетельствует, что каолинит становится устойчивым по отношению к андалузиту, кварцу и чистой жидкой воде только в области более низких температур. Влияние давления трудно оценить, потому что вода, как правило, не будет присутствовать в виде чистого компонента; однако в стандартных *TP*-условиях эта реакция протекает с большим уменьшением объема, так что давление может существенно способствовать дальнейшей стабилизации каолинита. Если же другие составляющие флюида снизят активность воды, это снова будет способствовать сдвигу равновесия реакции (10.g) в левую сторону. Реакция (10.h), изображенная на рис. 10.1 под номером 11, была исследована Керриком [401].

В кремнисто-карбонатных породах (песчанистые известняки) продуктами реакции доломита с кварцем являются тремолит, тальк и кальцит, хотя давление CO_2 в этой фации часто слишком высоко, чтобы реакция могла пройти до конца; это может иметь место даже в условиях амфиболитовой фации. Если становится возможным улетучивание флюидной фазы, особенно в высокотемпературной части фации, появляется тенденция к замещению тремолита диопсидом по реакции[1]

$$2SiO_2 + Ca_2Mg_5Si_8O_{22}(OH)_2 + 3CaCO_3 \rightleftharpoons 5CaMgSi_2O_6 + 3CO_2 + H_2O \quad (10.h')$$

Очевидно, что эта реакция также может происходить в диапазоне условий, определяемых различными независимыми переменными, такими, как P_{H_2O} и P_{CO_2}.

В карбонатных породах, содержащих значительные количества железа, и в силикат-карбонатных породах железорудных формаций образуется большое количество различных железомагнезиальных минералов. В карбонатных породах железорудных формаций при наличии кремнистых прослоев стабильны сидерит и анкерит. В породах железорудных формаций, содержащих силикаты, место карбонатов занимают стильпномелан и миннесотаит, а в верхах фации — актинолит и куммингтонит, которые часто являются продуктами реакций декарбонатизации. Наоборот, минерал гриналит — составная часть многих пород докембрийских железистых формаций и, вероятно, представляет собой первичный химический осадок. Как было отмечено Рамбергом [643] и Миясиро [524], в содержащих марганец породах зеленосланцевой фации появляется богатый спессартином гранат.

Переход от зеленосланцевой фации к амфиболитовой. Хотя переход от зеленосланцевой фации к амфиболитовой характеризуется рядом очевидных и хорошо различимых реакций, ни одна из них не является достаточно удобной для точной фиксации этого перехода, поскольку почти во всех реакциях принимают участие сложные фазы, определяющие переход в виде широкой полосы *PT*-условий. Можно полагать, что верхний температурный предел рассматриваемого перехода лежит немногим ниже температуры трой-

[1] Рамберг [644] считал, что эта реакция отмечает нижнюю границу амфиболитовой фации.

ной точки андалузит — кианит — силлиманит, так что мы можем сразу исключить из зеленосланцевой фации все породы, содержащие силлиманит. Как отмечалось в гл. 9, положение этой тройной точки в PT-поле несколько неопределенно. Здесь мы приняли предположение Гангули [238], что тройная точка должна лежать между кривыми равновесия реакций, показанных на рис. 10.1

$$\text{хлоритоид} \rightleftharpoons \text{альмандин} + \text{корунд} + H_2O \qquad (15)$$

и

$$\text{хлоритоид} + Al_2SiO_5 \rightleftharpoons \text{ставролит} + \text{кварц} + H_2O. \qquad (16)$$

Следует также отметить, что реакция образования ставролита [357]

$$\text{(Fe, Mg)-хлорит} + \text{мусковит} \rightleftharpoons \text{(Fe, Mg)-ставролит} + \text{(Fe, Mg)-биотит} + \text{кварц} + \text{пар} \qquad (14)$$

лежит в пределах интервала температур и давлений, ограниченного двумя предыдущими реакциями. Гангули [239] предложил определять переход от зеленосланцевой к амфиболитовой фации по реакции образования ставролита за счет хлоритоида или хлорита. Влияние образования твердых растворов железомагнезиальных минералов и изменения состава газовой фазы может потребовать уточнения положения перехода путем исследования конкретных составов сосуществующих ставролита и хлоритоида или хлорита. Это будет соответствовать определению фации Рамберга. Первое появление ставролита без выяснения его соотношений с хлоритом или хлоритоидом не может служить показателем перехода к амфиболитовой фации. Гангули [239] показал, что, если реакция образования ставролита контролируется окислительными равновесиями, температура равновесия не обязательно укладывается в диапазон 525—575° С. Например, реакция

$$\text{альмандин} + H_2O + O_2 \rightleftharpoons \text{ставролит} + \text{магнетит} + \text{кварц}$$

имеет интервал равновесных температур от 600 до 675° С в зависимости от летучести кислорода.

Реакция, приведенная на рис. 10.1 под номером (14),

$$\text{хлорит} + \text{мусковит} \rightleftharpoons \text{ставролит} + \text{биотит} + \text{кварц} + \text{флюид} \qquad (14)$$

включает хлорит и биотит, которые являются сложными твердыми растворами. До тех пор пока влияние образования твердых растворов в этом равновесии не оценено количественно, эту реакцию в качестве показателя перехода к амфиболитовой фации можно использовать лишь с оговоркой.

Для реакции (*12*) с участием серпентина, форстерита и талька

$$5 \text{ хризотил} = 6 \text{ форстерит} + \text{тальк} + 9\ H_2O$$

при условии, что содержание Fe^{2+} в тальке не очень высокое, равновесные P и T могут быть очень близки к предполагаемой границе зеленосланцевой и амфиболитовой фаций. Наличие ассоциации тальк + форстерит может служить ценным признаком при картировании фаций.

Амфиболитовая фация

В породах пелитового состава происходят реакции, характерные исключительно для амфиболитовой фации и интересные в то же время тем, что в них участвуют только твердые фазы. Вот две простейшие из этих реакций:

$$\underset{\text{биотит}}{KMg_3(AlSi_3)O_{20}(OH)_2} + \underset{\substack{\text{андалузит}\\ \text{силлиманит}\\ \text{кианит}}}{2Al_2SiO_5} + \underset{\text{кварц}}{SiO_2} \rightleftharpoons \underset{\text{гранат}}{Mg_3Al_2Si_3O_{12}} + \underset{\text{мусковит}}{KAl_2(AlSi_3)O_{10}(OH)_2}, \qquad (10.i)$$

$$\underset{\text{биотит}}{KFe_3(AlSi_3)O_{10}(OH)_2} + \underset{\substack{\text{андалузит}\\ \text{силлиманит}\\ \text{кианит}}}{2Al_2SiO_5} + \underset{\text{кварц}}{SiO_2} \rightleftharpoons \underset{\text{гранат}}{Fe_3Al_2Si_3O_{12}} + \underset{\text{мусковит}}{KAl_2(AlSi_3)O_{10}(OH)_2}. \quad (10.j)$$

В том виде, как записаны эти реакции, объемные эффекты в стандартных TP-условиях в обоих случаях отрицательны, так что давление благоприятствует образованию ассоциации гранат — мусковит. При участии конкретных полиморфов Al_2SiO_5 объемные эффекты этих двух реакций имеют следующие значения:

$$\Delta V_{(i)} \begin{cases} \text{андалузит} = -21{,}59 \text{ см}^3 \\ \text{силлиманит} = -18{,}33 \text{ см}^3 \\ \text{кианит} = -6{,}73 \text{ см}^3 \end{cases}$$

$$\Delta V_{(j)} \begin{cases} \text{андалузит} = -24{,}26 \text{ см}^3 \\ \text{силлиманит} = -21{,}00 \text{ см}^3 \\ \text{кианит} = -9{,}40 \text{ см}^3 \end{cases}$$

Кроме этих реакций с участием биотитовых миналов флогопита и аннита возможна аналогичная реакция с участием истонитовой молекулы:

$$\underset{\text{биотит (истонит)}}{K_2(Mg,\ Fe)_5Al(Al_3Si_5)O_{20}(OH)_4} + \frac{8}{3}\underset{\substack{\text{андалузит}\\ \text{силлиманит}\\ \text{кианит}}}{Al_2SiO_5} + \frac{10}{3}\underset{\text{кварц}}{SiO_2} \rightleftharpoons \frac{5}{3}\underset{\text{гранат}}{(Mg,\ Fe)_3Al_2Si_3O_{12}} + \underset{\text{мусковит}}{K_2Al_4(Al_2Si_6)O_{20}(OH)_4}. \quad (10.k)$$

Как можно видеть из табл. 10.2 и 10.3, ассоциации, содержащие фазы обеих сторон этих реакций, весьма обычны в породах амфиболитовой фации, что указывает на очень широкий диапазон стабильности.

Хотя для полного выяснения соотношений стабильности этой системы нет необходимых термодинамических данных, мы можем выявить отдельные детали, если сделаем некоторые упрощающие допущения: биотит и гранат образуют идеальные растворы, а другие минералы являются стехиометрическими соединениями. При этих допущениях уравнения равновесия для реакций (10.i) и (10.j) будут

$$K_{(i)} \exp\left(\frac{-P\Delta V_{(i)}}{RT}\right) = \frac{(X_{Mg}^{Gar})^3}{(X_{Mg}^{Bi})^3}, \quad (10.1)$$

$$K_{(j)} \exp\left(\frac{-P\Delta V_{(j)}}{RT}\right) = \frac{(1-X_{Mg}^{Gar})^3}{(1-X_{Mg}^{Bi})^3}. \quad (10.2)$$

Прямое применение правила фаз к этим реакциям приводит к заключению, что система обладает двумя степенями свободы, поскольку имеются пять эффективных компонентов и пять фаз. Это вытекает также из наличия двух уравнений равновесия, которые связывают друг с другом центр переменных. Геометрически система эквивалентна двойной поверхности (одна для граната, другая для биотита) в пространстве $P - T - X_{Mg}$, которая разделяет ассоциации высокого и низкого давления.

Если исследовать уравнения (10.1) и (10.2) для постоянной температуры, можно видеть, что увеличение содержания MgO в системе соответствует повышению равновесного давления. Это следует из того факта, что гранаты всегда содержат больше железа, чем сосуществующие с ними биотиты [428].

Качественно подобное заключение можно сделать, даже если биотит и гранат не образуют идеальных растворов, когда отклонения от идеальности не слишком велики. Особенно верно такое заключение, сделанное на основе правила фаз, так как последнее не зависит от характера твердого раствора.

Обсуждая ассоциации амфиболитовой фации, можно в деталях ссылаться на конкретные природные проявления, поскольку многие из них изучены. Некоторые метаморфические площади сложены породами разнообразных типов, сильно различающимися по валовому составу, но образовавшимися при сравнительно постоянных *PT*-условиях. Одна из таких площадей входит в состав обширной территории регионального метаморфизма восточной части центрального Квебека [546]. Эта площадь, расположенная на южном продолжении Лабрадорского прогиба и отделенная от него зоной железосодержащих осадков, сложена метаморфизованными пелитовыми осадками, породами железистой формации и карбонатными породами, прорванными силлами и неправильными телами габбро-диабазов незадолго до момента максимального метаморфизма. Габбро-диабазы затем были перекристаллизованы в амфиболиты, которые, по-видимому, представляют ту же степень метаморфизма, что и метаосадки. Минеральные ассоциации из типичных представителей этих пород приведены в табл. 10.3.

Типичная порода Квебекского комплекса, амфиболит (образец № 22, табл. 10.3), характеризуется высоким содержанием кварца, что характерно для многих амфиболитов, образовавшихся из высокотемпературных габбро с малым или нулевым содержанием нормативного кварца и высоким модальным количеством полевого шпата, пироксена и оливина. Нужно также заметить, что этот образец содержит большое число минеральных фаз, что отчасти объясняется сравнительно большим числом компонентов, которые следует считать главными. Наоборот, сланец (образец № 23) имеет более простую минералогию, соответствующую более крайнему химическому составу. Сланцы этого типа постепенно переходят в более полевошпатовые разности, а те в свою очередь вмещают полосы и линзы гранита (образец № 24), который состоит из тех же минералов, что и полевошпатовый сланец, но в другой пропорции. Интересно, что породы этого типа в общем содержат все фазы, участвующие в одной из следующих реакций:

$$\underset{\text{эпидот}}{2Ca_2Al_3Si_3O_{12}(OH)} + \underset{\text{мусковит}}{KAl_2(AlSi_3)O_{10}(OH)_2} + \underset{\text{кварц}}{2SiO_2} \rightleftharpoons$$

$$\rightleftharpoons \underset{\text{плагиоклаз}}{4CaAl_2Si_2O_8} + \underset{\text{микроклин}}{KAlSi_3O_8} + \underset{\text{флюид}}{2H_2O}, \qquad (10.l)$$

$$\underset{\text{эпидот}}{4/5Ca_2Al_3Si_3O_{10}(OH)} + \underset{\text{кварц}}{1/5SiO_2} \rightleftharpoons$$

$$\rightleftharpoons \underset{\text{плагиоклаз}}{CaAl_2Si_2O_8} + \underset{\text{гранат}}{1/5Ca_3Al_2Si_3O_{12}} + \underset{\text{флюид}}{2/5H_2O}. \qquad (10.m)$$

Рамберг [644] полагал, что реакции такого типа играют важную роль в формировании состава плагиоклаза. Так, в амфиболитах реакция (10.m) должна быть смещена влево, и этим отчасти объясняется наличие кислого плагиоклаза. Реакция (10.l) имеет такое же значение в пелитовых сланцах.

В метаморфизованных породах железорудной формации Квебекского комплекса глиноземистые минералы пелитовых сланцев уступают место кальциевым, магнезиальным и железистым силикатам, карбонатам и окислам железа. Актинолит здесь занимает место роговой обманки, а Са-пироксен обретает поле устойчивости. Вследствие значительных колебаний валового состава, в том числе соотношения двух- и трехвалентного железа, наблю-

дается значительная пестрота минеральных ассоциаций. Вариации в степени окисленности железа связаны с колебаниями летучести кислорода, представление о величине которой может быть получено при изучении распределения гематита и магнетита. Например, образец № 25 представляет сравнительно окисленную ассоциацию с гематитом и богатыми магнием силикатами [1], тогда как образец № 26 — более восстановленную ассоциацию, состоящую из железистых силикатов и единственной окисной фазы — магнетита. В последней ассоциации наиболее обильной фазой является куммингтонит — минерал со сравнительно высоким содержанием двухвалентного железа [2]. Нужно также отметить, что в этих породах сосуществуют доломит и кварц; это свидетельствует, что P_{CO_2} здесь, по-видимому, достигало величины порядка 10^3 атм или больше.

Второй пример пород амфиболитовой фации относится к классической территории развития метаморфизма — Глен-Клова, Шотландия [115]. Породы представляют собой гнейсы пелитового состава, состоящие из различных комбинаций фаз, участвующих в реакциях (10.i) — (10.*k*). Сосуществование в этих породах силлиманита и кианита, иногда в одних и тех же шлифах, указывает на высокобарическую часть фации, возможно до 10^4 бар.

Гнейсы Глен-Клова обнаруживают такое же общее влияние вариаций летучести кислорода, какое уже обсуждалось в связи с породами железистой формации Квебека. Это влияние отражают валовые химические анализы и соответствующие модальные характеристики (табл. 10.1 и 10.2). Хотя три анализа, приведенные в табл. 10.1 (№ 6, 7, и 8), не вполне сопоставимы вследствие одновременных вариаций нескольких главных компонентов, они достаточно близки по валовому составу, чтобы продемонстрировать последовательно возрастающую окисленность. Это видно по возрастанию отношения Fe^{3+}/Fe^{2+}, которое сопровождается увеличением количества окислов железа и мусковита за счет железомагнезиальных силикатов. Как и в случае железистой формации Квебека, при увеличении летучести кислорода железомагнезиальные силикаты обнаруживают систематическое увеличение магнезиальности. Чиннер [115] указал, что процесс окисления приблизительно соответствует реакции

$$\underset{\text{биотит}}{K_2(Fe_5Al)(Al_3Si_5)O_{20}(OH)_4} + \underset{\text{гранат}}{Fe_3Al_2Si_3O_{12}} + \underset{\text{флюид}}{2O_2} \rightleftharpoons$$

$$\underset{\text{мусковит}}{K_2Al_4(Al_2Si_6)O_{20}(OH)_4} + \underset{\text{гематит}}{4Fe_2O_3} + \underset{\text{кварц}}{2SiO_2} \qquad (10.n)$$

в поле устойчивости гематита. В более восстановленном районе применимы аналогичные реакции, содержащие магнетит. Другой эффект, тесно связанный с увеличением магнезиальности при повышении окислительного потенциала,— одновременное увеличение содержания марганца в тех же силикатах. Это — прямое следствие сопротивления Mn^{2+} окислению, так что, накапливаясь в силикатах, он ведет себя подобно магнию.

Для пород, подобных породам комплекса Глен-Клова, присутствие окислов железа дополнительно к фазам, участвующим в реакциях (10.j) и (10.k), связывает соответствующие уравнения (10.1) и (10.2) с реакциями типа (10.n). Как следствие, атомные доли X_{Mg}^{Bi} и X_{Mg}^{Car} будут зависеть от P_{O_2}. Очевидно, что увеличение P_{O_2} соответствует повышению общего равновесного давления, воздействующего на твердые фазы, вследствие чего диапазон температур и давлений, в котором происходят эти реакции, должен сильно зависеть от этого параметра.

---

[1] Актинолит из этой ассоциации имеет магнезиальность $Mg/(Mg + Fe^{2+}) = 0{,}85$.

[2] Обсуждение распределения Fe^{2+} и Mg среди этих минералов см. в гл. 2, а термодинамический анализ — в гл. 11.

Легко видеть, что описанный выше эффект изменения валового состава в зависимости от P_{O_2} вносит поправку в определение понятия «изограда». Появление или исчезновение различных индекс-минералов, таких, как биотит, силлиманит и гранат, помимо температуры и общего давления зависит также от P_{O_2}. Поскольку в то время, когда была предложена концепция изоград, влияние этого параметра не учитывалось, многие изограды теряют свой смысл и могут означать просто изменение степени окисления. Этот вывод уже был сделан нами при обсуждении появления ставролита на переходе от зеленосланцевой фации к амфиболитовой.

Еще одна интересная особенность состоит в том, что соотношения стабильности этих ассоциаций почти не зависят от летучести воды, поскольку реакций дегидратации не происходит. Конечно, некоторое минимальное P_{H_2O} необходимо, чтобы обеспечить устойчивость слюд, но любая величина сверх этого минимума является лишь вкладом в общее давление. Однако в некоторых породах комплекса Глен-Клова встречается также ставролит, а так как этот минерал реагирует с кварцем, образуя гранат, кианит и воду, то таким образом может быть определено равновесное P_{H_2O}.

Третьим районом, обнаруживающим некоторые интересные черты, контрастные по отношению к Глен-Клова, является район северного Мичигана, упоминавшийся в связи с зеленосланцевой фацией. Хотя зеленые сланцы на севере центрального Мичигана уступают место породам амфиболитовой фации, последние образовались, по-видимому, при несколько более низких давлениях, чем породы Глен-Клова, поскольку кианит в них не обнаружен. Биотит и кварц сосуществуют здесь с андалузитом или силлиманитом [378], так что имеется лишь левая, высокотемпературная часть реакций (10.j) и (10.k) (образцы 12 и 13, табл. 10.3).

Четвертый интересный район — область распространения регионально-метаморфического комплекса, вмещающего батолит Айдахо. На участке Элк-Ривер — Кларкиа Хиетанен [342] описала распространенную ассоциацию андалузита и силлиманита с биотитом, кварцем, гранатом и мусковитом (образцы № 20 и 21 в табл. 10.3), так что здесь снова сосуществуют и реагенты и продукты реакций (10.j) и (10.k).

На севере штата Нью-Йорк, на обширном регионе флангов Адирондакских гор, метаморфические породы от амфиболитовой до гранулитовой фаций контактируют с анортозитовым массивом. В табл. 10.3 приведено модальное содержание фаз образца №27 из переходного участка. Образец взят из обширного тела гранито-гнейсов неясного происхождения, содержащих множество ориентированных кварцевых овоидов, напоминающих деформированные гальки из сплюснуто-галечных конгломератов. Матрица состоит из макрокристаллической ассоциации микроклина, кварца, силлиманита и мусковита с небольшим количеством биотита и маложелезистого эпидота. Таким образом, налицо ассоциация, полностью представленная реакцией (*19*) на рис. 10.1. Данные по сосуществующим окислам железа и титана [85] указывают на температуры метаморфизма в этом регионе 600—650° С, при этом P_{H_2O} должно быть порядка 3 кбар (рис. 10.1). Но эпидот при этом давлении нестабилен, как следует из экспериментальных данных Лиу [472], нанесенных на этом рисунке, так что давление должно быть по крайней мере 5 кбар. Реальное давление должно быть между 5 и 7 кбар, причем верхний предел определяется переходом силлиманита в кианит. Эти соображения заставляют отнести данный образец к средней части амфиболитовой фации согласно принятой нами схеме фаций.

Робинсон и Джаффе [674] описали глиноземистые включения в жедрит-кордиеритовом гнейсе из юго-западного Нью-Гэмпшира. Слюдяные сланцы в этом районе характеризуются ассоциацией кварц — мусковит — силлиманит — плагиоклаз — биотит — альмандин ± ставролит. Иногда присут-

ствует также ортоклаз. На рис. 10.1 можно видеть, что если $P_{H_2O} = P_{общ}$ и плагиоклаз представлен альбитом, то такая ассоциация могла образоваться вблизи равновесных PT-условий реакции:

$$\text{альбит} + \text{мусковит} + \text{кварц} + H_2O = \text{жидкость} + Al_2SiO_5 \qquad (29)$$

и, возможно, вблизи границы кианит—силлиманит. Температура, таким образом, может быть оценена в 600—650°С при давлении ~ 6 кбар [673], что соответствует средней части амфиболитовой фации.

Эванс и Гидотти [204] описали ассоциации

кварц + биотит + плагиоклаз + мусковит + силлиманит ± гранат,
кварц + биотит + плагиоклаз + мусковит + силлиманит + ортоклаз ± ± гранат.

Вторая ассоциация, возможно, является переходной между амфиболитовой и гранулитовой фациями. Ее положение в PT-поле должно быть выше 3,5 кбар и около 680° С. Эти координаты должны соответствовать высокотемпературной стороне реакции (*29*). Температура равновесия этой реакции должна повышаться с увеличением мольной доли анортита в плагиоклазе, и во всем интервале температур ни одна фаза в этих породах не должна подвергаться плавлению.

Переход от амфиболитовой фации к гранулитовой. Граница между амфиболитовой и гранулитовой фациями на диаграмме рис. 10.1 может быть проведена очень близко к моновариантным кривым реакций

$$\text{мусковит} + \text{кварц} \rightleftharpoons \text{калишпат} + Al_2SiO_5 + H_2O, \qquad (19)$$

$$\text{мусковит} + \text{кварц} \rightleftharpoons \text{калишпат} + \text{силлиманит} + \text{жидкость (расплав)}. \qquad (26)$$

Таким образом, любая порода, содержащая мусковит с кварцем, может быть исключена из гранулитовой фации. Однако исчезновение этой ассоциации не обязательно означает, что достигнута граница гранулитовой фации. В плагиоклазсодержащих породах ассоциация мусковит + кварц может исчезать по следующей реакции [750]:

$$\text{альбит} + \text{мусковит} + \text{кварц} + H_2O \rightleftharpoons \text{расплав} + \text{силлиманит}, \qquad (29)$$

которая происходит при высоких давлениях и температурах на 50—100° С ниже, чем реакция (*26*) мусковит + кварц. Как показал Керрик [403], на ассоциацию мусковит + кварц также очень сильно влияет изменение P_{H_2O}. При пересечении кривой равновесия реакции (*19*) — мусковит + + кварц — с кривой плавления гранита наблюдается сдвиг равновесия этой реакции с 650° С при ~ 3,75 кбар до ~ 680° С при ~7,75 кбар, что происходит в результате изменения X_{H_2O} от 1,0 до 0,5.

Возможно, рациональна предложенная де Вардом [154] маркировка минимальной температуры гранулитовой фации по PT-кривой реакции (*20*), представляющей собой критическую кривую смесимости альбит — калишпат. Эта кривая недавно вновь определена Морзе [543] и описывается уравнением

$$P\ (\text{кбар}) = 0{,}0545\ (T,\ °C) - 34{,}82.$$

Как видно на рис. 10.1, эта критическая линия довольно близка линии

$$\text{мусковит} + \text{кварц} \rightleftharpoons Al_2SiO_5 + \text{калишпат} + H_2O\ (\text{или жидкость})$$

при условии, что $P_{общ} = P_{H_2O}$. Эту линию следует рассматривать как предел для безанортитовых систем, потому что она смещается к более высоким температурам в зависимости от содержания анортита в системе [542]. Это также вытекает из результатов исследований Сека [714, 715] по тройной системе Ab — Or — An.

Критическая линия пересекает границу силлиманит — кианит при 850° С и давлениях свыше 11 кбар. Сосуществование кианита и щелочного полевого шпата в гиперсольвусе возможно лишь при очень высоких для условий коры температурах и давлениях. Аналогичным образом сосуществование андалузита со щелочным полевым шпатом в области гиперсольвуса возможно только ниже примерно 3 кбар при высоких температурах (650—800° С). Другая реакция, которая может быть полезной для распознавания гранулитовой фации,— превращение ортоамфиболов (безглиноземистых или малоглиноземистых) в ортопироксены. Гринвуд [280] определил кривую равновесия реакции

$$\text{антофиллит} \rightleftharpoons \text{энстатит} + \text{кварц} + H_2O. \qquad (23)$$

Для природных ассоциаций эта кривая будет существенно сдвинута в сторону низких температур, а в высокобарической (>5 кбар) части PT-поля она может проходить вблизи нашей границы. Следовательно, исчезновение безглиноземистого амфибола и появление ортопироксена в плагиоклазсодержащих породах должны служить определенным указанием на то, что и температура, и давление превышают таковые амфиболитовой фации.

Некоторые реакции в наиболее высокотемпературной области амфиболитовой фации или в нижних частях гранулитовой фации могут включать частичное плавление:

плагиоклаз + силлиманит + биотит $\rightleftharpoons$ санидин + кордиерит + гранат + + расплав,

плагиоклаз + силлиманит + биотит $\rightleftharpoons$ санидин + кордиерит + + ортопироксен + расплав,

плагиоклаз + биотит + гранат $\rightleftharpoons$ санидин + кордиерит + ортопироксен + + расплав.

Удаление расплава в таких случаях может увеличить поле устойчивости сосуществующих твердых фаз.

Гранулитовая фация

Эта фация включает регионально-метаморфические породы безводного характера, в которых полевые шпаты, пироксены и гранаты распространены гораздо шире, чем в более низкотемпературных фациях. Однако, как подчеркнул Рамберг [643], это не означает, что летучесть воды была непременно ниже, чем в породах амфиболитовой фации, поскольку эффект высоких температур мог компенсировать результат низкого содержания воды.

Некоторые широко распространенные минералы в условиях гранулитовой фации приобретают необычные черты. Калиевый полевой шпат приближается к мезопертитовому и по цвету часто бывает зеленым, а не розовым, в то время как сосуществующий с ним кварц иногда голубоватый. Плагиоклаз, сосуществующий с калишпатом, часто является антипертитом, демонстрируя высокую взаимную растворимость этих двух минералов в условиях данной фации. Далее, некоторые из минеральных ассоциаций гранулитовой фации неизвестны в других фациях, как, например, широко распространенный парагенезис ортопироксена и калиевого полевого шпата в породах, по составу приближающихся к гранитам.

Есть все основания полагать, что гранулитовая фация представляет самые высокие температуры и давления кристаллизации, зарегистрированные в обширных глубокоэродированных структурах. Некоторые минералогические превращения, характеризующие переход от амфиболитовой фации или имеющие место в гранулитовой фации, могут быть описаны на примере Адирондакского района штата Нью-Йорк. Незначительное увеличение степени метаморфизма пород в направлении Адирондакского массива отмечено сме-

нами парагенезисов. Особенно бросается в глаза переход роговой обманки, характерной для амфиболитов, в плагиоклаз-пироксеновую ассоциацию гранулитовой фации. Это превращение хорошо показано в табл. 10.4, содержащей данные, полученные Энгелом и Энгел [174]. Эта таблица показывает химические составы и модальные содержания фаз пяти средних амфиболитов, распространенных на протяжении от долины Гренвилл до массива. Хотя Энгелы подчеркивали небольшие различия содержания K_2O и отношения Fe^{3+}/Fe^{2+} в этих породах, они близки химически и поэтому удобны для прослеживания минералогических превращений при прогрессивном метаморфизме. Понижение содержания роговой обманки и кварца по направлению к массиву, сопровождающееся увеличением содержания плагиоклаза и пироксена, может быть проиллюстрировано следующими реакциями:

$$\underset{\text{роговая обманка}}{2NaCa(Mg,\ Fe)_4(Al_2Si_6)O_{22}(OH)_2} + \underset{\text{кварц}}{5SiO_2} \rightleftharpoons$$

$$\underset{\text{ортопироксен}}{7(Mg,\ Fe)SiO_3} + \underset{\text{плагиоклаз}}{2NaAlSi_3O_8} + CaAl_2Si_2O_8 + \underset{\text{Са-пироксен}}{Ca(Mg,\ Fe)Si_2O_6} + \underset{\text{флюид}}{2H_2O}, \quad (10.o)$$

$$\underset{\text{роговая обманка}}{Ca_2(Mg,\ Fe)_3Al_2(Al_2Si_6)O_{22}(OH)_2} + \underset{\text{кварц}}{SiO_2} \rightleftharpoons$$

$$\underset{\text{ортопироксен}}{3(Mg,\ Fe)SiO_3} + \underset{\text{плагиоклаз}}{2CaAl_2Si_2O_8} + \underset{\text{флюид}}{H_2O}. \quad (10.p)$$

Ранее, на примере Квебекского комплекса (образец № 22, табл. 10.3), мы наблюдали результат смещения этих реакций влево с последовательным развитием богатых кварцем амфиболитов из габбро.

На этой стадии, конечно, невозможно быть уверенным в том, что смещение вправо реакций (10.o) и (10.p) отражает повышение температуры, поскольку это в такой же степени может явиться результатом падения P_{H_2O} в направлении Адирондакского массива. Нет, впрочем, никаких других признаков того, что это действительно происходило, тогда как свидетельства повышения температуры в этом направлении как будто имеются.

Гренвиллские породы Квебекского комплекса, по-видимому, отражают условия по обе стороны границы между амфиболитовой и гранулитовой фациями, как показывают ассоциации, описанные Крецем [428]. Последний обратил внимание на то, что в исследованных им ассоциациях пелитовых гнейсов Квебека реакции (10.j) и (10.k) смещены влево, так что ассоциация гранат — мусковит в условиях гранулитовой фации нестабильна.

Из наблюдавшихся ассоциаций можно дополнительно вывести еще несколько важных реакций:

$$\underset{\text{биотит}}{K(Mg,\ Fe)_3(AlSi_3)O_{10}(OH)_2} + \underset{\text{кварц}}{3SiO_2} \rightleftharpoons$$

$$KAlSi_3O_8 + \underset{\text{ортопироксен}}{3(Mg,\ Fe)SiO_3} + \underset{\text{флюид}}{H_2O}, \quad (10.q)$$

$$\underset{\text{биотит}}{K(Mg,\ Fe)_3(AlSi_3)O_{10}(OH)_2} + \underset{\text{силлиманит}}{Al_2SiO_5} + \underset{\text{кварц}}{2SiO_2} \rightleftharpoons$$

$$\underset{\text{калишпат}}{KAlSi_3O_8} + \underset{\text{гранат}}{(Mg,\ Fe)_3Al_3Si_3O_{12}} + \underset{\text{флюид}}{H_2O}, \quad (10.r)$$

$$\underset{\text{сфен}}{CaTiSiO_5} + \underset{\text{ортопироксен}}{MgSiO_3} \rightleftharpoons \underset{\text{Са-пироксен}}{CaMgSi_2O_6} + \underset{\text{рутил}}{TiO_2}. \quad (10.s)$$

Реакцию (10.q) можно назвать «чарнокитовой реакцией», поскольку в результате ее образуется характерная для этих гранулитов ассоциация, а именно калиевый полевой шпат и ортопироксен. Хотя эта реакция, по существу, представляет собой дегидратацию водосодержащей ассоциации, она также тесно связана с высокобарической стабилизацией $FeSiO_3$, который часто

Таблица 10.4

Средние составы прогрессивно метаморфизованных амфиболитов

	Район Эмеривилл, группа 1	Район Эдуардс, группа 2	Район восточный Эдуардс, группа 2А	Район Расселл, группа 4	Район Колтон, группа 5
SiO_2	48,20	48,10	47,90	47,69	47,89
TiO_2	1,89	1,72	1,56	1,76	1,56
Al_2O_3	14,45	15,20	14,75	14,52	14,63
Fe_2O_3	3,50	3,37	2,44	2,06	1,85
FeO	10,53	10,59	10,91	11,31	11,20
MnO	0,25	0,23	0,22	0,23	0,25
MgO	6,62	6,87	7,08	7,26	7,41
CaO	10,25	10,01	10,67	11,16	11,54
Na_2O	1,94	1,86	1,97	2,13	2,19
K_2O	0,96	0,98	0,82	0,67	0,58
H_2O^-	0,01	0,03	0,03	0,02	0,03
H_2O^+	1,31	1,26	1,04	0,81	0,72
P_2O_5	0,18	0,17	0,17	0,18	0,14
Кварц	8,6	5,5	2,5	2,2	0,1
Плагиоклаз	18,5	21,7	29,6	33,5	35,6
Роговая обманка	68,6	65,8	51,5	35,3	31,3
Са-пироксен	0,9	2,8	9,2	16,4	19,2
Ортопироксен			5,3	7,2	11,3
Непрозрачные минералы	2,1	1,8	1,3	3,2	2,0
Биотит	0,6	1,3	сл.	сл.	0,2
Сфен	0,4				
Прочие	0,3	1,1	0,6	2,2	0,3

Данные Энгела и Энгел [174] для гор Адирондак, Нью-Йорк.

является главным компонентом этих пироксенов. Мы уже отмечали ранее, что левая часть реакции (10.r) представляет собой высокотемпературный эквивалент ассоциации гранат — мусковит и что эта ассоциация стабильна в условиях всей амфиболитовой фации. Мы видели также, что левая часть реакции (10.r) стабильна в гранулитовой фации. Однако при определенных условиях, когда P_{H_2O} падает ниже некоторой величины, соответствующей конкретному валовому составу и температуре, продукты реакции (10.r) замещают эту ассоциацию. Таким образом, в диапазоне условий гранулитовой фации реагенты и продукты реакции (10.r) играют ту же роль, что и фазы, участвующие в реакциях (10.i) — (10.l) в условиях амфиболитовой фации.

Реакция (10.s) — одна из нескольких реакций с участием сфена, которые обсуждались Рамбергом [644] для объяснения фактического отсутствия этого минерала в гранулитах. Поскольку $\Delta V^0_{(s)} = -2{,}3$ см^3 и $\Delta S^0 = -0{,}86$ кал/°С, то, по-видимому, левая часть этой реакции отвечает условиям высоких температур и низких давлений, а правая — условиям высоких давлений и более низких температур.

Несколько типичных для гранулитовой фации минеральных парагенезисов приведено в табл. 10.2 и 10.3. В табл. 10.1 и 10.2 сведены химические анализы и ассоциации пироксенового гранулита из Антарктики. Следует отметить, что в общем эти образцы представляют значительное число фаз, включая несколько водных минералов. В некоторых образцах обнаруживается до 10 сосуществующих фаз. Тем не менее в этом нет противоречия, если принять во внимание колебания таких независимых переменных, как P_{O_2}, и то, что число главных компонентов в этих породах достигает 12.

Большое количество и неравномерность главных компонентов, а также то влияние, которое они оказывают на расширение поля устойчивости водных фаз, делают практически неоправданной попытку использовать их для классификации. Мало смысла классифицировать породу как относящуюся к «суб-

фации роговообманковых или пироксеновых гранулитов», если мы не знаем, какое влияние оказывают такие составляющие, как TiO_2, O_2 и H_2O, которые могут изменяться таким образом, что обеспечат устойчивость как пироксеновых, так и роговообманково-слюдяных пород при одной и той же температуре и общем давлении.

В породах гранулитовой фации, менее богатых SiO_2, появляются интересные ассоциации. Некоторые из них можно установить по рис. 4.6—4.8, хотя вследствие большого числа компонентов обычно присутствует еще несколько фаз. Так, в бескварцевых гнейсах западной Гренландии, обычно в ассоциации с пироксеном, роговой обманкой, биотитом и шпинелью, встречается оливин [643]. В некоторых бедных кремнеземом, но богатых магнием и глиноземом породах встречаются парагенезисы с сапфирином и шпинелью [641]. На тетраэдрических диаграммах, приведенных в гл. 4, изображено несколько стабильных ассоциаций:

1) роговая обманка — кордиерит — энстатит — сапфирин,
2) роговая обманка — энстатит — сапфирин — шпинель,
3) роговая обманка — оливин — энстатит — шпинель.

В известково-силикатной обстановке развиваются скарны и мраморы, обычно состоящие из различных комбинаций кальцита, доломита, диопсида, скаполита, оливина, хондродита, шпинели, амфибола, плагиоклаза, микроклина, биотита и кварца. Такие минералы, как оливин и хондродит, встречаются почти исключительно в бескварцевых породах, так же как доломит и шпинель. Присутствующий здесь биотит часто близок к флогопиту, имеющему такую высокую температурную устойчивость, что может наблюдаться во всем диапазоне условий гранулитовой фации (включая низкобарическую часть) и даже глубоко в области магматических температур.

Магнезиальные ортопироксены, очевидно, не встречаются вместе с кальцитом в доступных нам геологических условиях, хотя более железистые разновидности сосуществуют с этим карбонатом в метаморфических породах железистой формации (образец № 29, табл. 10.3). Редкая встречаемость этой ассоциации может объясняться реакцией

$$\underset{\text{ортопироксен}}{3MgSiO_3} + \underset{\text{кальцит}}{CaCO_3} \rightleftharpoons \underset{\text{Ca-пироксен}}{CaMg_2Si_2O_6} + \underset{\text{оливин}}{Mg_2SiO_4} + \underset{\text{флюид}}{CO_2}, \qquad (10.t)$$

так же как и реакциями (2.p) и (2.q). Все реакции сильно смещены вправо. Это происходит оттого, что летучесть CO_2, необходимая для стабилизации левых частей этих реакций, настолько высока, что она редко достигается в условиях коры. Теоретические расчеты, однако, показывают, что в ассоциациях, представленных реакциями (2.p) и (2.q), при увеличении железистости среды P_{CO_2} может быть ниже, и, возможно, этим объясняется приуроченность этой ассоциации к богатым железом породам [554].

II. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ И ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТАМОРФИЧЕСКИХ СИСТЕМ

В гл. 9 мы рассмотрели образование или разложение отдельных минералов. Сведения о пределах устойчивости отдельных минералов важны для понимания метаморфических систем, так как не бывает ассоциаций, содержащих определенную фазу в состоянии устойчивого равновесия вне пределов устойчивости этой фазы. Однако в присутствии других реагирующих фаз стабильность данной фазы может значительно изменяться. Для понимания петрогенезиса, таким образом, важно исследовать системы. В дальнейшем изложении будет сделана попытка выявить важнейшие черты фазовых равновесий в экспериментальных системах. По возможности эти сведения будут дополняться теоретическим анализом.

Геометрический анализ фазовых равновесий

Методом, особенно сильно способствующим исследованию систем, является геометрический анализ фазовых равновесий, основанный на правилах Скрейнемакерса, описанных Зеном [868]. Прежде чем описывать эти правила, следует напомнить уравнения правила фаз, обсуждавшиеся в гл. 1. Для условий, когда общее давление не может быть принято равным сумме парциальных давлений, как, например, в том случае, когда литостатическое давление нагрузки превышает газовое давление, правило фаз может принимать форму

$$v = (n + 3) - \phi, \tag{1.56}$$

где, как и прежде, v — вариантность, ϕ — число фаз и n — число компонентов. Рассматриая геометрический анализ Скрейнемакерса, мы примем общее давление равным гидростатическому давлению и выразим правило фаз в виде

$$v = (n + 2) - \phi. \tag{1.49}$$

Подсчитать число компонентов и участвующих в равновесии фаз можно, руководствуясь принципами, изложенными в гл. 1. Если в равновесной системе $\phi = n + 2$, сосуществование всех фаз в PT-поле возможно в инвариантной точке. При $\phi = n + 1$ мы имеем моновариантные кривые, расходящиеся из инвариантной точки, а $\phi = n$ соответствует дивариантным поверхностям, пересечения которых соответствуют моновариантным кривым.

Правила Скрейнемакерса являются топологическим выражением того факта, что данная фаза не может принимать участие в равновесной реакции вне своего собственного поля устойчивости, и состоят в следующем:

Правило I. Когда две дивариантные ассоциации, каждая из которых состоит из n фаз, встречаются вдоль моновариантной кривой $n + 1$ фаз, то по одну сторону этой моновариантной кривой дивариантная ассоциация I относительно более устойчива, чем ассоциация II, тогда как по другую сторону этой кривой ассоциация II более стабильна, чем ассоциация I.

Правило II (*правило Мори — Скрейнемакерса*). Область PT-поля вокруг каждой инвариантной точки разделена на $n + 2$ секторов ($n > 1$); каждый

из них соответствует углу менее 180° и характеризуется одной или более дивариантными ассоциациями, одна из которых свойственна исключительно этому сектору.

Эти правила цитируются по Зену [868], у которого можно найти ссылки на работы Скрейнемакерса периода 1915—1925 гг.

В гл. 1 и 2 мы приводили примеры моновариантных, дивариантных и тривариантных реакций. Ассоциация хлорит + мусковит + флогопит + кордиерит + силикат алюминия + кварц + вода принадлежит системе K_2O — MgO—Al_2O_3—SiO_2—H_2O. С пятью компонентами и семью фазами эта ассоциация инвариантна. Если принять, что кварц и вода присутствуют всюду, мы получим пять моновариантных кривых, расходящихся из инвариантной точки. В этом случае, впрочем, имеется одна вырожденная реакция. (В вырожденных реакциях принимают участие некоторые ассоциации фаз, моновариантное равновесие которых вследствие совпадения их составов может быть описано числом компонентов, меньшим n.) Следовательно имеются четыре моновариантные кривые, представляющие следующие реакции:

2 хлорит + 8Al-силикат + 11 кварц $\rightleftharpoons$ 5 кордиерит + $5{,}5H_2O$ (Ms, Phl),

2 хлорит + 1 мусковит + 2 кварц $\rightleftharpoons$
$\rightleftharpoons$ 1 кордиерит + 1 флогопит + $3{,}5H_2O$ (Al-Sil),

5 мусковит + 3 хлорит $\rightleftharpoons$ 8Al-силикат + 5 флогопит + $3{,}5H_2O$ (Cord),

3 кордиерит + 2 мусковит $\rightleftharpoons$
$\rightleftharpoons$ 2 флогопит + 8Al-силикат + 7 кварц + $1{,}5H_2O$ (Chl).

Обратите внимание, что каждая реакция помечена отсутствующими фазами. Реакция (Ms, Phl) является вырожденной, и кривая проходит через инвариантную точку без изменения наклона (рис. 11.3). Моновариантные кривые вокруг инвариантной точки и поля дивариантных парагенезисов должны быть расположены согласно правилам Скрейнемакерса, как упоминалось выше.

В результате изменения P, T и валового состава (обсуждение химического и валового состава см. в гл. 4) в каждом поле можно насчитать несколько различных дивариантных ассоциаций. Это различие ассоциаций может возникнуть вследствие изменения геотермического градиента, может просто отражать различие в валовом химическом составе, а может быть связано с комбинацией обоих факторов. Для теоретического анализа и построения петрогенетической сетки для всей интересующей площади следует одновременно учитывать все фазы, имеющиеся во всех типах пород данной площади. Эти фазы не являются сосуществующими в смысле правила фаз (в прямом контакте или в пределах определенного объема), и такая процедура призвана только облегчить подсчет числа возможных инвариантных, моновариантных и дивариантных равновесий, имеющихся в мультисистемах, т. е. в породах района. Мы можем затем сказать, что число фаз во всех типах пород вместе взятых может превысить $(n + 2)$, что обусловливает отрицательную вариантность. В приведенном выше примере такая ситуация возникла бы, если бы кварц и вода присутствовали не в каждой ассоциации. Такие мультисистемы Коржинский [414] назвал мультисистемами с отрицательным числом степеней свободы. Так, система с $n+3$ фазами имеет одну отрицательную степень свободы, а система с $n + 4$ фазами имеет две отрицательные степени свободы. Зен и Розебум [871] и Дей [152] рассмотрели систему из $n + 3$ фаз в тройной системе.

Число инвариантных точек, моновариантных линий и дивариантных поверхностей в системе можно определить, используя формулу сочетаний

$$\frac{P!}{\phi!\,(P-\phi)!}.$$

где P — число всех рассматриваемых фаз и ϕ — число сосуществующих фаз, находящихся в равновесии. Число ϕ определяется правилом фаз. В тройной системе с $P = 6$ для числа ассоциаций с различной вариантностью имеем

$6!/5!\,(6-5)! = 6$ инвариантных ассоциаций,
$6!/4!\,(6-4)! = 15$ моновариантных ассоциаций,
$6!/3!\,(6-3)! = 20$ дивариантных ассоциаций.

Число независимых геометрических параметров, необходимых для диаграмм Скрейнемакерса, дается соотношением

$$2 + [\phi - (n - 1)]\,(n + 2).$$

Таким образом, для тройной системы с пятью фазами необходимо знать координаты инвариантной точки и наклоны пяти моновариантных линий. Чтобы построить диаграмму с несколькими инвариантными точками, необходима информация только по $(1 - v)$ центрам. Например, тройная система с $v = -1$, состоящая из $(n + 3)$ фаз, требует знания координат двух инвариантных точек и наклонов расходящихся из них моновариантных линий. Этих параметров должно быть двенадцать $\{2 + [6 - (3 + 1)]\,(3 + 2) = 12\}$, а именно: координаты первой инвариантной точки, наклоны пяти линий, расходящихся из этой точки, расстояние до второй инвариантной точки и наклоны четырех моновариантных линий.

Геометрический анализ фазовых равновесий широко применяется в петрологических исследованиях и для построения моделей в экспериментальных работах. Этот метод по возможности будет использован и в данной главе. Следует отметить, что часто бывает полезным рассматривать только некоторые из фаз, химически возможных в системе. Однако, делая это, мы можем упустить некоторые фазы, которые по отдельности или вместе могут оказаться более стабильными, чем рассматриваемая ассоциация. Следовательно, при выборе фаз необходима осторожность. При исследовании природных ассоцаций может строиться схематическая сетка, основанная на хемографических соотношениях, наблюдаемых в породах. Такая сетка показывает одно (или несколько) возможное соотношение, лучше всего согласующееся с природными ассоциациями. Эта сетка строится также при допущении локального химического равновесия между фазами.

Одним из важных вопросов в петрологии является определение характера связи между двумя или более минеральными ассоциациями. Последние могут быть связаны либо различными PT-условиями образования, либо изменением валового химического состава. Перри [618], Гринвуд [281] и Браун и Стаут [70] изучили эту проблему и разработали машинные программы решения уравнений баланса масс для всех возможных моновариантных соотношений между фазами как прямой тест для выявления возможных перекрытий пространств составов, отвечающих наблюдаемым природным ассоциациям. Этот подход, хотя и не использован в этой книге, в сочетании с системой Скрейнемакерса может блестяще иллюстрировать фазовые соотношения в многокомпонентных системах.

Метод интерпретации метаморфических ассоциаций

Во многих областях метаморфизма некоторые породы содержат максимальное число фаз, возможных в дивариантных ассоциациях. На тех же самых площадях есть, однако, много пород, в которых недостает одной или более фаз. Это обычно объясняется некоторыми колебаниями валового состава. Точно так же видимая несовместимость двух или более минералов

может быть связана с редкой встречаемостью или необычностью соответствующего валового состава.

Рассмотрим следующую реакцию:

$$\underset{\text{мусковит}}{KAl_3Si_3O_{10}(OH)_2} + 3\underset{\text{кордиерит}}{(Fe, Mg)_2Al_4Si_5O_{18}}0{,}5H_2O \rightleftharpoons$$

$$\rightleftharpoons \underset{\text{ортоклаз}}{KAlSi_3O_8} + 2\underset{\text{гранат}}{(Fe, Mg)_3Al_2Si_3O_{12}} + 5\underset{\text{силлиманит}}{Al_2SiO_5} + 4\underset{\text{кварц}}{SiO_2} + 2{,}5\underset{\text{флюид}}{H_2O}. \quad (11.a)$$

Эта шестикомпонентная реакция с участием семи фаз является моновариантной, и, следовательно, все семь фаз могут сосуществовать при некоторых равновесных P и T. Мы можем произвольно выбрать любую из трех переменных P, T и Fe/Mg. Минеральные фазы очень редко присутствуют в пропорциях, требуемых равновесием реакции, независимо от того, является ли это равновесие моновариантным или дивариантным. Если же реагирующие фазы находятся в иной пропорции, то при повышении температуры при данном давлении одна из фаз может быть израсходована. Температура, при которой это происходит, выше температуры реакции. В случае приведенной выше ассоциации мы можем наблюдать парагенезисы мусковит + ортоклаз + гранат + силлиманит + кварц либо кордиерит + ортоклаз + гранат + силлиманит + кварц.

В общем случае можно разделить систему, подобную реакции (11.a), на подсистемы и рассматривать интенсивные переменные и валовой состав отдельно для каждой подсистемы. Это аналогично рассмотрению пучка моновариантных линий (подсистем), расходящихся из инвариантной точки (системы) в PT-поле.

Реакция (11.a) может рассматриваться как комбинация следующих двух реакций:

$$\underset{\text{кордиерит}}{3(Fe, Mg)_2Al_4Si_5O_{18}}0{,}5H_2O \rightleftharpoons$$

$$\rightleftharpoons 2\underset{\text{гранат}}{(Fe, Mg)_3Al_2Si_3O_{12}} + 4\underset{\text{Al-силикат}}{Al_2SiO_5} + 5\underset{\text{кварц}}{SiO_2} + 1{,}5\underset{\text{флюид}}{H_2O}, \quad (11.b)$$

$$\underset{\text{мусковит}}{KAl_3Si_3O_{10}(OH)_2} + \underset{\text{кварц}}{SiO_2} \rightleftharpoons \underset{\text{калишпат}}{KAlSi_3O_8} + \underset{\text{Al-силикат}}{Al_2SiO_5} + \underset{\text{флюид}}{H_2O}. \quad (11.c)$$

Рассмотрим реакцию (11.a) без Mg^{2+}. Пятикомпонентная реакция между семью фазами инвариантна. Геометрически это можно представить пересечением двух моновариантных кривых реакций (11.b) и (11.c). Положение этих кривых в PT-поле может быть установлено по данным экспериментальных исследований. При $P_{H_2O} = 3$ кбар равновесная температура реакции (11.b) может быть около 730° С, что представляет собой температуру реакции между безводными железистыми составами [659]. Температура равновесия реакции (11.c) на несколько градусов ниже (630—640° С) [203, 153]. Эти две моновариантные кривые схематически показаны на рис. 11.1. Если теперь ввести Mg^{2+} в кордиерит и гранат, реакция (11.b′) становится дивариантной и может быть показана на рис. 11.1 в виде поверхности. Эта диаграмма показывает комбинацию двух PT-кривых: одна — для чисто железистых составов (реакция 11.b′) и другая — для магнезиальных (реакция 11.b″):

$$3Fe\text{-кордиерит} \rightleftharpoons 2 \text{ альмандин} + 4 \text{ силлиманит} + 5 \text{ кварц} + 1{,}5\ H_2O, \quad (11.b')$$

$$3Mg\text{-кордиерит} \rightleftharpoons 2 \text{ пироп} + 4 \text{ силлиманит} + 5 \text{ кварц} + 1{,}5\ H_2O. \quad (11.b'')$$

Кривые этих двух равновесий пересекаются с кривой равновесия реакции (11.c) в точках a (P_{Fe}, T_{Fe}) и b (P_{Mg}, T_{Mg}). Эти точки, следовательно, представляют инвариантную равновесную ассоциацию сводной реакции (11.a). Следует отметить, что при конкретном распределении Fe^{2+} — Mg^{2+}

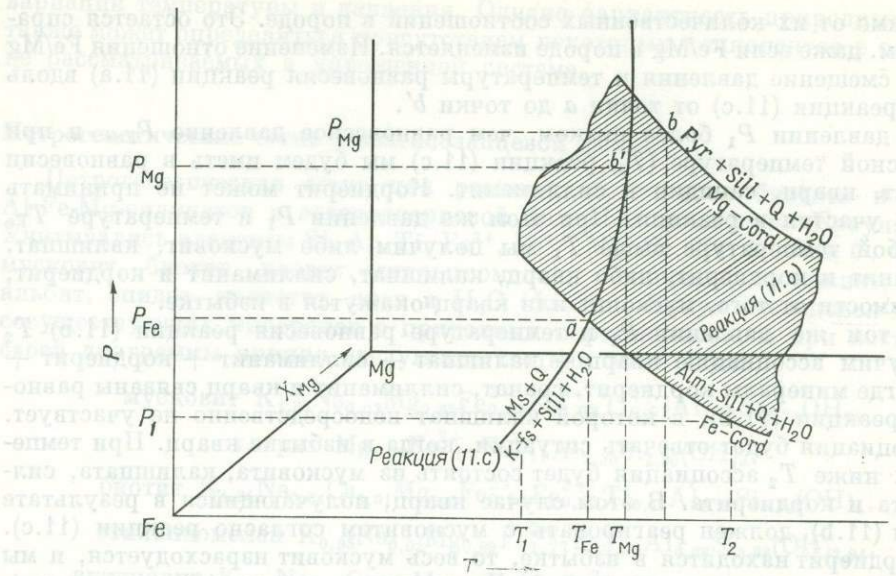


РИС. 11.1. Схематическое изображение изодиморфной реакции (11.b) и реакции 11.c). Кривые Fe- и Mg-конечных членов образуют поверхность в пространстве $P - T - X_{\widetilde{Mg}}$. b' — проекция реакции Mg-конечного члена на плоскость $P - T$. Обсуждение см. в тексте.

ассоциация (11.a) продолжает оставаться инвариантной или, самое большее, может считаться моновариантной между точками a и b' или в интервале температуры $T_{Fe} - T_{Mg}$ и давления $P_{Fe} - P_{Mg}$. Мы можем увеличить вариант-

Таблица 11.1

Сосуществующие фазы в пелитовых породах

Кварц	Биотит	Плагиоклаз	Мусковит	Калишпат	Гранат	Силлиманит	Кордиерит	Литературный источник
+	+	+	—	+	+	+	—	[431, 204, 143]
+	+	+	+	—	+	—	—	[98]
+	+	+	+	+	+	+	—	[204, 301, 336]
+	+	+	—	+	+	+	+	[143, 336]
+	+	+	+	+	+	—	—	[301]
+	+	+	+	—	+	+	—	[299]
+	+	+	—	—	+	+	+	[446]

ность реакции (11.c), вводя другие компоненты в твердые растворы, но ассоциация мусковит + кордиерит + гранат всегда будет иметь наиболее низкую вариантность. Это в свою очередь должно означать отсутствие или редкую встречаемость ассоциации этих трех минералов в природных условиях. В табл. 11.1 приведены минеральные ассоциации из многих районов, но среди них нет ассоциации, содержащей сосуществующие мусковит, гранат и кордиерит.

С помощью диаграммы (рис. 11.1) можно рассмотреть влияние изменения валового состава, давления и температуры. Поскольку мы имеем дело с шестикомпонентной системой, состоящей из семи фаз, изменение валового состава может просто рассматриваться как изменение количественных соотношений минералов в любой ассоциации.

На пересечении кривых реакции (11.b) для железистых составов и реакции (11.c), т. е. в точке a, все фазы ассоциации (11.a) должны сосуществовать

независимо от их количественных соотношений в породе. Это остается справедливым, даже если Fe/Mg в породе изменяется. Изменение отношения Fe/Mg вызовет смещение давления и температуры равновесия реакции (11.a) вдоль кривой реакции (11.c) от точки a до точки b'.

При давлении P_1 более низком, чем равновесное давление P_{Fe}, и при равновесной температуре (T_1) реакции (11.c) мы будем иметь в равновесии мусковит, кварц, санидин и силлиманит. Кордиерит может не принимать прямого участия в реакции. При этом же давлении P_1 и температуре T_{Fe} или любой температуре выше T_1 мы получим либо мусковит, калишпат, силлиманит и кордиерит, либо кварц, калишпат, силлиманит и кордиерит, в зависимости от того, мусковит или кварц окажутся в избытке.

При том же давлении P_1 и температуре равновесия реакции (11.b) T_2 мы получим ассоциацию кварц + калишпат + силлиманит + кордиерит + гранат, где минералы кордиерит, гранат, силлиманит и кварц связаны равновесием реакции (11.b), в которой калишпат непосредственно не участвует. Эта ассоциация будет отвечать ситуации, когда в избытке кварц. При температурах ниже T_2 ассоциация будет состоять из мусковита, калишпата, силлиманита и кордиерита. В этом случае кварц, получающийся в результате реакции (11.b), должен реагировать с мусковитом согласно реакции (11.c). Если кордиерит находится в избытке, то весь мусковит израсходуется, и мы получим равновесную ассоциацию кордиерит + гранат + силлиманит + калишпат + кварц. Если имеется большой избыток мусковита, то кордиерит и кварц будут израсходованы, и конечной ассоциацией будет мусковит + + гранат + силлиманит + калишпат. Результаты этих комбинаций сведены в табл. 11.2, где показаны также ассоциации при давлениях выше P_{Fe}. Отметим, что полученные здесь ассоциации аналогичны часто встречающимся в метаморфических породах. Данный анализ, однако, показывает, что для получения таких ассоциаций одних только вариаций количественного соотношения минералов (то есть валового состава) недостаточно, и необходимы

Таблица 11.2

Схема P и T для различных комбинаций минералов (фазы в скобках не участвуют в реакции)

Кварц	Мусковит	Кордиерит	Калишпат	Гранат	Силлиманит	$P_{Fe}T_{Fe}$	
Кварц	Мусковит	(кордиерит)	Калишпат	—	Силлиманит	P_1T_1	
—	Мусковит	(кордиерит)	Калишпат	—	Силлиманит	P_1T_{Fe}	Избыточный мусковит
Кварц	—	(кордиерит)	Калишпат	—	Силлиманит	P_1T_{Fe}	Избыточный кварц
Кварц	—	Кордиерит	(калишпат)	Гранат	Силлиманит	P_1T_2	Избыточный кордиерит
—	Мусковит	—	(калишпат)	Гранат	Силлиманит	P_1T_2	Избыточный мусковит
Кварц	—	Кордиерит	(калишпат)	Гранат	Силлиманит	P_1T_2	Избыточный кварц
Кварц	(мусковит)	Кордиерит	—	Гранат	Силлиманит	$P > P_{Fe}T_1$	
Кварц	(мусковит)	—	—	Гранат	Силлиманит	$P > P_{Fe}T_{Fe}$	
Кварц	Мусковит	—	Калишпат	(гранат)	Силлиманит	$P > P_{Fe}T_2$	
Кварц	—	—	Калишпат	(гранат)	Силлиманит	$P > P_{Fe}T_3$	Избыточный кварц
—	Мусковит	—	Калишпат	(гранат)	Силлиманит	$P > P_1T_3$	Избыточный мусковит

вариации температуры и давления. Однако вариантность природных систем также может определяться присутствием некоторых компонентов в растворе, не рассматриваемых в упрощенной системе.

Петрогенетические сетки в зеленосланцевой фации

Петрогенетическая сетка для реакций образования биотита и других Al-Fe-Mg-силикатов в зеленосланцевой фации была описана Брауном [79]. Учитывались элементы Si, Al, Ti, Fe^{3+}, Fe^{2+}, Mg, Ca, Na, K, H и O. Фазы — мусковит, биотит, хлорит, стильпномелан, актинолит, калишпат, кварц, альбит, эпидот, магнетит, сфен и H_2O (флюид). Браун исследовал составы сосуществующих минералов в природных парагенезисах, и при построении своей диаграммы принял сдедующие составы минералов:

мусковит $K_{1,85}Na_{0,03}Mg_{0,65}Fe^{2+}_{0,35}Fe^{3+}_{0,02}Ti^{4+}_{0,02}Al_{4,24}Si_{6,74}OH_4$,

хлорит $Mg_{1,97}Fe^{2+}_{2,53}Fe^{3+}_{0,16}Al_{2,30}Si_{2,30}(OH)_8$,

биотит $K_{1,84}Na_{0,01}Ca_{0,01}Mg_{2,0}Fe^{2+}_{2,90}Fe^{3+}_{0,22}Ti_{0,16}Al_{2,78}Si_{5,82}(OH)_4$,

стильпномелан $K_{0,35}Na_{0,02}Mg_{0,99}Fe^{2+}_{1,77}Fe^{3+}_{0,09}Al_{0,66}Si_{3,98}(OH)_{2,91}$,

актинолит $K_{0,02}Na_{0,44}Ca_{1,66}Mg_{2,47}Fe^{2+}_{1,82}Fe^{3+}_{0,42}Ti_{0,08}Al_{0,67}Si_{7,54}(OH)_2$.

Эпидот принят с содержанием 20% железистого минала. Остальные фазы — чистые вещества с идеальной химической формулой. В зеленосланцевой фации очень широко распространена ассоциация мусковит + кварц + альбит + + эпидот + сфен + магнетит + H_2O. Браун принял, что эта ассоциация присутствует во всех парагенезисах, и рассмотрел следующие пять «моновариантных» реакций:

$$0{,}85 \text{ хлорит} + 1{,}75 \text{ калишпат} + 1{,}54 \text{ кварц} + 0{,}08 \text{ альбит} + 0{,}05 \text{ эпидот} + 0{,}02 \text{ сфен} + 0{,}02 \text{ магнетит} \rightleftharpoons 0{,}76 \text{ мусковит} + 0{,}08 \text{ актинолит} + 0{,}00 \text{ стильпномелан} + 0{,}39H_2O \quad \text{(Bi)},$$

$$1{,}37 \text{ стильпномелан} + 0{,}15 \text{ актинолит} + 0{,}61 \text{ калишпат} + 0{,}40 \text{ мусковит} + 0{,}14 \text{ сфен} + 0{,}05 \text{ магнетит} \rightleftharpoons 1{,}00 \text{ биотит} + 4{,}64 \text{ кварц} + 0{,}10 \text{ альбит} + 0{,}19 \text{ эпидот} + 0{,}86H_2O \quad \text{(Chl)},$$

$$1{,}72 \text{ стильпномелан} + 0{,}18 \text{ актинолит} + 0{,}66 \text{ мусковит} + 0{,}13 \text{ сфен} + 0{,}04 \text{ магнетит} \rightleftharpoons 0{,}30 \text{ хлорит} + 1{,}00 \text{ биотит} + 5{,}18 \text{ кварц} + 0{,}12 \text{ альбит} + 0{,}21 \text{ эпидот} + 0{,}73H_2O \quad \text{(K-fs)},$$

$$1{,}62 \text{ хлорит} + 3{,}93 \text{ калишпат} + 0{,}05 \text{ альбит} + 0{,}18 \text{ сфен} + 0{,}09 \text{ магнетит} \rightleftharpoons 1{,}03 \text{ мусковит} + 0{,}52 \text{ стильпномелан} + 1{,}00 \text{ биотит} + 1{,}71 \text{ кварц} + 0{,}09 \text{ эпидот} + 1{,}61H_2O \quad \text{(Act)},$$

$$1{,}17 \text{ хлорит} + 0{,}04 \text{ актинолит} + 3{,}02 \text{ калишпат} + 0{,}01 \text{ альбит} + 0{,}17 \text{ сфен} + 0{,}08 \text{ магнетит} \rightleftharpoons 0{,}64 \text{ мусковит} + 1{,}00 \text{ биотит} + 2{,}52 \text{ кварц} + 0{,}11 \text{ эпидот} + 1{,}40H_2O \quad \text{(Stilp)}.$$

Здесь следует отметить, что практика записи реакций с участием твердых растворов определенного состава при помощи химических формул не рекомендуется авторами по нескольким причинам. Фазы слишком сложны, чтобы их можно было считать конечными членами. Использование таких диаграмм ограничено определенным валовым составом. Стехиометрические коэффициенты могут становиться либо слишком большими, либо слишком малыми. Однако литература содержит сравнительно мало примеров применения мето-

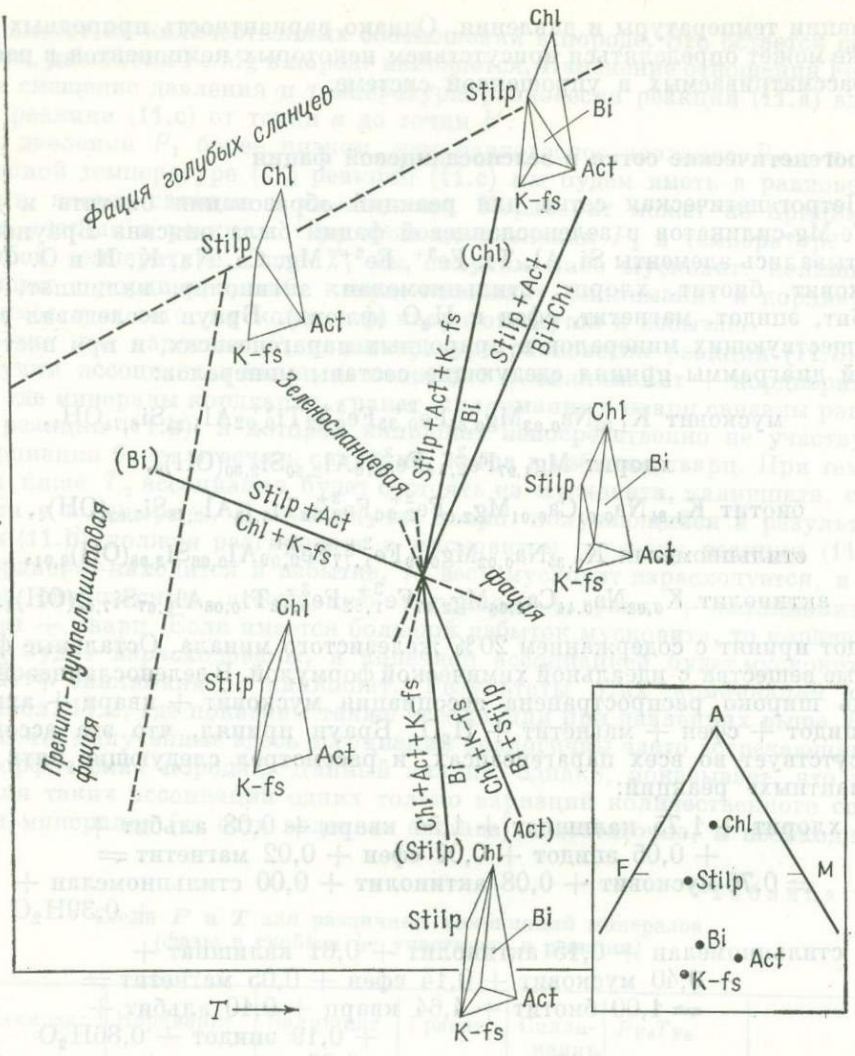


РИС. 11.2. Петрогенетическая сетка зеленосланцевой фации [79], применимая к ассоциациям, содержащим любые из фаз: мусковит, кварц, альбит, эпидот, магнетит и H_2O. Составы твердых растворов фиксированы (с разрешения «Journal of Petrology»).

Точка калишпата, которая должна располагаться за пределами диаграммы (—∞ A), изображена ближе для удобства демонстрации правильных реакционных соотношений [Браун, 1976, личное сообщение].

дики Скрейнемакерса к сложным ассоциациям. Следовательно, для пояснения геометрического подхода необходимо описать некоторые из этих примеров.

На основании изучения этих ассоциаций в природных образованиях построена изображенная на рис. 11.2 петрогенетическая сетка. При размещении моновариантных линий в PT-пространстве приняты во внимание следующие наблюдения:

1. Безбиотитовые породы существуют при низких температурах и в широком диапазоне давлений вплоть до фации голубых сланцев.

2. Биотит в ассоциации с хлоритом и мусковитом стабилен при более высоких температурах и также в широком интервале давлений.

3. Сравнение пород зеленосланцевой фации из западного Вермонта, Дальредской серии и из Отаго показывает, что хлорит + калишпат распро-

странены в породах низкого давления (западный Вермонт, Дальредская серия), а мусковит + актинолит + стильпномелан — в породах относительно высокого давления (Отаго). Браун привел результаты еще нескольких полевых наблюдений, подтверждающих сетку (рис. 11.2).

Сетка, показанная на рис. 11.2, применима только к ассоциациям, содержащим все избыточные фазы: мусковит, кварц, эпидот, альбит, магнетит, сфен и H_2O. Дальнейшие непрерывные реакции, отражающие изменение состава твердых растворов, не могут быть показаны на такой сетке. Эта сетка, однако, дает нам представление о PT-области, где могут происходить непрерывные реакции. Например, реакция

$$\text{хлорит} + \text{калишпат} \rightleftharpoons \text{биотит} + \text{мусковит}$$

может происходить только между линиями (Stilp) и (Act) в результате изменения отношения Mg/Fe в сосуществующих фазах. Непрерывные реакции могут протекать только в PT-полях, где стабильны ассоциации, содержащие как реагирующие фазы, так и продукты реакции.

Система K_2O — MgO—Al_2O_3—SiO_2—H_2O

При исследовании многокомпонентных систем, подобных этой, мы должны ограничиться изучением определенного числа фаз в определенном диапазоне давления и температуры. Это сведет работу к некоторым доступным деталям, имеющим большее отношение к интересующим нас фазовым равновесиям. Для данной системы, например, Шрейер и Зейферт [712] обнаружили, что в диапазоне давлений примерно 4—8 кбар при температурах между 600 и 720° С, что соответствует PT-области перехода от амфиболитовой фации к гранулитовой, происходит несколько важных реакций. Приводимый ниже анализ основан на работе Шрейера и Зейферта.

В упомянутой PT-области стабильны следующие кристаллические фазы:

Кварц SiO_2,
Мусковит $KAl_3Si_3O_{10}(OH)_2$,
Кордиерит $Mg_2Al_4Si_5O_{18}0{,}5H_2O$,
Хлорит $Mg_5Al_2Si_3O_{10}(OH)_8$,
Флогопит $KMg_3AlSi_3O_{10}(OH)_2$,
Калишпат $KAlSi_3O_8$,
Al-силикат Al_2SiO_5.

Если мы примем, как прежде, что кварц и водяной пар присутствуют во всех ассоциациях ($P_{\text{общ}} = P_{H_2O}$), то будем иметь тройную систему, состоящую из $n + 3$ фаз. Следовательно, имеется шесть инвариантных точек и 15 моновариантных линий. Две из этих инвариантных точек, находящиеся в рассматриваемой PT-области, показаны на рис. 11.3. Ассоциация первой из них (IP_1) и четыре моновариантные реакции были описаны в гл. 9. Вторая инвариантная точка (IP_2) и связанные с ней равновесия следующие:

Фазы

мусковит + силикат алюминия + флогопит + кордиерит + калишпат + кварц.

Реакции

$$3 \text{ кордиерит} + 2 \text{ мусковит} \rightleftharpoons 2 \text{ флогопит} + 8\text{Al-силикат} + 7 \text{ кварц} + 1{,}5H_2O \quad \text{(K-fs)},$$

$$\text{мусковит} + \text{кварц} \rightleftharpoons \text{калишпат} + \text{Al-силикат} + H_2O \quad \text{(Phl, Cord)},$$

$$2 \text{ флогопит} + 6\text{Al-силикат} + 9 \text{ кварц} \rightleftharpoons 3 \text{ кордиерит} + 2 \text{ калишпат} + 0{,}5H_2O \quad \text{(Ms)},$$

$$4 \text{ мусковит} + 4 \text{ флогопит} + 3 \text{ кварц} \rightleftharpoons 3 \text{ кордиерит} + 4 \text{ калишпат} + 6{,}5H_2O \quad \text{(Al-Sil)}.$$

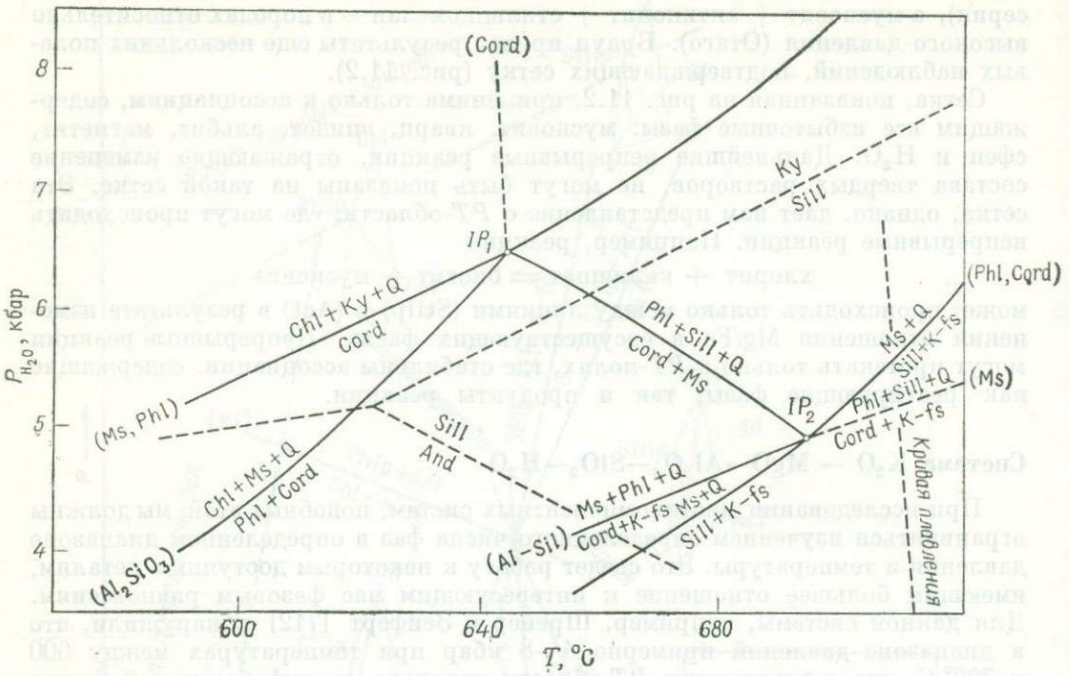


РИС. 11.3. *PT*-диаграмма некоторых равновесий в системе K_2O — MgO — Al_2O_3 — SiO_2 — H_2O, изученной Шрейером и Зейфертом [722] (с разрешения «American Journal of Science»).

Кривая плавления нанесена по неопубликованным данным Шрейера и Зейферта; диаграмма Al_2SiO_5 — по Ричардсону и др. [660] и отличается от принятой нами. Кварц и H_2O присутствуют во всех ассоциациях.

Одна из реакций (Phl, Cord) является вырожденной. В ней не участвует MgO, и моновариантная кривая проходит через IP_2 (рис. 11.3).

Как было уже сказано в гл. 9, реакции (Ms, Phl) и (Al-Sil) около IP_1 отмечают верхний предел устойчивости кордиерита; последняя реакция играет важную роль в образовании кордиеритовых порфиробластов при низких давлениях. Положение инвариантной точки IP_1 при 645° С и 6,5 кбар определяется пересечением этих двух кривых [717]. Выше реакции (Chl) кордиерит не может существовать в богатых калием породах. Эта реакция представляет собой верхний *PT*-предел стабильного сосуществования кордиерита и мусковита. Реакции (Ms, Phl) и (Al-Sil) характеризуют также верхний предел устойчивости хлорита. На диаграмме не показана реакция

$$\text{хлорит} + \text{кварц} \rightleftharpoons \text{кордиерит} + \text{тальк} + H_2O,$$

для которой равновесные P и T несколько выше, чем для реакции (Al-Sil), как уже упоминалось.

Положение инвариантной точки IP_2 (695° С, 5 кбар) определяется пересечением моновариантных кривых (Al-Sil) и (Phl, Cord). Первая из них [710] характеризует границу сосуществования мусковита и флогопита в присутствии кварца и образования ассоциации кордиерит + калишпат, типичной для контактовых ореолов низкого давления. Около IP_2 показано также вероятное положение моновариантной кривой (Ms)

$$\text{флогопит} + \text{силлиманит} + \text{кварц} \rightleftharpoons \text{кордиерит} + \text{калишпат}.$$

Эта реакция также приводит к образованию парагенезиса кордиерит — калишпат, но при более высоком давлении, чем реакция (Al-Sil).

Ассоциации со ставролитом

В табл. 11.3 перечислены важные минеральные ассоциации со ставролитом. Хотя этот список и не охватывает полностью всех областей развития метаморфизма, очевидно, что ставролит может встречаться в различных типах пелитовых пород. Заметим также, что ассоциация кварц + мусковит + гранат + биотит + хлорит + ставролит весьма обычна. Обычны также магнетит (и/или ильменит) и силикаты алюминия. Иногда могут встречаться кордиерит и хлоритоид, а в некоторых глиноземистых породах к ним также может присоединяться жедрит [674].

Таблица 11.3

Важные ассоциации со ставролитом

Кварц	Мусковит	Гранат	Биотит	Плагиоклаз	Магнетит	Al_2SiO_5	Хлорит	Кордиерит	Хлоритоид	Литературный источник
+	+	−	−	−	+	−	+	−	+	[709]
+	+	−	+	+	−	−	+	−	−	[117, 300]
+	+	−	−	−	−	−	+	−	+	[117]
+	+	+	+	+	−	−	+	−	−	[300]
+	+	+	+	+	−	+	+	−	−	[300]
+	+	+	+	+	−	−	+	−	−	[297]
+	+	−	+	+	−	−	+	+	−	[300]
+	+	+	+	+	+	+	−	−	−	[297, 674]
+	+	+	+	+	+	−	−	−	−	[709, 117, 300, 347, 299, 796]
+	+	+	+	+	+	+	−	−	−	[709, 347, 359]

Ставролит, кордиерит и андалузит. В системе $SiO_2 - Al_2O_3 - K_2O - FeO - MgO - H_2O$ можно рассмотреть следующие реакции, обсуждавшиеся Хессом [335]:

$$1{,}18 \text{ ставролит} + 1{,}23 \text{ хлорит} + 9{,}09 \text{ кварц} \rightleftharpoons 2{,}77 \text{ кордиерит} + 1{,}00 \text{ гранат} + 4{,}13H_2O, \quad (11.d)$$

$$1{,}00 \text{ ставролит} + 2{,}25 \text{ кварц} \rightleftharpoons 0{,}50 \text{ гранат} + 0{,}25 \text{ кордиерит} + 3{,}5 \text{ андалузит} + 0{,}40H_2O, \quad (11.e)$$

$$1{,}00 \text{ ставролит} + 1{,}75 \text{ кварц} \rightleftharpoons 0{,}50 \text{ гранат} + 0{,}12 \text{ хлорит} + 3{,}89 \text{ андалузит} + 0{,}02H_2O, \quad (11.f)$$

$$5{,}65 \text{ андалузит} + 1{,}00 \text{ хлорит} + 3{,}19 \text{ кварц} \rightleftharpoons 0{,}67 \text{ ставролит} + 1{,}83 \text{ кордиерит} + 2{,}75H_2O, \quad (11.g)$$

$$0{,}50 \text{ ставролит} + 1{,}00 \text{ кордиерит} + 1{,}00 \text{ мусковит} \rightleftharpoons 5{,}25 \text{ андалузит} + 1{,}00 \text{ биотит} + 1{,}75 \text{ кварц} + 0{,}25H_2O, \quad (11.h)$$

$$0{,}93 \text{ хлорит} + 1{,}00 \text{ мусковит} + 1{,}22 \text{ кварц} \rightleftharpoons 1{,}00 \text{ биотит} + 0{,}12 \text{ ставролит} + 0{,}70 \text{ кордиерит} + 3{,}38H_2O, \quad (11.i)$$

$$0{,}15 \text{ ставролит} + 0{,}54 \text{ хлорит} + 1{,}00 \text{ мусковит} \rightleftharpoons 1{,}00 \text{ биотит} + 2{,}22 \text{ андалузит} + 2{,}24H_2O, \quad (11.j)$$

$$1{,}00 \text{ ставролит} + 1{,}00 \text{ биотит} + 5{,}15 \text{ кварц} \rightleftharpoons 0{,}75 \text{ гранат} + 1{,}38 \text{ кордиерит} + 1{,}00 \text{ мусковит} + 0{,}19H_2O, \quad (11.k)$$

$$4{,}50 \text{ ставролит} + 1{,}00 \text{ мусковит} + 7{,}30 \text{ кварц} \rightleftharpoons 1{,}00 \text{ биотит} + 19{,}30 \text{ андалузит/кианит/силлиманит} + 2{,}00 \text{ гранат} + 2{,}20H_2O, \quad (11.l)$$

$$0{,}25 \text{ гранат} + 0{,}62 \text{ хлорит} + 1{,}00 \text{ мусковит} \rightleftharpoons 0{,}42 \text{ ставролит} + 1{,}00 \text{ биотит} + 0{,}93 \text{ кварц} + 2{,}27H_2O. \quad (11.m)$$

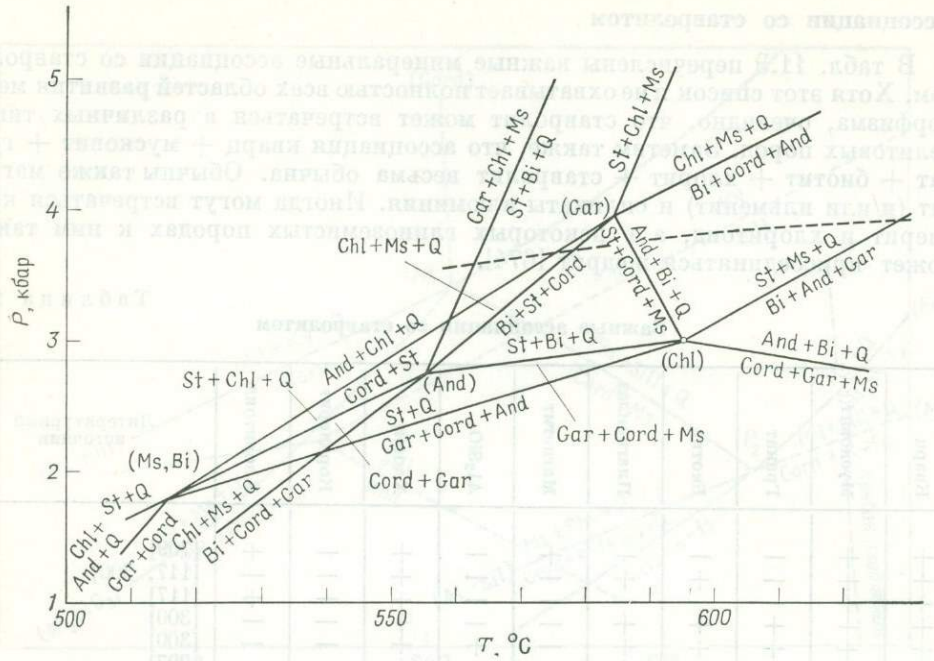


РИС. 11.4. Ставролит-кордиеритовые ассоциации по Хессу [335].
Пунктиром показан *PT*-градиент восточных Пиренеев.

На рис. 11.4 изображена петрогенетическая сетка, построенная Хессом по методу Олби [4] с использованием следующих составов минералов:

Кордиерит $Mg_{1,2}Fe_{0,8}Al_4Si_5O_{10}0{,}5H_2O$,
Хлорит $Mg_{2,6}Fe_{2,4}Al_2Si_3O_{10}(OH)_8$,
Биотит $KMg_{1,5}Fe_{1,5}AlSi_3O_{10}(OH)_2$,
Гранат $Mg_{0,6}Fe_{2,4}Al_2Si_3O_{12}$,
Ставролит $Mg_{0,6}Fe_{1,4}$ $Al_9Si_4O_{24}$ H,
Мусковит $KAl_3Si_3O_{10}(OH)_2$,
Кианит/андалузит Al_2SiO_5,
Кварц SiO_2.

Хотя показанные на рис. 11.4 P и T являются лишь приблизительными, эти топологические соотношения можно использовать таким же образом, как было сделано в предыдущем разделе. На диаграмме размещены четыре инвариантные точки с ассоциациями:
(Chl) ставролит, кордиерит, мусковит, андалузит, биотит, кварц, гранат;
(Gar) ставролит, кордиерит, мусковит, андалузит, биотит, гранат, кварц;
(And) ставролит, кордиерит, мусковит, биотит, кварц, гранат, хлорит;
(Ms, Bi) ставролит, кордиерит, андалузит, кварц, гранат, хлорит.
Пунктирной линией на диаграмме изображен геотермический градиент восточных Пиренеев [302], который показывает, что при увеличении температуры происходят следующие важные реакции:

гранат + хлорит + мукскович $\rightleftharpoons$ ставролит + биотит + кварц,
андалузит + хлорит + кварц $\rightleftharpoons$ кордиерит + ставролит,
хлорит + мусковит + кварц $\rightleftharpoons$ биотит + ставролит + кордиерит,
ставролит + кордиерит + мусковит $\rightleftharpoons$ андалузит + биотит + кварц,
ставролит + мусковит + кварц $\rightleftharpoons$ биотит + андалузит + гранат.

В Пиренеях, в части штата Мэн и Нью-Гэмпшире ставролит стабильно сосуществует с кордиеритом и андалузитом. В последнем из этих районов, по наблюдениям Грина [272] и Дрейка [158], ставролит продолжает встречаться и в силлиманитовой зоне. Наблюдаются следующие парагенезисы:

кварц, мусковит, биотит, гранат, хлорит;
кварц, мусковит, андалузит, хлорит, биотит, ±гранат;
кварц, мусковит, биотит, хлорит, ставролит, ±гранат;
кварц, мусковит, биотит, силлиманит, гранат, ±ставролит.

Если породы района Нью-Гэмпшир близки по валовому составу к породам района Мэн, то отсутствие кордиерита в этих породах может быть связано с увеличением градиента давления в направлении кианитсодержащих пород Вермонта, описанных Томпсоном и Нортоном [771]. Давление образования этих ассоциаций должно быть выше инвариантной точки (Gar) и характеризовать высокобарическую сторону реакций (11.g) и (11.i). Поверхность, образованная линией (Ms, Bi) — (Gar) и высокобарической стороной реакции (11.i), может представлять собой верхний предел устойчивости по давлению кордиерита в этих составах. Эта поверхность должна быть подобна границе моновариантной реакции

$$\text{хлорит} + \text{андалузит} + \text{кварц} \rightleftharpoons \text{кордиерит} + \text{пар},$$

как установлено Зейфертом и Шрейером [716] (см. рис. 11.3).

Ставролит — Al_2SiO_5. При давлениях свыше 5 кбар андалузит в реакциях (11.j) и (11.m) замещается кианитом. Хаунслоу и Мур [358] описали следующие ассоциации из гренвиллских сланцев вблизи Фернлея, Онтарио (в скобках даны номера образцов):

кварц, мусковит, биотит, ставролит, плагиоклаз (*1*),
кварц, мусковит, биотит, гранат, ставролит (*2A*) (*A*),
кварц, мусковит, биотит, плагиоклаз, кианит, хлорит (*2B*),
кварц, мусковит, кианит, гематит, хлорит(*6*),
кварц, мусковит, биотит, гранат, ставролит, плагиоклаз, кианит (*7A*, *7B*, *10*),
кварц, мусковит, биотит, гранат, ставролит, плагиоклаз (*7C*, *7D*, *8*, *9B*).

Эти образцы взяты из полосы пелитовых сланцев, протягивающейся с юго-запада (*1*) на северо-восток (*10*) на расстояние 12 миль. Породы к западу от места взятия образца (*1*) принадлежат к зеленосланцевой фации, а породы к востоку от места взятия образца (*10*) содержат силлиманит. Если не принимать во внимание плагиоклаз и рудные минералы железа (ильменит, магнетит и гематит), то интерпретировать эти ассоциации по фиг. 11.4 можно с помощью реакций (11.j) и (11.m). В соответствии с реакцией (11.m), если температура выше равновесной (~580° С) при 5 кбар и если израсходован хлорит, мы можем получить парагенезис

мусковит, ставролит, биотит, кварц

или

гранат, мусковит, ставролит, биотит, кварц,

т. е. образцы (*1*) и (*2A*). В таких ассоциациях без кианита гранат содержит лишь незначительное количество марганца (0,4% спессартина). В кианитсодержащих ассоциациях гранат богат марганцем (12,7—16,4% спессартина). Ассоциация

$$\text{гранат} + \text{кианит} + \text{ставролит} + \text{мусковит} + \text{кварц} + \text{биотит}$$

может образоваться в том случае, если температура превышает равновесную для реакции (11.j), ставролит и мусковит находятся в избытке, а гранат сохраняет стабильность благодаря высокой концентрации марганца. Приведенный

выше анализ показывает, что термический градиент увеличивается в северо-восточном направлении. Однако выведенная выше простая схема нарушается увеличивающейся вариантностью состава не только благодаря присутствию марганца в гранате, но также вследствие различной концентрации Ca. Наряду с реакциями (11.j) и (11.m) необходимо рассмотреть следующую реакцию с участием плагиоклаза:

$$\underset{\text{раствор в гранате}}{Ca_3Al_2Si_3O_{12}} + 2\underset{\text{кианит}}{Al_2SiO_5} + \underset{\text{кварц}}{SiO_2} \rightleftharpoons \underset{\text{раствор в плагиоклазе}}{3CaAl_2Si_2O_8}. \qquad (11.n)$$

Содержание гроссуляра в гранате образцов (*7A*), (*7B*) и (*10*), в которых сосуществует гранат, плагиоклаз и кианит, колеблется в узких пределах (8,6—11,6%). В гранатах же, не ассоциирующихся с кианитом, содержание гроссуляра меняется от 9,8 до 23,7%. Данные Хаунслоу и Мура слишком скудны и неполны (нет сведений о составах плагиоклаза) для детального анализа этого вопроса. Все же есть основания считать, что эти породы, по-видимому, образовались при 5 кбар и в диапазоне температур 550—600° С.

Ставролит встречается вплоть до силлиманитовой зоны, в которой он теряет устойчивость. Гидотти [297, 300] описал ставролит в низах силлиманитовой зоны, но в верхних частях он отсутствует.

Ставролит — хлоритоид и вариации летучести кислорода; система $FeO-Al_2O_3-SiO_2-H_2O-O_2$. На значение колебаний летучести кислорода в метаморфическом петрогенезисе не всегда обращается должное внимание. Система, в которой этот эффект проявлен очень значительно, изучена Ричардсоном [661], Гангули [238, 239, 243] и Хошеком [357]. Нижеследующий теоретический анализ заимствован нами из работ Гангули:

Хлоритоид $H_2FeAl_2SiO_7$,
Ставролит $HFe_2Al_9Si_4O_{24}$,
Альмандин $Fe_3Al_2Si_3O_{12}$,
Fe-кордиерит $Fe_2Al_4Si_5O_{18}$,
Al-силикат Al_2SiO_5,
Магнетит Fe_3O_4,
Гематит Fe_2O_3,
Герцинит $FeAl_2O_4$,
Кварц SiO_2,
Корунд Al_2O_3.

В подобной системе с тремя важными переменными — P, T и летучести H_2O и O_2 во флюидной фазе — мы будем иметь дело в основном с дивариантнымг равновесиями, из которых здесь рассматриваются следующие:

При избытке кварца

(*1*) 6 ставролит + 11 кварц $\rightleftharpoons$ 4 альмандин + $23Al_2SiO_5$ + $3H_2O$,
(*2*) 2 ставролит + 7 кварц $\rightleftharpoons$ 2 кордиерит + $5Al_2SiO_5$ + H_2O,
(*3*) 4 хлоритоид + $5Al_2SiO_5$ $\rightleftharpoons$ 2 ставролит + кварц + $3H_2O$,
(*4*) 6 ставролит + 3 кварц + $2O_2$ $\rightleftharpoons$ $27Al_2SiO_5$ + 4 магнетит + H_2O,
(*5*) 54 хлоритоид + $5O_2$ $\rightleftharpoons$ 12 ставролит + 10 магнетит + 6 кварц + $+ 48H_2O$,
(*6*) 54 альмандин + $6H_2O$ + $23O_2$ $\rightleftharpoons$ $\rightleftharpoons$ 12 ставролит + 46 магнетит + 114 кварц,
(*7*) 2 альмандин + O_2 $\rightleftharpoons$ $2Al_2SiO_5$ + 4 магнетит + 4 кварц,
(*8*) 3 альмандин + O_2 + $3H_2O$ $\rightleftharpoons$ 3 хлоритоид + $+ 2$ магнетит + 6 кварц,
(*9*) 54 альмандин + $18O_2$ $\rightleftharpoons$ 27 кордиерит + 36 магнетит + 27 кварц,

(*10*) 27 кордиерит + $6H_2O + 5O_2 \rightleftharpoons$
$\rightleftharpoons$ 12 ставролит + 10 магнетит + 87 кварц,
(*11*) 6 кордиерит + $2O_2 \rightleftharpoons$ 12 андалузит + 4 магнетит + 18 кварц,
(*12*) 12 хлоритоид + $2O_2$ (или $3O_2$) $\rightleftharpoons$
$\rightleftharpoons 12Al_2SiO_5$ + 4 магнетит (или 6 гематит) + $12H_2O$,
(*13*) 23 хлоритоид + 8 кварц $\rightleftharpoons$ 5 альмандин + 4 ставролит + $21H_2O$,
(*14*) 3 хлоритоид + 2 кварц $\rightleftharpoons$ альмандин + 2 кианит + $3H_2O$.

В бескварцевых парагенезисах

(*15*) 6 ставролит $\rightleftharpoons$ 4 альмандин + $12Al_2SiO_5$ + 11 корунд + $3H_2O$,
(*16*) 4 хлоритоид + $4Al_2SiO_5$ + корунд $\rightleftharpoons$ 2 ставролит + $3H_2O$,
(*17*) 6 ставролит + $2O_2$ (или $3O_2$) $\rightleftharpoons$
$\rightleftharpoons 24Al_2SiO_5$ + 3 корунд + 4 магнетит (или 6 гематит) + $3H_2O$,
(*18*) 8 альмандин + 19 корунд + $3H_2O + 2O_2 \rightleftharpoons$
$\rightleftharpoons$ 6 ставролит + 4 магнетит,
(*19*) 2 альмандин + 4 корунд + $O_2 \rightleftharpoons$ 6 кианит + 4 магнетит,
(*20*) 3 хлоритоид $\rightleftharpoons$ альмандин + 2 корунд + $3H_2O$,
(*21*) 57 хлоритоид + $4O_2 \rightleftharpoons$
$\rightleftharpoons$ 12 ставролит + 3 альмандин + 8 магнетит + $51H_2O$,
(*22*) 48 хлоритоид + 6 корунд + $4O_2 \rightleftharpoons$
$\rightleftharpoons$ 12 ставролит + 8 магнетит + $42H_2O$,
(*23*) 10 ставролит $\rightleftharpoons$ 3 альмандин + 31 серпентин + 11 герцинит + $5H_2O$,
(*24*) 10 ставролит $\rightleftharpoons$ 3 кордиерит + 25 серпентин + 14 герцинит + $5H_2O$,
(*25*) 3 хлоритоид + 5 кианит + герценит $\rightleftharpoons$ 2 ставролит + $2H_2O$.

При анализе относительного расположения различных равновесий пользуются изобарическими сечениями ($P_{общ}$ = const) пространства P_{O_2} — $P_{общ}$ — T. Кривая моновариантного равновесия проходит через такое сечение в точке, а поверхность дивариантного равновесия пересекается с ним по кривой. Не все возможные равновесия будут стабильны при любом $P_{общ}$; следовательно, нужно выбрать удобное $P_{общ}$. Рис. 11.5 представляет сводку нескольких равновесий, определенных экспериментально или выведенных теоретически для изобарического сечения 10 ± 0,5 кбар. Обозначения кислородных буферов HM, HMN, NNO, QFM, MW относятся соответственно к Fe_2O_3—Fe_3O_4, MnO_4 — «MnO», Ni — NiO, SiO_2 — Fe_2SiO_4 — Fe_3O_4 и Fe_3O_4 — «FeO».

Гангули [239] рассчитал возможное влияние образования твердых растворов в некоторых равновесиях с участием ставролита. Это уже обсуждалось нами. Другой интересный аспект этой работы — расчет зависимости окислительных рановесий и пределов окисления ставролита, альмандина и Fe-кордиерита от давления. Общая форма уравнения равновесия реакции для этих целей имеет вид

$$\sum_i nR_i + n_{O_2}O_2 + n_{H_2O}H_2O = \sum_i p_j P_j, \qquad (11.1)$$

где R_i и P_j — твердофазные реагенты и продукты соответственно, а n_i означает число молей вещества i. При равновесии имеем уравнение

$$\Delta G(P, T, f_{O_2}) = 0 = \Delta G^0(1, T) + P\Delta V^S + \\ + 2{,}303RT(\mp n_{H_2O} \lg f_{H_2O}) - n_{O_2} \lg f_{O_2}, \qquad (11.2)$$

которое при постоянной температуре (и следовательно, при сокращении ΔG^0) превращается в уравнение

$$\lg \frac{f_{O_2}(P_2)}{f_{O_2}(P_1)} = \frac{1}{2{,}303 n_{O_2} RT} \cdot \left[\Delta V^S (P_2 - P_1) \mp n_{H_2O} \int_{P_1}^{P_2} \Delta \overline{V}_{H_2O}\, dP \right], \qquad (11.3)$$

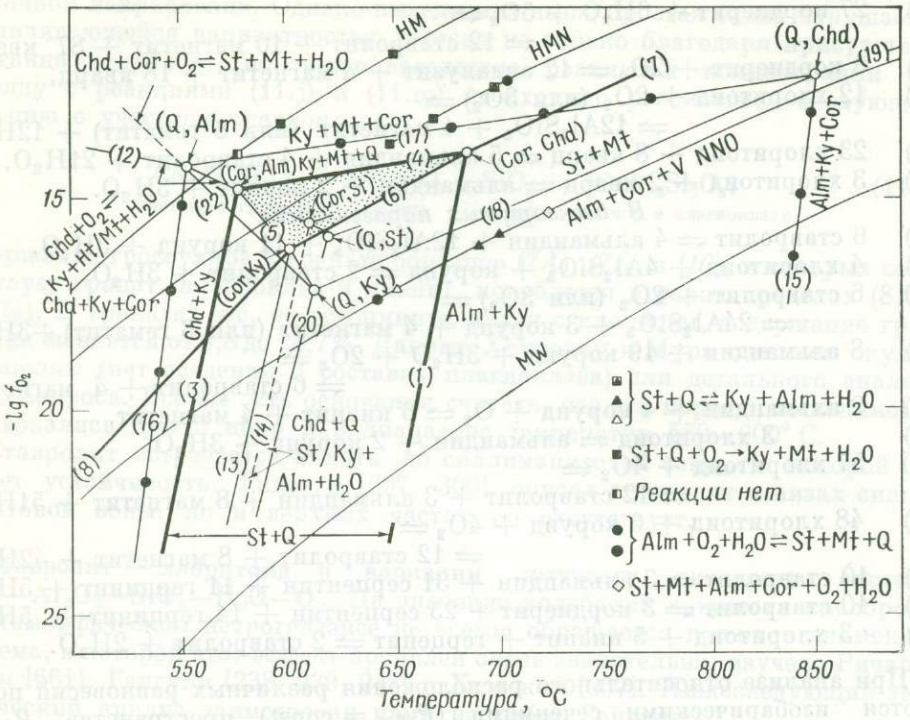


РИС. 11.5. Сводка всех равновесий, определенных экспериментально и выведенных теоретически, на изобарическом сечении 10 ± 0,5 кбар [239] (с разрешения «Journal of Petrology»).

Положения инвариантных точек (Cor, Alm), (Cor, Ky) и (Q, Ky) и связанных с ними равновесий заимствованы с незначительной перекалибровкой у Гангули [238] и основаны на экспериментальных данных с буферами Эйгстера и Уонса [201]. Поля ставролит + кварц, ставролит и альмандин (±кварц) показаны соответственно жирными, пунктирными и средними по толщине линиями. Поле, покрытое крапом, отвечает ассоциации ставролит + магнетит + кварц. Поле ассоциации ставролит + магнетит заключено в треугольнике с вершинами (Q, Alm), (Q, Ky) и (Q, Chd). Номерами обозначены равновесия, обсуждаемые в тексте.

где $\overline{V}_{H_2O}$ — парциальный мольный объем H_2O. При $P_{H_2O} = P_{общ}$ $\overline{V}_{H_2O} = V_{H_2O}$, и в этом случае интеграл можно решать, используя данные по чистой воде. На рис. 11.6 показано изотермическое сечение (620° С) объема стабильности ассоциаций ставролит + кварц и ставролит + магнетит + кварц в пространстве $P - T - \lg f_{O_2}$. На этой диаграмме показано также поле стабильности ассоциации Fe-кордиерит + магнетит + кварц, определяемое равновесиями (*9*), (*10*) и (*11*), и пределы окисления ассоциации альмандин ± кварц [равновесия (*6*), (*7*) и (*8*)]. Реакция разложения альмандина

$$\text{альмандин} + O_2 \rightleftharpoons \text{корунд} + \text{магнетит} + \text{кварц},$$

согласно этим данным, происходит при давлениях ниже 4 кбар и при температурах 600—675° С. В этой PT-области, однако, согласно Хсю [362] альмандин должен разлагаться на герценит, магнетит и кварц.

В природных ассоциациях вследствие реакции между ставролитом и слюдой или хлоритом верхний предел устойчивости ставролита по температуре оказывается ниже (рис. 11.4). Важны еще две реакции с участием хлоритоида и ставролита:

$$23 \text{ хлоритоид} + 8 \text{ кварц} \rightleftharpoons 4 \text{ ставролит} + 5 \text{ альмандин} + 21H_2O,$$
$$4 \text{ хлоритоид} + 5Al_2SiO_5 \rightleftharpoons 2 \text{ ставролит} + \text{кварц} + 3H_2O.$$

При летучести кислорода, определяемой буфером Ni — NiO, температуры равновесия этих двух реакций под давлением 5 кбар соответственно равны

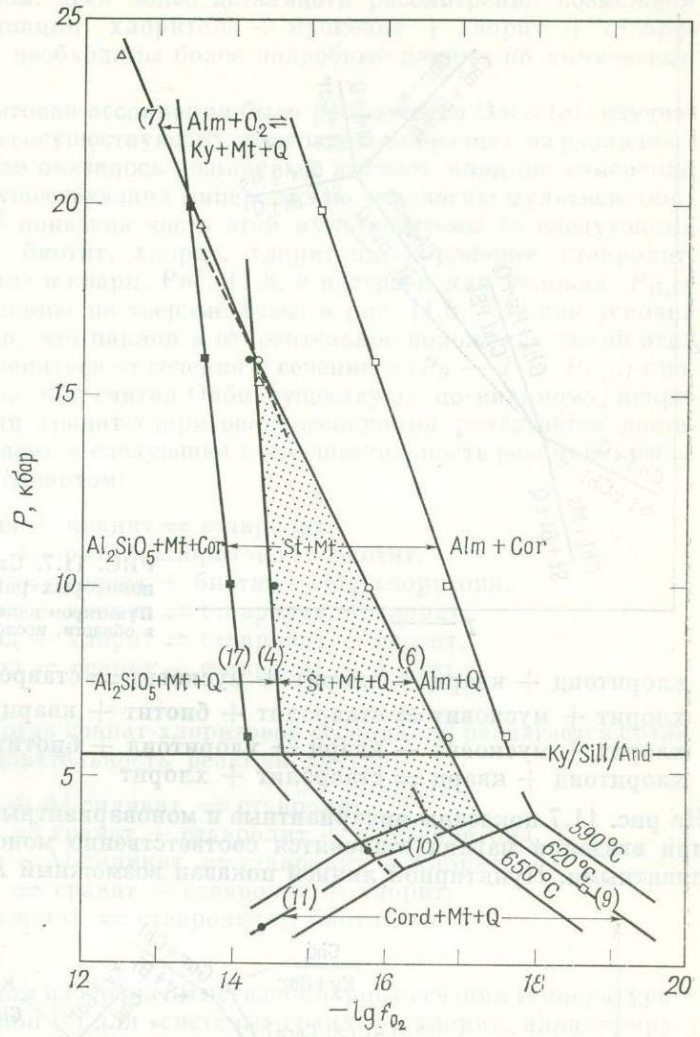


РИС. 11.6. Сечение по изотерме 620 °С, изображающее поля ставролит + + магнетит ± кварц и кордиерит + магнетит + + кварц [239] (с разрешения «Journal of Petrology»).

Чтобы отразить трехмерность, в области низкого давления показаны также изотермические сечения для 650 и 590° С. Обсуждаемые в тексте равновесия пронумерованы.

~540 и ~570° С [238]. Чиннер [117] описал пелитовые породы, в которых обычны следующие ассоциации:

хлоритоид — мусковит — хлорит,
хлоритоид — мусковит — гранат,
хлоритоид — мусковит — хлорит — ставролит — биотит,
мусковит — (хлорит)? — ставролит — биотит,
мусковит — гранат — ставролит — биотит.

Все ассоциации, кроме того, содержат кварц и альбит. Вслед за Хошеком [357] мы можем построить схематическую PT-диаграмму со следующими двумя инвариантными и семью моновариантными реакциями (несбалансированными):

хлоритоид + биотит + мусковит + кварц ⇌
⇌ гранат + ставролит (Chl),
хлоритоид + мусковит ⇌ ставролит + биотит + кварц (Chl, Gar),
ставролит + биотит + кварц ⇌ гранат + мусковит (Chl, Chd),
хлоритоид + кварц ⇌ ставролит + гранат (Chl, Ms),
хлоритоид + биотит + кварц ⇌ гранат + мусковит (Chl, St),

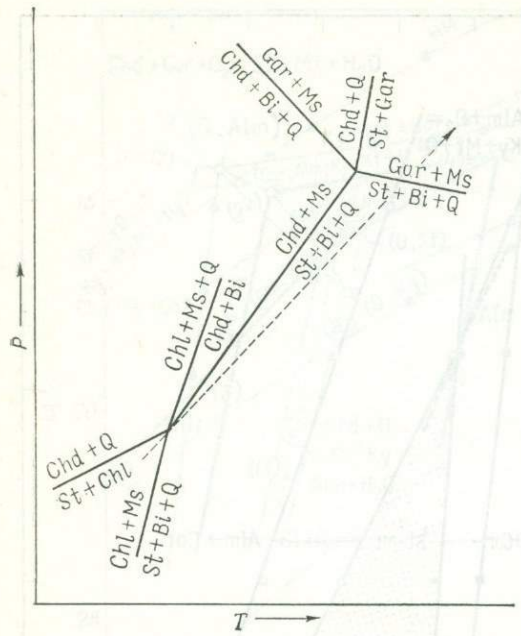


РИС. 11.7. Схематическое изображение некоторых равновесий [357].
Пунктиром показан вероятный PT-градиент в области, исследованной Чиннером [117].

хлоритоид + кварц + хлорит + мусковит ⇌ ставролит + биотит (Gar),
хлорит + мусковит ⇌ ставролит + биотит + кварц (Gar, Chd),
хлорит + мусковит + кварц ⇌ хлоритоид + биотит (Gar, St),
хлоритоид + кварц ⇌ ставролит + хлорит (Gar, Ms, Bi).

На рис. 11.7 показаны инвариантные и моновариантные ассоциации, которые при введении магния становятся соответственно моновариантными и дивариантными. Пунктирной линией показан возможный PT-градиент в районе,

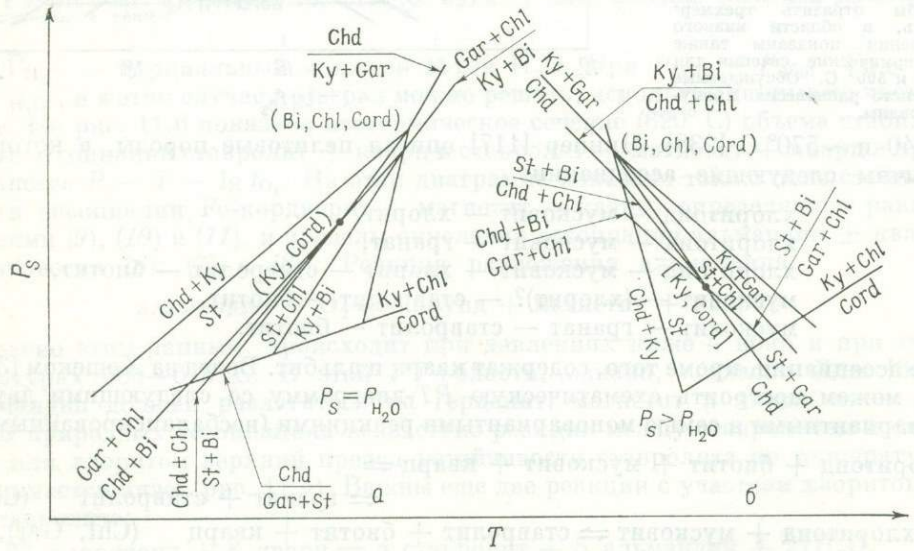


РИС. 11.8. Петрогенетическая сетка Олби [8] для мультисистемы биотит — хлорит — хлоритоид — кордиерит — ставролит — гранат — кианит — мусковит — кварц (с разрешения «Bulletin of Geological Society of America»).
Эффект изменения P_{H_2O} виден из сравнения диаграмм *а* и *б*. P_S — давление на твердые фазы.

исследованном Чиннером. Для более детального рассмотрения возможной моновариантной ассоциации хлоритоид + мусковит + хлорит + ставролит + биотит + кварц необходимы более подробные данные по химическим составам минералов.

Хлоритоид-ставролитовая ассоциация была рассмотрена Олби [8], изучившим химический состав сосуществующих минералов в образцах из различных районов. На этой основе оказалось возможным выявить влияние изменения отношения Fe/Mg в сосуществующих минералах на топологию мультисистемы Олби [4]. На рис. 11.8 показана часть этой мультисистемы со следующими минеральными фазами: биотит, хлорит, хлоритоид, кордиерит, ставролит, гранат, кианит, мусковит и кварц. Рис. 11.8, *а* построен для условия P_{H_2O}, равного $P_{общ}$, или давлению на твердые фазы, а рис. 11.8, *б* — для условия $P_{H_2O} < P_{общ}$. Очевидно, что наклон и относительное положение линий этих реакций могут сильно меняться от сечения к сечению в (P_S — T — P_{H_2O})-пространстве, и между ними, как считал Олби, существуют, по-видимому, непрерывные переходы. Если гранат-хлоритовая ассоциация разлагается достаточно быстро, то наблюдается следующая последовательность реакций с избыточными кварцем и мусковитом:

хлоритоид + кианит $\rightleftharpoons$ ставролит,
гранат + хлорит $\rightleftharpoons$ хлоритоид + биотит,
хлоритоид $\rightleftharpoons$ гранат + биотит + Mg-хлоритоид,
хлоритоид + кианит $\rightleftharpoons$ ставролит + хлорит,
хлоритоид + хлорит $\rightleftharpoons$ ставролит + биотит,
хлоритоид $\rightleftharpoons$ гранат + ставролит + биотит.

В другой обстановке, когда гранат-хлоритовая ассоциация разлагается позже чем хлоритоид, последовательность реакций другая:

хлоритоид + Al-силикат $\rightleftharpoons$ ставролит,
хлоритоид $\rightleftharpoons$ гранат + ставролит + Mg-хлоритоид,
хлоритоид + Al-силикат $\rightleftharpoons$ ставролит + хлорит,
хлоритоид $\rightleftharpoons$ гранат + ставролит + хлорит,
гранат + хлорит $\rightleftharpoons$ ставролит + биотит.

Рис. 11.9, на котором изображены псевдобинарные сечения температура—состав, построенные Олби [8] для «системы» гранат — хлорит, иллюстрирует эти два ряда реакций. Этот же автор построил подобные диаграммы для системы хлоритоид — кордиерит. Такие диаграммы вместе с проекцией Томпсона [768] хорошо иллюстрируют типы фаций. В природных системах возможны, по-видимому, оба ряда реакций, и, не имея сведений о соотношениях $P_{общ}$ — μ_{H_2O}, нельзя отдать предпочтение какому-нибудь из них.

Система SiO_2 — K_2O — Al_2O_3 — FeO — H_2O на переходе от амфиболитовой фации к гранулитовой

В метаморфических породах в различных сочетаниях присутствуют четыре или больше из следующих фаз (табл. 11.1): кварц, биотит, плагиоклаз, мусковит, калишпат, гранат, силлиманит и кордиерит. За исключением плагиоклаза, все другие минералы можно считать принадлежащими системе SiO_2—K_2O—Al_2O_3—FeO—MgO—H_2O, в которой P_{H_2O} везде постоянно. Рассмотрим сначала возможные реакции в шестикомпонентной системе из девяти фаз. Затем мы исследуем увеличение вариантности этой системы в результате введения дополнительных компонентов. Кварц, так же как и H_2O, можно считать избыточной фазой. Это сокращает нашу систему до семи фаз и четырех

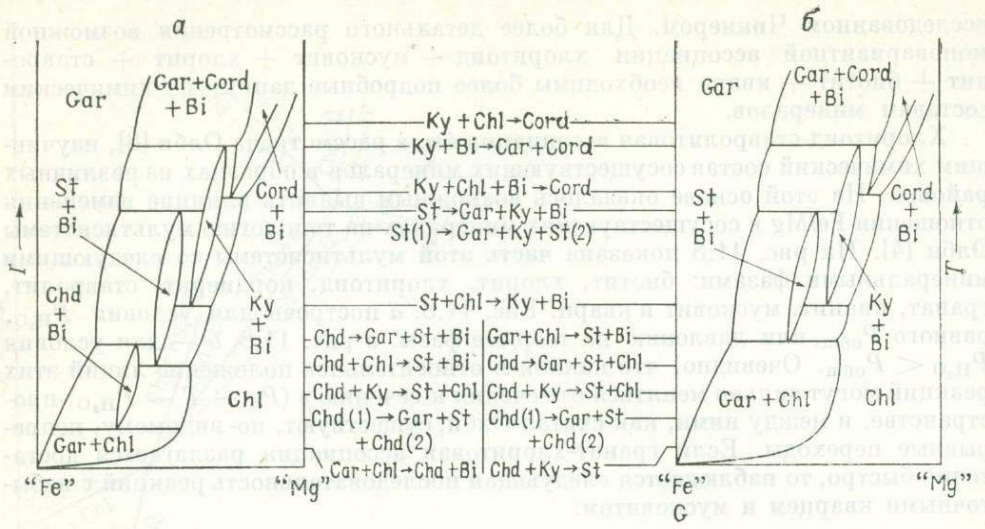


РИС. 11.9. Сравнение последовательности реакций (с разрешения «Bulletin of Geological Society of America»).

а — ассоциация гранат — хлорит становится неустойчивой при сравнительно низких температурах; *б* — ассоциация гранат — хлорит теряет устойчивость при более высоких температурах. Диаграммы представляют собой псевдобинарные *TX*-сечения [8]. Ассоциации трехфазных полей (не подписаны) содержат все фазы прилегающих одно- или двухфазных полей при той же температуре.

компонентов. Если полагать, что FeO и MgO полностью замещают друг друга в железомагнезиальных фазах, то мы имеем следующие моновариантные [ ] и дивариантные ( ) реакции:

мусковит + 3 кордиерит ⇌ калишпат + 2 гранат + + 4 кварц + 5 силлиманит + $2{,}5H_2O$ [Bi],

калишпат + 3 кордиерит ⇌ мусковит + 2 гранат + + 3 силлиманит + 6 кварц + $0{,}5H_2O$ [Bi],

3 кордиерит ⇌ 2 гранат + 4 силлиманит + + 5 кварц + $1{,}5H_2O$ (Bi, Ms, K-fs),

мусковит + кварц ⇌ калишпат + силлиманит + H_2O (Bi, Cord, Gar),

4 мусковит + 2 гранат + 9 кварц ⇌ ⇌ 3 кордиерит + 4 калишпат + $2{,}5H_2O$ (Bi, Sill),

биотит + 3 кордиерит ⇌ калишпат + 3 гранат + + 3 силлиманит + 3 кварц + $2{,}5H_2O$ [Ms],

калишпат + 3 кордиерит ⇌ гранат + биотит + + 5 силлиманит + 7 кварц + $0{,}5H_2O$ [Ms],

2 биотит + 6 силлиманит + 9 кварц ⇌ ⇌ 2 калишпат + 3 кордиерит + $0{,}5H_2O$ (Ms, Gar),

4 биотит + 3 кордиерит + 3 кварц ⇌ ⇌ 4 калишпат + 6 гранат + $5{,}5H_2O$ (Ms, Sill),

биотит + 2 кварц + силлиманит ⇌ гранат + калишпат + H_2O (Ms, Cord),

мусковит + 3 кордиерит ⇌ биотит + гранат + + 6 силлиманит + 6 кварц + $1{,}5H_2O$ [K-fs],

3 биотит + 3 кордиерит + 2 силлиманит ⇌ ⇌ 3 мусковит + 5 гранат + 2 кварц + $1{,}5H_2O$ [K-fs]

2 мусковит + 3 кордиерит $\rightleftharpoons$ 2 биотит + 8 силлиманит + 7 кварц + $1{,}5H_2O$ (K-fs, Gar),

2 биотит + 3 кордиерит $\rightleftharpoons$ 2 калишпат + 4 гранат + 3 кварц + $1{,}5H_2O$ (K-fs, Sill),

биотит + 2 силлиманит + кварц $\rightleftharpoons$ мусковит + кварц (K-fs, Cord, H_2O),

2 мусковит + 3 кордиерит $\rightleftharpoons$ 2 биотит + 8 силлиманит + 7 кварц + $1{,}5H_2O$ [Gar],

6 мусковит + 2 биотит + 15 кварц $\rightleftharpoons$ 8 калишпат + 3 кордиерит + $6{,}5H_2O$ [Gar, Sill],

3 биотит + 7 мусковит + 18 кварц $\rightleftharpoons$ гранат + 3 кордиерит + 10 калишпат + $8{,}5H_2O$ [Sill],

биотит + мусковит + 3 кварц $\rightleftharpoons$ 2 калишпат + гранат + $2H_2O$ (Sill, Cord),

биотит + 2 мусковит + 4 кварц $\rightleftharpoons$ 3 калишпат + гранат + силлиманит + $3H_2O$ [Cord],

3 мусковит + 2 гранат $\rightleftharpoons$ 2 биотит + калишпат + 5 силлиманит + кварц + H_2O [Cord].

В породах Гудзон-Хайлендс, штат Нью-Йорк, по данным Доллмейера и Додда [143], максимальное число фаз равно семи: кварц, калишпат, плагиоклаз, силлиманит, кордиерит, биотит и гранат. Эти фазы (исключая плагиоклаз) могут быть связаны моновариантной реакцией [Ms] и подсистемой дивариантных реакций (Ms, Gar), (Ms, Sill) и (Ms, Cord). Вариантность системы может быть увеличена за счет введения дополнительных компонентов в твердые растворы граната, биотита, кордиерита и калишпата. В семифазных ассоциациях может быть установлено равновесие широкого диапазона согласно реакции [Ms] или третьей реакции [Ms], которую можно записать, сложив реакции (Ms, Gar) и (Ms, Cord) в зависимости от летучести воды. Существуют, однако, другие образцы, где она или две из этих фаз выпадают (плагиоклаз и акцессории не учитываются):

кварц,	калишпат,	силлиманит,	кордиерит,	биотит, гранат;
кварц,	калишпат,	силлиманит,	—	биотит, гранат;
кварц,	калишпат,	силлиманит,	кордиерит,	биотит, —;
кварц,	калишпат,	силлиманит,	—	биотит, —;
кварц,	—	силлиманит,	кордиерит,	биотит, гранат.

Кварц, биотит, силлиманит и H_2O присутствуют всегда. Если ограничиться системой SiO_2 — K_2O — Al_2O_3 — FeO — H_2O, то реакция [Ms] становится инвариантной, а реакции (Bi, Ms, K-fs), (Ms, Gar), (Ms, Sill) и (Ms, Cord) — моновариантными. Одна из возможных конфигураций моновариантных линий показана на рис. 11.10. Эта диаграмма может быть использована для установления возможных ассоциаций в системе в зависимости от переменных давления и температуры. При давлении P_1 более низком, чем P_i (равновесное давление в инвариантной точке), по мере роста температуры будут наблюдаться следующие ассоциации:

T_1	биотит, силлиманит, кварц, калишпат, кордиерит.	T_1 — равновесная температура для реакции (Ms, Gar)
T_i (1)	биотит, силлиманит, —, калишпат, кордиерит.	Вызвана изменением количественных соотношений мине-

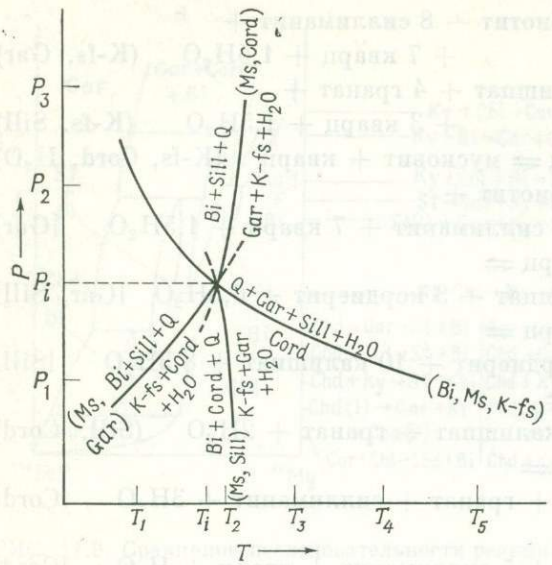


РИС. 11.10. Схематическая диаграмма возможных равновесий в системе SiO_2 — K_2O — Al_2O_3 — FeO — MgO — H_2O.
Обсуждение см. в тексте.

(2) биотит, —, кварц, калишпат, кордиерит.
(3) —, силлиманит, кварц, калишпат, кордиерит.

ралов реакции (Ms, Gar). Возможны также трехфазные ассоциации.

T_2 биотит, —, кварц, калишпат, кордиерит, гранат.

Из T_i (2). T_2 — равновесная T для (Ms, Sill). Не меняется в T_i (1) и T_i (3).

T_3 (1) биотит, —, —, калишпат, кордиерит, гранат.
(2) биотит, —, кварц, калишпат, —, гранат.
(3) —, —, кварц, калишпат, кордиерит, гранат.

Вызвана изменением количественных соотношений минералов в реакции (Ms, Sill). Не меняется в T_i (1) и T_i (3).

По достижении T_4, температуры равновесия реакции (Bi, Ms, K-fs)

кордиерит $\rightleftharpoons$ гранат + силлиманит + кварц + H_2O,

мы получим ассоциации T_i (1), T_i (3), T_3 (1), T_3 (2) и T_3 (3). Эти реакции будут обсуждаться ниже.

В результате разложения кордиерита образуются кварц, гранат, силлиманит и H_2O. Следовательно, биотит и силлиманит в ассоциации T_i (1) (биотит + силлиманит + калишпат + кордиерит) будут реагировать согласно реакции (Ms, Gar), а биотит, кордиерит и кварц — по реакции (Ms, Sill), пока весь биотит не будет израсходован, в результате чего образуется ассоциация силлиманит + кордиерит + гранат + кварц + калишпат. Если биотит присутствует в избытке, то может получиться парагенезис биотит + гранат + силлиманит + калишпат или биотит + гранат + кварц + + калишпат. Простым добавлением граната ассоциация T_i (3) будет заменена ассоциацией силлиманит + кордиерит + гранат + кварц + калишпат. Аналогичным образом из ассоциации T_3 (1) (биотит + калишпат + кордиерит + гранат), если в избытке биотит, получаем ассоциацию биотит +

+ гранат + силлиманит + кварц + калишпат, если же в избытке кордиерит, то имеем ассоциацию кордиерит + силлиманит + гранат + кварц + калишпат. Для T_3 (2) изменений не наблюдается (поскольку кордиерит отсутствует), а для T_3 (3) имеем ту же общую ассоциацию кордиерит + силлиманит + + альмандин + кварц + калишпат. В результате получаем:

T_1 биотит, силлиманит, кварц, калишпат, кордиерит.

T_i биотит, силлиманит, —, калишпат, кордиерит;
биотит, —, кварц, калишпат, кордиерит;
—, силлиманит, кварц, калишпат, кордиерит.

T_2 биотит, —, кварц, калишпат, кордиерит, гранат.

T_3 биотит, —, —, калишпат, кордиерит, гранат;
биотит, —, кварц, калишпат, —, гранат;
—, —, кварц, калишпат, кордиерит, гранат.

T_4 —, силлиманит, кварц, калишпат, кордиерит, гранат;
биотит, силлиманит, —, калишпат, —, гранат;
биотит, —, кварц, калишпат, —, гранат.

С самого начала было очевидно, что, поскольку все ассоциации включали кварц, биотит и силлиманит, колебания температуры при постоянном давлении ($<P_1$) могут дать нам только ассоциации T_1 (кварц, биотит, силлиманит, калишпат, кордиерит), развитые в районе, изучавшемся Долмейером и Доддом. Рассмотрим теперь колебания давления при постоянной температуре. Применяя тот же ход рассуждений, что и прежде, по мере роста давления при T_1 ($<T_i$) получаем следующие ассоциации:

P_1 биотит, силлиманит, кварц, калишпат, кордиерит.
P_i биотит, силлиманит, кварц, калишпат, —;
биотит, силлиманит, кварц, —, кордиерит.
P_2 биотит, силлиманит, кварц, —, кордиерит, гранат
(T_1 и P_i продолжают оставаться без изменений).
P_3 биотит, силлиманит, кварц, —, —, гранат.

Комбинируя перечисленные ряды ассоциаций по температуре и давлению, получаем следующий диапазон PT-условий для пород Гудзон-Хайлендс:

Биотит, силлиманит, кварц, калишпат, кордиерит, гранат	P_iT_i
Биотит, силлиманит, кварц, калишпат, кордиерит, —	T_1 ($<T_i$) P_1 ($<P_i$)
Биотит, силлиманит, кварц, калишпат, —, —	T_1P_i (или любое $P > P_1$)
Биотит, силлиманит, кварц, —, кордиерит, гранат	T_1P_2 (равновесное P для реакции 11.b)
Биотит, силлиманит, кварц, калишпат, —, гранат	$T > T_i$, $P > P_i$ [T и P, равновесные для реакции (Ms, Cord)]

Вариантность природных парагенезисов выше, чем у ассоциаций модели. В систему должны быть включены компоненты MgO, CaO и Na_2O и фаза плагиоклаз. Происходит некоторое взаимодействие между плагиоклазом и гранатом (распределения Ca), а также между плагиоклазом и ортоклазом (распределение Na и Ca). Добавление MgO не вносит никаких изменений, а пренебрежение Na_2O и CaO не может существенно изменить качественную

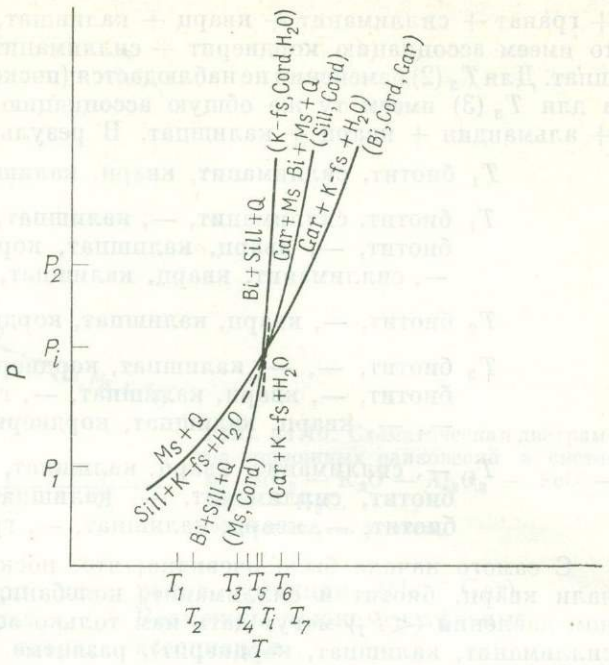


РИС. 11.11. Схема возможных реакций в системе мусковит — кварц—калишпат—силлиманит—биотит — гранат — H_2O.

картину. Как полагают Доллмейер и Додд, величины температур и давлений в обоих случаях лежат в пределах 700—750° С и 3,0—5,5 кбар соответственно. Эти интервалы достаточно широки, чтобы вызвать некоторые изменения в описанных выше ассоциациях.

Хесс [336] исследовал пелитовые породы из южной части центрального Массачусетса. Наибольшее число образцов содержат ассоциацию кварц, силлиманит, гранат, кордиерит, калишпат и биотит (реакция [Ms]). Следующими по распространенности являются образцы без кордиерита (Ms, Cord), и затем — без ортоклаза (Bi, Ms, K-fs). Исходя из минералогии этих пород, а также пород, слагающих прилегающие территории, Хесс [336] пришел к выводу, что здесь некогда установилось крупного масштаба минералогическое и химическое равновесие, соответствующее температуре около 700° С и $P = 5 \div 6$ кбар. Он полагает также, что в пределах одной и той же фации температуры могут изменяться на 50—100° С — заключение, подтверждаемое настоящим анализом.

Ассоциация кварц + силлиманит + биотит + гранат + калишпат распространена во многих метаморфических областях. Крец [431] проанализировал условия равновесия такой ассоциации из юго-западного Квебека. Добавление к ней мусковита дает обычную ассоциацию кварц + силлиманит + мусковит + биотит + гранат + калишпат, описанную Эвансом и Гидотти [204] в западной части штата Мэн. Минеральные фазы этого парагенезиса можно связать следующими реакциями:

биотит + 2 мусковит + 4 кварц $\rightleftharpoons$ 3 калишпат + гранат + силлиманит + $+ 3H_2O$,

3 мусковит + 2 гранат $\rightleftharpoons$ 2 биотит + калишпат + 5 силлиманит + $+$ кварц + H_2O.

Кроме этих шести фаз, во всех ассоциациях присутствует плагиоклаз. Этой

шестифазной системе присущи следующие реакции:

мусковит + кварц $\rightleftharpoons$ калишпат + силлиманит + H_2O (Bi, Cord, Gar),
биотит + 2 кварц + силлиманит $\rightleftharpoons$ гранат + калишпат + H_2O (Ms, Cord),
биотит + 2 силлиманит + кварц $\rightleftharpoons$ мусковит + гранат (K-fs, Cord, H_2O),
биотит + мусковит $\rightleftharpoons$ 2 калишпат + гранат + 2 H_2O (Sill, Cord).

На рис. 11.11 показана возможная конфигурация моновариантных линий по Гангули [241]. Рост температуры при постоянных давлении P и валовом составе приводит к следующим сменам минеральных ассоциаций:

P_1T_1 мусковит, кварц, силлиманит, калишпат, (биотит). — T_1 — равновесная температура реакции (Bi, Cord, Gar). Биотит может непосредственно не участвовать.

T_2 (1) мусковит, —, силлиманит, калишпат, (биотит);
(2) —, кварц, силлиманит, калишпат, (биотит).

T_3 —, кварц, силлиманит, калишпат, биотит, гранат. — T_3 — равновесная температура реакции (Ms, Cord). Ассоциация T_2(1) не изменяется.

T_4 —, —, силлиманит, калишпат, биотит, гранат;
—, кварц, —, калишпат, биотит, гранат;
—, кварц, силлиманит, —, —, гранат.

При давлении P_2 и растущей температуре имеем:

P_2T_1 (1) мусковит, кварц, (биотит), силлиманит, —, —;
(2) мусковит, кварц, (биотит), —, калишпат, —.

T_5 мусковит, кварц, биотит, силлиманит, —, гранат. — Из T_1 (1). T_5 — равновесная температура реакции (K-fs, Cord, H_2O).

T_6 (1) мусковит, кварц, биотит, —, —, гранат;
(2) мусковит, кварц, —, силлиманит, гранат.

T_7 мусковит, кварц, биотит, —, калишпат, гранат. — Из T_1 (2) и T_6 (1). T_7 — равновесная температура реакции (Sill, Cord).

Сравнение ассоциаций этой модели с природными парагенезисами восточной части штата Мэн позволяет соотнести последние с PT-условиями модели:

кварц, биотит, мусковит, калишпат, силлиманит, гранат P_iT_i,
кварц, биотит, мусковит, калишпат, силлиманит,— P_iT_1,
кварц, биотит, мусковит, —, силлиманит, гранат P_2T_5,
кварц, биотит, мусковит, —, силлиманит,— P_2T_1,
кварц, биотит, мусковит, калишпат, —, — P_2T_1,
кварц, биотит, мусковит, —, —, гранат P_2T_6.

Чтобы объяснить появление в рассматриваемом районе данных ассоциаций, необходимо допустить колебания как P, так и T в пределах какого-то

интервала. Следовательно, «инвариантная» ассоциация (которая становится моновариантной после введения MgO) могла образоваться при температуре свыше 650° С и около 4 кбар. Эванс и Гидотти рассмотрели взаимодействие плагиоклаза с мусковитом и калишпатом, а также обратили внимание на возможность устойчивости моновариантной ассоциации силлиманит + калишпат (ортоклаз) + мусковит + плагиоклаз + кварц в пределах значительной части района. Ими предложена основная реакция изограды:

$$K_{0,94}Na_{0,06}Al_2AlSi_3O_{10}(OH)_2 + SiO_2 + 0{,}1NaAlSi_3O_8 \rightleftharpoons$$
$$1{,}1\ (\underbrace{K_{0,86}Na_{0,14}AlSi_3O_8}_{\text{твердый раствор в плагиоклазе}}) + Al_2SiO_5 + H_2O.$$

Возможно, что P_{H_2O} и T одновременно менялись вдоль моновариантной кривой этой реакции или, как полагают Эванс и Гидотти, P_{H_2O} было также переменным «вследствие сочетания быстрой дегидратации и низкой проницаемости», буферировалось вышеприведенной ассоциацией и контролировалось локальными значениями P и T.

Энгел и Энгел [173] описали парагнейсы северо-восточной части Адирондакских гор в штата Нью-Йорк. Там на расстоянии 50 км ассоциация кварц + + биотит + плагиоклаз + мусковит + калишпат (микроклин) сменяется ассоциацией кварц + биотит + плагиоклаз + гранат + калишпат по упрощенной реакции (Sill, Cord):

$$\text{биотит} + \text{мусковит} + 3\ \text{кварц} \rightleftharpoons 2\ \text{калишпат} + \text{гранат} + 2H_2O.$$

Очевидно также, что плагиоклаз взаимодействует с другими минералами, потому что происходит перераспределение альбита и анортита между полевыми шпатами. Если учитывать MgO и MnO в гранате и MgO и другие элементы в биотите, то вариантность реакции (Sill, Cord) может быть увеличена. Если P и T на рис. 11.11 приблизительно равны 4 кбар и 600°С соответственно, то температура образования этих гнейсов могла составлять 650—700° С при давлении около 5 кбар.

Другой район, где развита ассоциация кварц + биотит + плагиоклаз + +гранат + мусковит+калишпат, описан Батлером [98]. В отличие от северо-западной части гор Адирондак, где для образования ассоциации кварц + + биотит +плагиоклаз+гранат + калишпат температура должна была превышать равновесную температуру реакции (Sill, Cord), здесь в процессе метаморфизма температура, по-видимому, понижалась. Этот ретроградный эффект обусловил, вероятно, появление ассоциации кварц + биотит + гранат + мусковит + плагиоклаз, при этом весь калишпат был израсходован в обратной реакции. Следует отметить, что в этой бескалишпатовой ассоциации мусковит имеет более высокое содержание Al, что, как показал Гидотти [298], связано не с повышением температуры, а с изменениями валового состава.

Лал и Мурхаус [446] описали кордиеритсодержащие ассоциации района Фиштейл-Лейк, Онтарио. К рассматриваемой системе принадлежат следующие ассоциации из этого района:

(*1*) гранат, кордиерит, биотит, силлиманит, кварц;

(*2*) гранат, кордиерит, биотит, —, кварц;

(*3*) гранат, кордиерит, —, —, кварц;

(*4*) —, кордиерит, биотит, —, кварц;

(*5*) —, кордиерит, биотит, силлиманит, кварц;

(*6*) —, кордиерит, —, силлиманит, кварц;

(*7*) гранат, —, биотит, силлиманит, кварц.

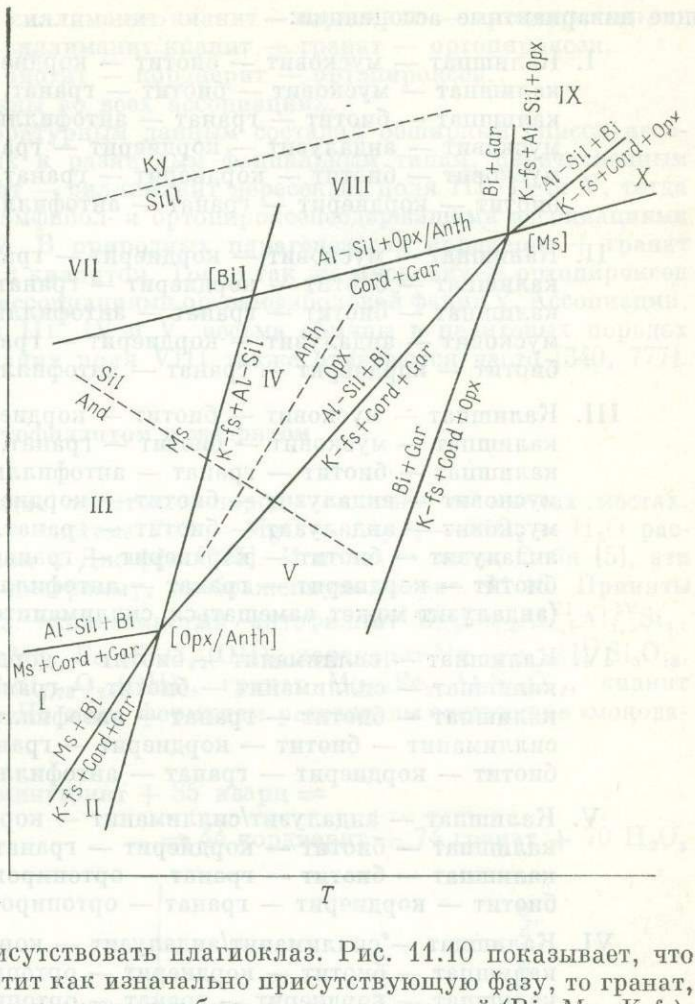


РИС. 11.12. Фазовые соотношения в системе K_2O — Al_2O_3 — FeO — MgO — SiO_2 — H_2O по Гранту [266] (с разрешения «American Journal of Science»).

Кварц и вода присутствуют во всех ассоциациях.

Кроме того, может присутствовать плагиоклаз. Рис. 11.10 показывает, что если рассматривать биотит как изначально присутствующую фазу, то гранат, кордиерит, силлиманит и кварц могут быть связаны реакцией (Bi, Ms, K-fs):

$$\text{кордиерит} \rightleftharpoons \text{альмандин} + \text{силлиманит} + \text{кварц} + H_2O.$$

Давление должно превышать P_i (~4 кбар), в противном случае должна протекать реакция:

$$\text{биотит} + \text{силлиманит} + \text{кварц} \rightleftharpoons \text{калишпат} + \text{кордиерит} + H_2O.$$

Ассоциации (*2*), (*3*), (*5*) и (*6*) могут рассматриваться как результат ретроградного снижения температуры. Ассоциация (*4*) может быть (а может и не быть) результатом обратной реакции, тогда как ассоциация (*7*) может отражать любую температуру между равновесными температурами ассоциаций (*2*) и (*6*).

Грант [266] рассмотрел модель системы Al_2O_3 — K_2O — FeO — MgO — — SiO_2 — H_2O с фазами: кварц, калишпат, мусковит, Al-силикат, биотит, кордиерит, гранат, антофиллит (или ортопироксен), ставролит и флюид. Схематическая PT-диаграмма показана на рис. 11.12. Калишпат и мусковит приняты как чистые фазы. Распределение Fe^{2+} и Mg^{2+} между железомагнезиальными минералами таково, что величина отношения Mg/Fe убывает в ряду кордиерит — биотит — антофиллит — гранат. Возможны следую-

щие дивариантные ассоциации:

I. Калишпат — мусковит — биотит — кордиерит,
калишпат — мусковит — биотит — гранат,
калишпат — биотит — гранат — антофиллит,
мусковит — андалузит — кордиерит — гранат,
мусковит — биотит — кордиерит — гранат,
биотит — кордиерит — гранат — антофиллит.

II. Калишпат — мусковит — кордиерит — гранат,
калишпат — биотит — кордиерит — гранат,
калишпат — биотит — гранат — антофиллит/ортопироксен,
мусковит — андалузит — кордиерит — гранат,
биотит — кордиерит — гранат — антофиллит/ортопироксен.

III. Калишпат — мусковит — биотит — кордиерит,
калишпат — мусковит — биотит — гранат,
калишпат — биотит — гранат — антофиллит,
мусковит — андалузит — биотит — кордиерит,
мусковит — андалузит — биотит — гранат,
андалузит — биотит — кордиерит — гранат,
биотит — кордиерит — гранат — антофиллит
(андалузит может замещаться силлиманитом).

IV. Калишпат — силлиманит — биотит — кордиерит,
калишпат — силлиманит — биотит — гранат,
калишпат — биотит — гранат — антофиллит/ортопироксен,
силлиманит — биотит — кордиерит — гранат,
биотит — кордиерит — гранат — антофиллит/ортопироксен.

V. Калишпат — андалузит/силлиманит — кордиерит — гранат,
калишпат — биотит — кордиерит — гранат,
калишпат — биотит — гранат — ортопироксен,
биотит — кордиерит — гранат — ортопироксен.

VI. Калишпат — силлиманит/андалузит — кордиерит — гранат,
калишпат — биотит — кордиерит — ортопироксен,
калишпат — кордиерит — гранат — ортопироксен.

VII. Калишпат — мусковит — биотит — кордиерит,
калишпат — мусковит — биотит — гранат,
калишпат — биотит — гранат — антофиллит,
мусковит — силлиманит/кианит — биотит — кордиерит,
мусковит — силлиманит/кианит — биотит — гранат,
силлиманит/кианит — биотит — кордиерит — антофиллит,
силлиманит/кианит — биотит — гранат — антофиллит.

VIII. Калишпат — силлиманит/кианит — биотит — кордиерит,
калишпат — силлиманит/кианит — биотит — гранат,
калишпат — биотит — гранат — ортопироксен,
кианит/силлиманит — биотит — кордиерит — ортопироксен/антофиллит,
силлиманит/кианит — биотит — гранат — ортопироксен/антофиллит.

IX. Калишпат — силлиманит/кианит — биотит — кордиерит,
калишпат — силлиманит/кианит — биотит — ортопироксен,
калишпат — силлиманит/кианит — гранат — ортопироксен
силлиманит/кианит — биотит — кордиерит — ортопироксен.

X. Калишпат — силлиманит/кианит — кордиерит — ортопироксен,
калишпат — силлиманит/кианит — гранат — ортопироксен,
калишпат — биотит — кордиерит — ортопироксен.

Кварц и флюид возможны во всех ассоциациях.

Грант [266] по литературным данным составил обширный список ассоциаций, принадлежащих к различным фациальным типам, перечисленным выше. Кривая андалузит — силлиманит пересекает поля III, IV и V, тогда как переход между ортоамфибол- и ортопироксенсодержащими ассоциациями приходится на поле IV. В природных парагенезисах кордиерит + гранат не наблюдаются вместе с кианитом. Точно так же мусковит + ортопироксен не встречаются вместе с ассоциациями ортоамфиболовой фации V. Ассоциации, перечисленные в полях III, IV и V, весьма обычны в пелитовых породах [656, 856, 236]. Ассоциации поля VIII также отмечаются часто [340, 777].

Пелитовые породы с антофиллитом и жедритом

Антофиллитсодержащие пелитовые породы описаны во многих местах. Природные ассоциации в системе $FeO - MgO - Al_2O_3 - SiO_2 - H_2O$ рассматривались Робинсоном и Джаффе [675]. Используя метод Олби [5], эти авторы рассчитали *PT*-диаграмму, изображенную на рис. 11.13. Приняты следующие составы фаз: глиноземистый антофиллит $Mg_3Fe_{2,5}Al^{VI}_{1,5}Al^{IV}_{1,5}Si_{6,5}O_{22}(OH)_2$, куммингтонит $Mg_{2,5}Fe_{4,5}Si_8O_{22}(OH)_2$, кордиерит $Mg_{1,5}Fe_{0,5}Al^{IV}_4Si_5O_{18}$, ставролит $Mg_{0,5}Fe_{1,5}Al_9Si_{3,75}O_{22}(OH)_2$, гранат $Mg_{0,5}Fe_{2,5}Al_2Si_3O_{12}$, кианит Al_2SiO_5 и кварц SiO_2. По этим формулам рассчитаны следующие «моновариантные» реакции:

$$36 \text{ ставролит} + 34 \text{ куммингтонит} + 35 \text{ кварц} \rightleftharpoons$$
$$\rightleftharpoons 44 \text{ кордиерит} + 74 \text{ гранат} + 70\ H_2O,$$

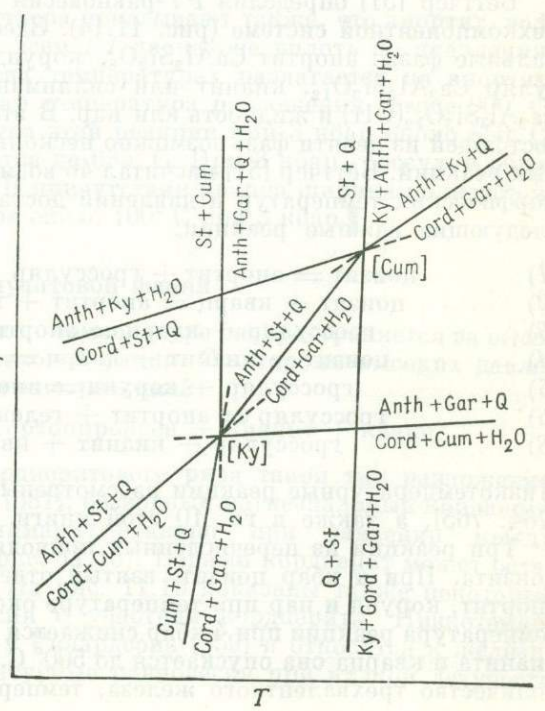


РИС. 11.13. Фазовые соотношения в системе $FeO—MgO—Al_2O_3—SiO_2 — H_2O$ по Робинсону и Джаффе [685] (с разрешения «Mineralogical Society of America»).

444 антофиллит + 100 ставролит + 1273 кварц $\rightleftharpoons$
$\rightleftharpoons$ 558 кордиерит + 218 куммингтонит + $326H_2O$,

32 антофиллит + 218 кианит + 4 H_2O $\rightleftharpoons$
$\rightleftharpoons$ 52 кордиерит + 36 ставролит + 31 кварц,

386 куммингтонит + 212 ставролит $\rightleftharpoons$
$\rightleftharpoons$ 264 антофиллит + 558 гранат + 493 кварц + $334H_2O$,

350 ставролит + 766,5 кварц $\rightleftharpoons$
$\rightleftharpoons$ 28 антофиллит + 182 гранат + 1351 кианит + $322H_2O$,

14 антофиллит + 38 кианит + 23 кварц $\rightleftharpoons$
$\rightleftharpoons$ 25 кордиерит + 9 гранат + $14H_2O$,

54 антофиллит + 25 гранат + 143 кварц $\rightleftharpoons$
$\rightleftharpoons$ 53 кордиерит + 38 куммингтонит + $16H_2O$,

28 ставролит + 65 кварц $\rightleftharpoons$
$\rightleftharpoons$ 4 кордиерит + 16 гранат + 102 кианит + $28H_2O$,

102 антофиллит + 76 ставролит + 334 кварц $\rightleftharpoons$
$\rightleftharpoons$ 193 кордиерит + 109 гранат + $178H_2O$.

В породах выявлены следующие ассоциации:

кварц — антофиллит — кордиерит — ставролит [340, 675],
кварц — антофиллит — кордиерит — ставролит [777],
кварц — андалузит — кордиерит — ставролит,
кварц — антофиллит — ставролит — куммингтонит [636].

При отсутствии граната эти ассоциации будут располагаться в низкотемпературной части диаграммы (рис. 11.13).

Система $CaO—Al_2O_3—SiO_2—H_2O$

Беттчер [51] определил *PT*-равновесия нескольких реакций в этой четырехкомпонентной системе (рис. 11.14). Здесь имеют место следующие минеральные фазы: анортит $CaAl_2Si_2O_8$, корунд Al_2O_3, геленит $Ca_2Al_2SiO_7$, гроссуляр $Ca_3Al_2Si_3O_{12}$, кианит или силлиманит Al_2SiO_5, кварц SiO_2, цоизит $Ca_2Al_3Si_3O_{12}(OH)$ и жидкость или пар. В этой четырехкомпонентной системе, состоящей из девяти фаз, возможно несколько инвариантных и моновариантных реакций. Беттчер [51] насчитал 46 возможных реакций, однако для метаморфических температур и давлений достаточно, по-видимому, рассмотреть следующие важные реакции:

(*1*) цоизит $\rightleftharpoons$ анортит + гроссуляр + корунд + флюид,
(*2*) цоизит + кварц $\rightleftharpoons$ анортит + гроссуляр + флюид,
(*3*) гроссуляр + кварц $\rightleftharpoons$ анортит + волластонит,
(*4*) цоизит + кианит + кварц $\rightleftharpoons$ анортит + флюид,
(*5*) гроссуляр + корунд $\rightleftharpoons$ анортит + геленит,
(*6*) гроссуляр $\rightleftharpoons$ анортит + геленит + волластонит,
(*8*) гроссуляр + кианит + кварц $\rightleftharpoons$ анортит.

Низкотемпературные реакции рассмотрены в работах Лиу [469] и Томпсона [764, 765], а также в гл. 10 этой книги.

Три реакции из перечисленных приводят к исчезновению из ассоциации цоизита. При 4 кбар цоизит, взятый отдельно, разлагается на гроссуляр, анортит, корунд и пар при температуре около 700° С. В присутствии кварца температура реакции при 4 кбар снижается до 595° С; наконец, в присутствии кианита и кварца она опускается до 500° С. Если цоизит содержит некоторое количество трехвалентного железа, температура реакции может снижаться

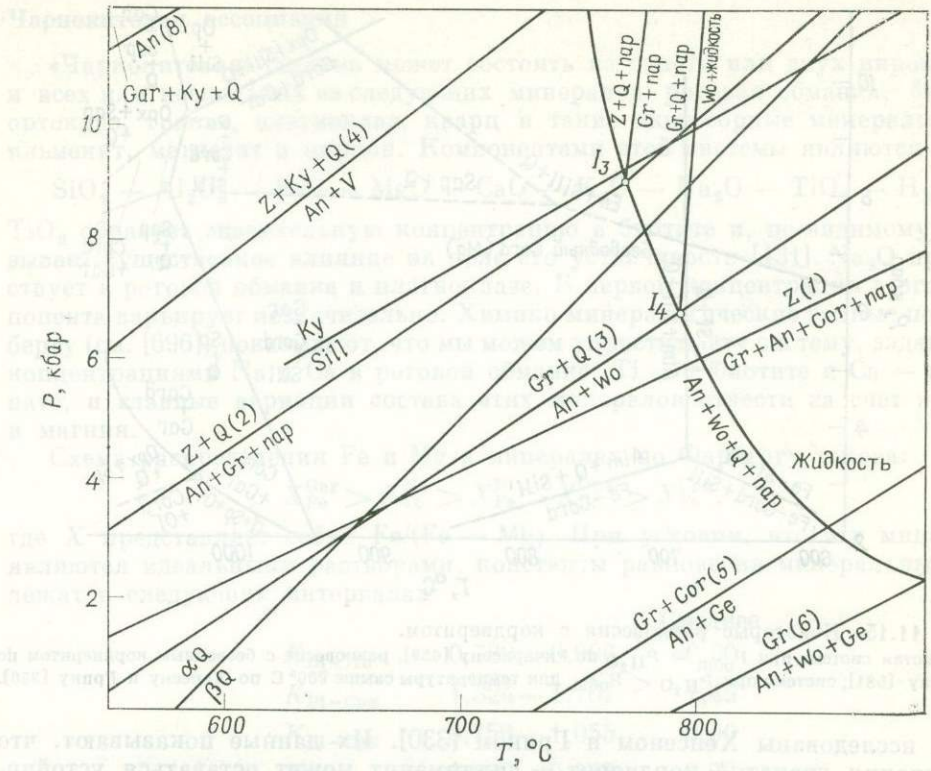


РИС. 11.14. Некоторые реакции в системе $CaO — Al_2O_3 — SiO_2 — H_2O$ по Беттчеру [51]
Номера реакций даны по Беттчеру, кроме реакции (*8*), заимствованной у Хейса [320] и Хари и Кеннеди [315]. I_3 и I_4 — инвариантные точки.

на величину до 50 °С. Данные Беттчера показывают также, что анортит, волластонит и геленит стабильны во всем *PT*-диапазоне вплоть до плавления, а гроссуляр при довольно высоких температурах разлагается на анортит, волластонит и геленит. При 3 кбар температура разложения свыше 900° С. В присутствии корунда температура этой реакции при 3 кбар около 850° С; в присутствии кварца она снижается до 635° С. При 3 кбар гроссуляр образуется по реакции (*2*) при 550° С. В присутствии кварца ширина поля устойчивости гроссуляра по температуре около 100° С при 3 кбар.

Ассоциации с кордиеритом в гранулитовой фации

Поле устойчивости кордиерита по температуре распространяется за высокотемпературную границу гранулитовой фации. Со стороны высоких давлений поле его устойчивости ограничено реакцией

кордиерит ($\pm$гранат) $\rightleftharpoons$ ортопироксен + кианит + кварц.

Для водного конечного члена кордиеритового ряда такой тип разложения не установлен. Согласно Ньютону [581], безводный магнезиальный кордиерит разлагается на энстатит + силлиманит + кварц при давлении между 6 и 7 кбар и температуре 600° С (рис. 11.15). Водный кордиерит может оставаться стабильным до ~12 кбар. На рис. 11.15 показаны также некоторые другие моновариантные равновесия с участием кордиерита. Низкотемпературные равновесия заимствованы у Ричардсона [659] и относятся к железистому кордиериту. Высокотемпературные равновесия при низкой летучести

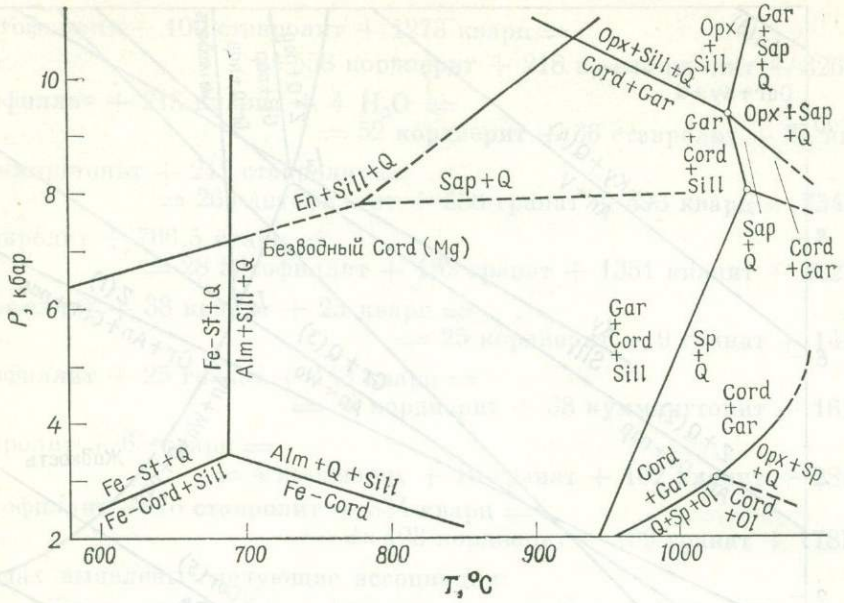


РИС. 11.15. Некоторые равновесия с кордиеритом.
Железистая система при $P_{общ} = P_{H_2O}$ по Ричардсону [659], равновесие с безводным кордиеритом по Ньютону [581]; система при $P_{H_2O} < P_{общ}$ для температуры свыше 900° С по Хенсену и Грину [330].

воды исследованы Хенсеном и Грином [330]. Их данные показывают, что ассоциация гранат + кордиерит + силлиманит может оставаться устойчивой до очень высоких температур (~1050° С). Эта температура, однако, является предельной, и породы гранулитовой фации в природе, вероятно, никогда не достигают таких высоких температур. Хенсен и Грин [330] исследовали следующий ряд реакций, от высоких давлений и низких температур до высоких температур и низких давлений:

кордиерит + гранат ⇌ гиперстен + силлиманит + кварц
(см. также диаграмму Гранта (рис. 11.12)),
кордиерит + гранат ⇌ гиперстен + сапфирин + кварц,
кордиерит + гранат ⇌ гиперстен + шпинель + кварц,
кордиерит + гранат ⇌ оливин + шпинель + кварц.

Поле устойчивости парагенезиса кордиерит + гранат, следовательно, ограничено этими реакциями. Наиболее высокая температура этого поля около 1140° С и, вероятно, завышена. Эксперименты с участием кордиерита страдают недостатком сведений о содержании воды в этом минерале. Содержание воды в кордиерите непостоянно и зависит от P_{H_2O}. Приблизительная оценка содержаний воды в кордиерите при различных P_{H_2O} выполнена Вейсбродом [826]. Другие проблемы, препятствующие использованию гранат-кордиеритовой ассоциации для решения петрогенетических вопросов,— неопределенность термохимических величин и наклон линии реакции

кордиерит ⇌ альмандин + кварц + силлиманит [231].

До тех пор пока не будут получены более точные термохимические и экспериментальные данные, к использованию этого минерала в петрогенетических построениях следует подходить осторожно.

Чарнокитовая ассоциация

«Чарнокитовая» система может состоять из одного или двух пироксенов и всех или нескольких из следующих минералов: роговая обманка, биотит, ортоклаз, гранат, плагиоклаз, кварц и такие акцессорные минералы, как ильменит, магнетит и циркон. Компонентами этой системы являются

$$SiO_2 — Al_2O_3 — FeO — MgO — CaO — K_2O — Na_2O — TiO_2 — H_2O.$$

TiO_2 образует значительную концентрацию в биотите и, по-видимому, оказывает существенное влияние на поле его устойчивости [431]. Na_2O присутствует в роговой обманке и плагиоклазе. В первой концентрация этого компонента варьирует незначительно. Химико-минералогические данные по Фарбергу (см. [696]) показывают, что мы можем упростить эту систему, задавшись концентрациями Na и Ca в роговой обманке, Ti — в биотите и Ca — в гранате, и главные вариации состава этих минералов отнести за счет железа и магния.

Схема распределения Fe и Mg в минералах по Фарбергу такова:

$$X_{Fe}^{Gar} > X_{Fe}^{Hb} > X_{Fe}^{Bi} > X_{Fe}^{Opx} > X_{Fe}^{Cpx},$$

где X представляет собой Fe/(Fe + Mg). При условии, что эти минералы являются идеальными растворами, константы равновесия минеральных пар лежат в следующих интервалах:

		Среднее
K_{Bi-Hb}	0,789 — 0,996	0,90
K_{Bi-Cpx}	1,324 — 1,707	1,49
K_{Bi-Opx}	0,759 — 1,055	0,90
K_{Bi-Gar}	0,230 — 0,338	0,29

Ионообменная реакция записывается в виде

$$Mg\text{-}Bi + Fe\text{-}\alpha \rightleftharpoons Fe\text{-}Bi + Mg\text{-}\alpha,$$

где α — сосуществующая фаза. Для других пар K может быть найдена путем деления, например

$$K_{Bi-Opx}/K_{Bi-Cpx} = K_{Cpx-Opx} = 0{,}60.$$

Другие средние характеристики составов минералов по Фарбергу могут быть определены следующими соотношениями:

$$X_{Ti}^{Bi} = 0{,}5 \left(\frac{\text{ионы}}{22\ O}\right),$$

$$X_{Ca}^{Gar} = \left(\frac{Ca}{Ca + Fe + Mg + Mn}\right) = 0{,}28,$$

$$X_{An} = 0{,}26.$$

Упростив систему до восьми минералов ($+H_2O$) и семи компонентов (K_2O — FeO — MgO — Al_2O_3 — CaO — SiO_2 — H_2O), мы можем рассмотреть инвариантную ассоциацию и несколько моновариантных реакций. Можно написать сбалансированные реакции, используя установленные колебания отношений Fe/Mg и Ca/Na, и рассмотреть наклоны линий реакции. Поскольку для некоторых минералов отсутствуют данные по мольным объемам и энтропии, не будем пытаться исследовать эту систему количественно. Мы можем рассмотреть следующие реакции:

биотит + плагиоклаз + ортопироксен + 2 кварц $\rightleftharpoons$

$\rightleftharpoons$ клинопироксен + гранат + калишпат + H_2O (Hb),

биотит + гранат + роговая обманка + 4 кварц $\rightleftharpoons$

$\rightleftharpoons$ калишпат + 2 плагиоклаз + 10 ортопироксен + $2H_2O$ (Cpx),

3 роговая обманка + гранат + кварц ⇌
⇌ 4 плагиоклаз + 2 клинопироксен + 13 ортопироксен + $3H_2O$
(Bi, K-fs),

11 биотит + 9 плагиоклаз + 37 кварц ⇌
⇌ 3 роговая обманка + 11 калишпат + 6 гранат +
+ 3 клинопироксен + $8H_2O$ (Opx),

биотит + роговая обманка + 3 кварц ⇌
⇌ калишпат + клинопироксен + 6 ортопироксен +
+ плагиоклаз + $2H_2O$ (Gar),

где реакции сбалансированы в соответствии с составами:

Биотит $K(Fe, Mg)_3AlSi_3O_{10}(OH)_2$,
Гранат $(Fe, Mg)_3Al_2Si_3O_{12}$,
Клинопироксен $(Ca, Fe, Mg)Si_2O_6$,
Ортопироксен $(Fe, Mg)SiO_3$,
Плагиоклаз $CaAl_2Si_2O_8$,
Калишпат $KAlSi_3O_8$,
Роговая обманка $Ca_2(Fe, Mg)_4Al_2Si_7O_{22}(OH)_2$.

Качественная схема этих реакций показана на рис. 11.16. При ее построении принято во внимание, что вода освобождается на высокотемпературной стороне равновесия, а при давлениях выше инвариантной точки гранат располагается со стороны высоких давлений, в противоположность плагиоклазу. Это расположение моновариантных равновесий согласуется также с тем фактом, что в низкотемпературной области мы наблюдаем обширное PT-поле, в котором устойчива широко распространенная ассоциация биотит + гранат + роговая обманка + плагиоклаз. Точно так же мы имеем широкое PT-поле, где может быть устойчива безводная ассоциация гранат + ортоклаз + клинопироксен + ортопироксен + плагиоклаз. Положение «инвариантных» точек в этом PT-поле неопределенно и зависит от P, T, μ_{H_2O} и составов различных фаз. При давлении 5 кбар эта точка может лежать выше 750° С над критической линией Ab — Or (рис. 10.1).

Возможны следующие дивариантные ассоциации с принятыми промежуточными составами (рис. 11.16):

I. a. биотит, гранат, роговая обманка, калишпат, плагиоклаз, ортопироксен;
b. биотит, кварц, роговая обманка, калишпат, плагиоклаз, ортопироксен;
c. биотит, гранат, кварц, калишпат, плагиоклаз, ортопироксен;
d. роговая обманка, гранат, кварц, калишпат, плагиоклаз, ортопироксен.

II. a. гранат, роговая обманка, плагиоклаз, клинопироксен, ортопироксен;
b. роговая обманка, кварц, плагиоклаз, клинопироксен, ортопироксен, биотит;
c. гранат, кварц, плагиоклаз, клинопироксен, ортопироксен, биотит;
d. плагиоклаз, клинопироксен, ортопироксен, биотит, роговая обманка, кварц.

III. a. биотит, роговая обманка, калишпат, клинопироксен, ортопироксен, плагиоклаз;
b. кварц, роговая обманка, калишпат, клинопироксен, ортопироксен, плагиоклаз;
c. биотит, кварц, калишпат, клинопироксен, ортопироксен, плагиоклаз.

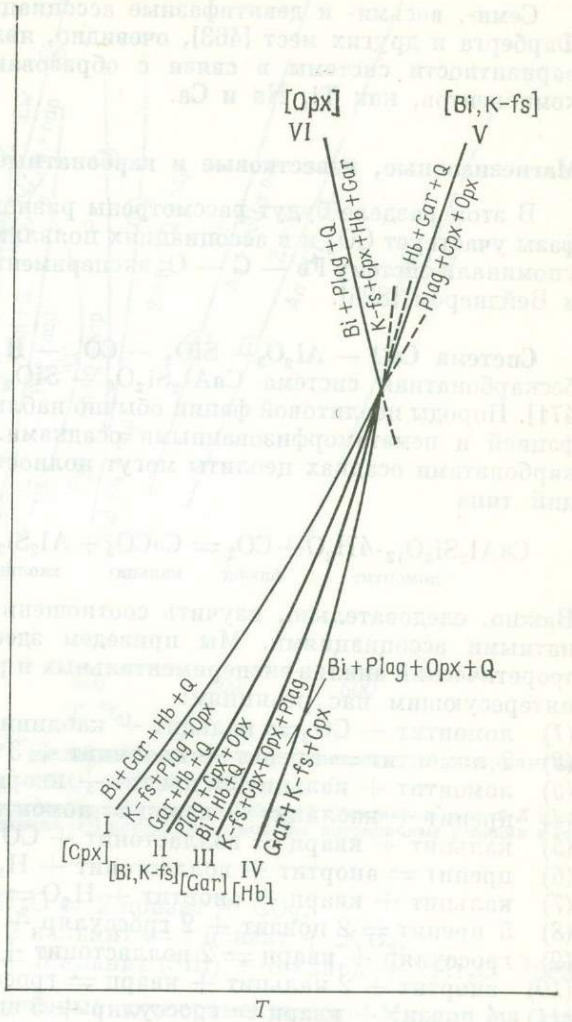


РИС. 11.16. Схематическое изображение фазовых равновесий чарнокитов.

Римскими цифрами обозначены ассоциации, рассматриваемые в тексте.

IV. a. биотит, плагиоклаз, ортопироксен, гранат, калишпат, клинопироксен;
b. биотит, ортопироксен, кварц, гранат, калишпат, клинопироксен;
c. плагиоклаз, ортопироксен, кварц, гранат, калишпат, клинопироксен;
d. плагиоклаз, клинопироксен, ортопироксен, гранат, калишпат, кварц;
e. роговая обманка, гранат, плагиоклаз, клинопироксен, ортопироксен, биотит;
f. роговая обманка, кварц, плагиоклаз, клинопироксен, ортопироксен;
g. гранат, кварц, плагиоклаз, клинопироксен, ортопироксен, калишпат.

V. a. биотит, плагиоклаз, калишпат, клинопироксен, роговая обманка, гранат;
b. биотит, кварц, калишпат, клинопироксен, роговая обманка, гранат;
c. плагиоклаз, кварц, калишпат, клинопироксен, роговая обманка, гранат;
d. кварц, калишпат, клинопироксен, роговая обманка, гранат.

VI. a. биотит, гранат, роговая обманка, кварц, плагиоклаз.

Семи-, восьми- и девятифазные ассоциации, наблюдаемые в чарнокитах Фарберга и других мест [463], очевидно, являются результатом повышения вариантности системы в связи с образованием твердых растворов таких компонентов, как Ti, Na и Ca.

Магнезиальные, известковые и карбонатные породы

В этом разделе будут рассмотрены равновесия, где в качестве флюидной фазы участвует CO_2 и в ассоциациях появляются карбонаты. В гл. 9 мы уже упоминали систему Fe — C — O, экспериментально изученную Френчем [229] и Вейднером [825].

Система CaO — Al_2O_3 — SiO_2 — CO_2 — H_2O. В гл. 9 и 10 обсуждалась бескарбонатная система $CaAl_2Si_2O_8$ — SiO_2 — H_2O, описанная Лиу [470, 471]. Породы цеолитовой фации обычно наблюдаются между зеленосланцевой фацией и неметаморфизованными осадками. Однако в некоторых богатых карбонатами осадках цеолиты могут полностью исчезать в результате реакций типа

$$\underset{\text{ломонтит}}{CaAl_2Si_4O_{12}\cdot 4H_2O} + \underset{\text{флюид}}{CO_2} \rightleftharpoons \underset{\text{кальцит}}{CaCO_3} + \underset{\text{каолинит}}{Al_2Si_2O_5(OH)_4} + \underset{\text{кварц}}{2SiO_2} + \underset{\text{флюид}}{2H_2O}. \quad (11.o)$$

Важно, следовательно, изучить соотношения между цеолитовыми и карбонатными ассоциациями. Мы приведем здесь сделанный Томпсоном [767] теоретический анализ экспериментальных и расчетных данных по следующим интересующим нас реакциям:

(*1*) ломонтит + $CO_2 \rightleftharpoons$ кальцит + каолинит + 2 кварц + $2H_2O$,
(*2*) 2 ломонтит $\rightleftharpoons$ пренит + каолинит + 3 кварц + $5H_2O$,
(*3*) ломонтит + кальцит $\rightleftharpoons$ пренит + кварц + $3H_2O$ + CO_2,
(*4*) пренит + каолинит + кварц $\rightleftharpoons$ ломонтит + H_2O,
(*5*) кальцит + кварц $\rightleftharpoons$ волластонит + CO_2 [318, 282],
(*6*) пренит $\rightleftharpoons$ анортит + волластонит + H_2O [134],
(*7*) кальцит + кварц + анортит + $H_2O \rightleftharpoons$ пренит + CO_2,
(*8*) 5 пренит $\rightleftharpoons$ 2 цоизит + 2 гроссуляр + 3 кварц + $4H_2O$,
(*9*) гроссуляр + кварц $\rightleftharpoons$ 2 волластонит + анортит [579, 749],
(*10*) анортит + 2 кальцит + кварц $\rightleftharpoons$ гроссуляр + $2CO_2$,
(*11*) 4 цоизит + кварц $\rightleftharpoons$ гроссуляр + 5 анортит + $2H_2O$ [579],
(*12*) 2 цоизит + 5 кальцит + 3 кварц $\rightleftharpoons$ 3 гроссуляр + $5CO_2$ + H_2O,
(*13*) 2 цоизит + 2 кальцит + 3 кварц + $2H_2O \rightleftharpoons$ 3 пренит + $2CO_2$,
(*14*) 2 цоизит + кварц $\rightleftharpoons$ пренит + 2 анортит,
(*15*) ломонтит $\rightleftharpoons$ анортит + 2 кварц + $4H_2O$ [765],
(*16*) вайракит $\rightleftharpoons$ анортит + 2 кварц + $2H_2O$ [765],
(*17*) вайракит + $CO_2 \rightleftharpoons$ кальцит + каолинит + кварц,
(*18*) гейландит $\rightleftharpoons$ ломонтит + (2 или 3) кварц + $2H_2O$ [767],
(*19*) кальцит + андалузит + кварц $\rightleftharpoons$ анортит + CO_2,
(*20*) пирофиллит $\rightleftharpoons$ андалузит + 3 кварц + H_2O [401],
(*21*) каолинит + 2 кварц $\rightleftharpoons$ пирофиллит + H_2O [764],
(*22*) пирофиллит + кальцит $\rightleftharpoons$ анортит + 2 кварц + H_2O + CO_2,
(*23*) 2 кальцит + пирофиллит $\rightleftharpoons$ пренит + кварц + $2CO_2$,
(*24*) 2 кальцит + андалузит + 2 кварц + $H_2O \rightleftharpoons$ пренит + $2CO_2$,
(*25*) ломонтит $\rightleftharpoons$ лавсонит + 2 кварц + $2H_2O$,
(*26*) лавсонит $\rightleftharpoons$ анортит + $2H_2O$,
(*27*) кальцит + андалузит + кварц + $2H_2O \rightleftharpoons$ лавсонит + CO_2,
(*28*) пирофиллит + кальцит + $H_2O \rightleftharpoons$ лавсонит + 2 кварц + CO_2,
(*29*) лавсонит + арагонит + кварц $\rightleftharpoons$ пренит + H_2O + CO_2,
(*30*) 3 лавсонит + кальцит $\rightleftharpoons$ 2 цоизит + $5H_2O$ + CO_2,

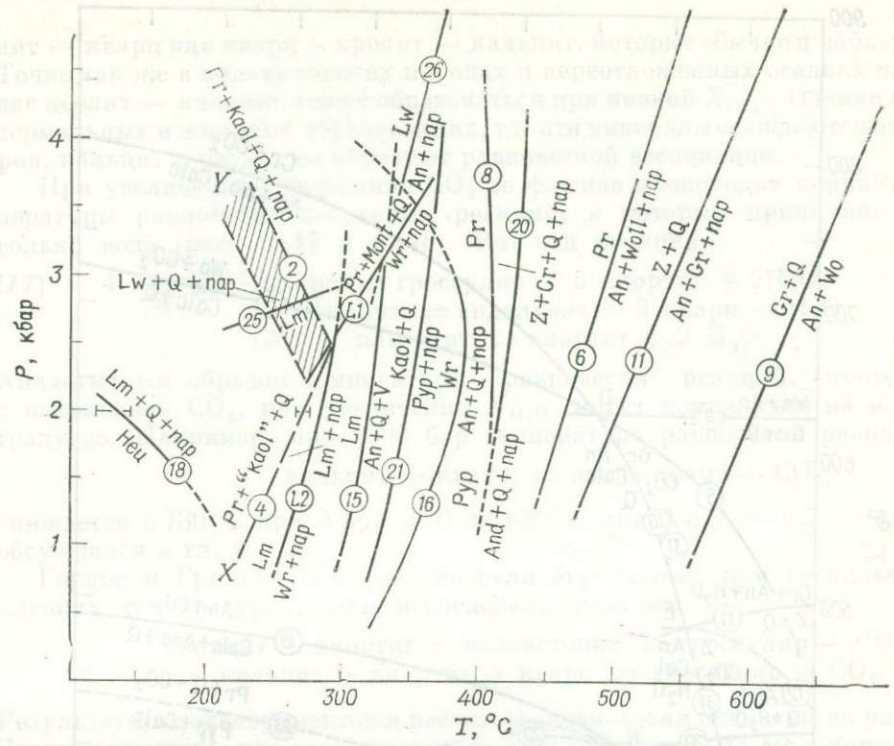


РИС. 11.17. Диаграмма $P_{H_2O} - T$ экспериментально определенных моновариантных равновесий в системе $CaO - Al_2O_3 - SiO_2 - H_2O$ [767].

Номера кривых соответствуют реакциям, перечисленным в тексте. Жирной пунктирной линией *X* [реакция (*4*)] и заштрихованной полосой *Y* [реакция (*2*)] показаны возможные пограничные реакции в этой системе между пренитом и ломонтитом.

(*31*) 3 анортит + кальцит + $H_2O \rightleftharpoons$ 2 цоизит + CO_2,
(*32*) лавсонит + 5 анортит + 2 кальцит $\rightleftharpoons$ 4 цоизит + $2CO_2$,
(*33*) 12 лавсонит $\rightleftharpoons$ 6 цоизит + 3 кианит (Sill) + 3 кварц + $21H_2O$ [583].

Ссылки даны на реакции, изученные экспериментально. Многие из этих равновесий показаны на рис. 11.17 и 11.18. Цеолитовые минералы устойчивы лишь при очень низкой углекислотности флюида и потому на рис. 11.18 не появляются.

Расчеты Томпсона показывают, что в реакциях типа (*1*) и (*3*) цеолиты находятся в равновесии с водно-углекислотной флюидной фазой, имеющей $X_{CO_2} \simeq 0{,}0075$ при $P_{флюида} = P_{общ} = 2000$ бар. Чтобы сдвинуть равновесие ассоциации ломонтит — кальцит — каолинит — кварц в сторону образования ломонтита, X_{CO_2} флюида должна быть гораздо ниже чем 0,007. На умеренных глубинах давление флюида, как правило, значительно ниже экспериментального давления флюида в 2000 бар. Это снижает равновесную X_{CO_2} до еще более низких значений, чем 0,007. Вайракит может быть более стабильным в условиях умеренных P и T, потому что реакция

вайракит $\rightleftharpoons$ анортит + кварц + пар

(рис. 10.1 и 11.18) в чистой воде происходит при более высокой температуре, чем ломонтитовая реакция (*15*), а в водно-углекислотном флюиде равновесная X_{CO_2} при 2 кбар несколько выше (0,009). Подобным же образом реакция (*17*) будет протекать при более высокой X_{CO_2}, чем реакция (*1*). При

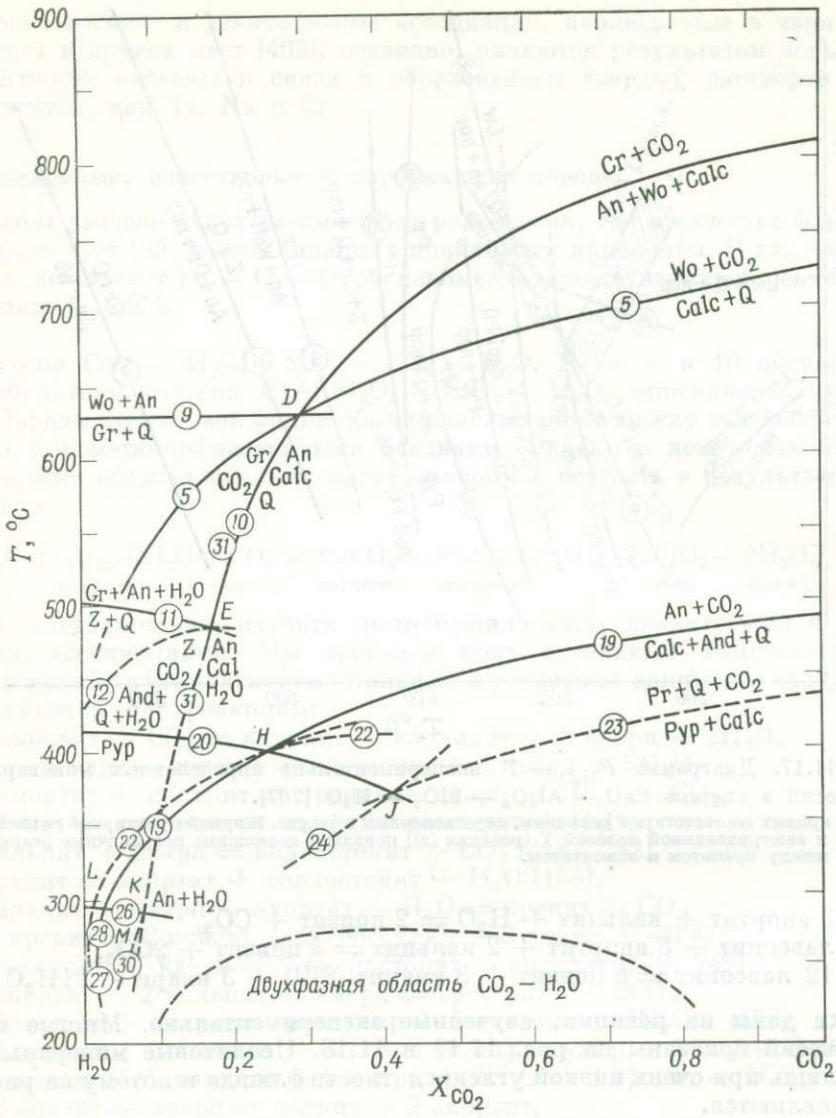


РИС. 11.18. Расчетные (сплошные линии) и схематические (пунктир) кривые равновесия реакций в системе $CaO — Al_2O_3 — SiO_2 — CO_2 — H_2O$ при $P_{общ} = P_{флюид} = 2000$ бар по Томпсону [767].

Номера кривых соответствуют реакциям, приведенным в тексте. Поскольку в этой области стабильным полиморфом $CaCO_3$ считается кальцит, реакции с арагонитом не показаны. Некоторые моновариантные кривые в схематических «инвариантных» точках опущены. Показаны следующие «инвариантные» точки: *D*: Gr—An—Wo—Q—Calc—(CO_2—H_2O); *E*: Gr—An—Z—Q—Calc—(CO_2—H_2O); *H*: Pyp—An—And—Q—Calc—(CO_2—H_2O); *J*: Pyp—And—Pr—Q—Calc—(CO_2—H_2O); *K*: Lw—An—Z—Q—Calc—(CO_2—H_2O) *L*: Pyp—An—Lw—Q—Calc—(CO_2—H_2O); *M*: Lw—An—And—Q—Calc—(CO_2—H_2O). Форма и положение кривой (23) неопределенны. Все приведенные реакции располагаются в однофазной области CO_2—H_2O.

$P_{H_2O} = 2$ кбар гейландит может существовать при таких низких температурах, как 120° С [рис. 11.17, реакция (*18*)].

Из условий различных цеолитовых реакций очевидно, что в открытой и закрытой системах ситуация может быть различной. Все фазы, участвующие в реакции (*3*): ломонтит, пренит, кальцит и кварц — могут существовать только в условиях моновариантного равновесия, но если CO_2 продолжает удаляться из системы, то мы будем иметь ассоциации ломонтит — пре-

нит — кварц или кварц — пренит — кальцит, которые обычно и наблюдаются. Точно так же в вулканических породах и переотложенных осадках парагенезис цеолит — кальцит может образоваться при низкой X_{CO_2}. Однако в гидротермальных и жильных образованиях, где эти минералы осаждаются из растворов, кальцит и цеолит не образуют равновесной ассоциации.

При увеличении содержания CO_2 во флюиде происходит понижение температуры равновесия некоторых реакций, в которых принимает участие только вода (рис. 11.17 и 11.18). Вот эти реакции:

(*11*) 4 цоизит + кварц $\rightleftharpoons$ гроссуляр + 5 анортит + $2H_2O$,
(*20*) пирофиллит $\rightleftharpoons$ андалузит + 3 кварц + H_2O,
(*26*) лавсонит $\rightleftharpoons$ анортит + 2 H_2O.

Аналогичным образом температуры равновесия реакций, протекающих с выделением CO_2, при увеличении X_{H_2O} могут понижаться на несколько градусов. Например, при 2000 бар температура равновесия реакции

$$\text{кальцит} + \text{кварц} \rightleftharpoons \text{волластонит} + CO_2$$

снижается с 730° С при $X_{H_2O} = 0$ до 630° С при $X_{H_2O} = 0{,}7$. Этот эффект обсуждался в гл. 2.

Гордон и Гринвуд [263] рассмотрели эту систему при несколько более высоких температурах. Они исследовали реакции

кальцит + анортит + волластонит $\rightleftharpoons$ гроссуляр + CO_2,
кальцит + анортит + кварц $\rightleftharpoons$ гроссуляр + CO_2.

Результаты их экспериментов и расчетные равновесия показаны на рис. 11.19. Следует отметить, что «инвариантная» точка *D* на рис. 11.19 и линия равновесия реакции

$$\text{волластонит} + \text{анортит} \rightleftharpoons \text{гроссуляр} + \text{кварц}$$

лежат на диаграмме ниже 600° С. На этом рисунке не показаны также такие фазы, как портландит, спуррит и кальциохондродит, образующиеся в богатой водой части системы [855]. Поле гроссуляра ограничивается следующими реакциями (в порядке понижения температуры):

гроссуляр + CO_2 $\rightleftharpoons$ кальцит + анортит + волластонит,
гроссуляр + CO_2 $\rightleftharpoons$ кальцит + анортит + кварц,
гроссуляр + CO_2 $\rightleftharpoons$ кальцит + цоизит + кварц.

Все эти равновесия сильно зависят от X_{CO_2}. При 2000 бар во флюиде, содержащем более чем 10% CO_2, поле цоизита ограничено температурами ниже 500° С.

Система $MgO - SiO_2 - H_2O - CO_2$. Реакции в этой системе исследовали Гринвуд [282] и Джоханнес [383]. Представляют интерес следующие фазы: антофиллит $Mg_7Si_8O_{22}(OH)_2$, брусит $Mg(OH)_2$, энстатит $Mg_2Si_2O_6$, форстерит Mg_2SiO_4, магнезит $MgCO_3$, периклаз MgO, кварц SiO_2, серпентин $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$ и тальк $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$. Будут рассмотрены реакции:

(*1*) 2 форстерит + $2H_2O$ + CO_2 $\rightleftharpoons$ серпентин + магнезит,
(*2*) 4 форстерит + H_2O + $5CO_2$ $\rightleftharpoons$ тальк + 5 магнезит,
(*3*) 2 серпентин + $3CO_2$ $\rightleftharpoons$ тальк + 3 магнезит + $3H_2O$,
(*4*) тальк + $3CO_2$ $\rightleftharpoons$ 4 кварц + 3 магнезит + H_2O,
(*5*) серпентин + $3CO_2$ $\rightleftharpoons$ 2 кварц + 3 магнезит + $2H_2O$,
(*6*) серпентин + брусит $\rightleftharpoons$ 2 форстерит + $3H_2O$,
(*7*) 5 серпентин $\rightleftharpoons$ 6 форстерит + тальк + $9H_2O$,
(*8*) серпентин + 2 кварц $\rightleftharpoons$ тальк + H_2O,
(*9*) 5 антофиллит + $4H_2O$ $\rightleftharpoons$ 9 тальк + 4 форстерит,

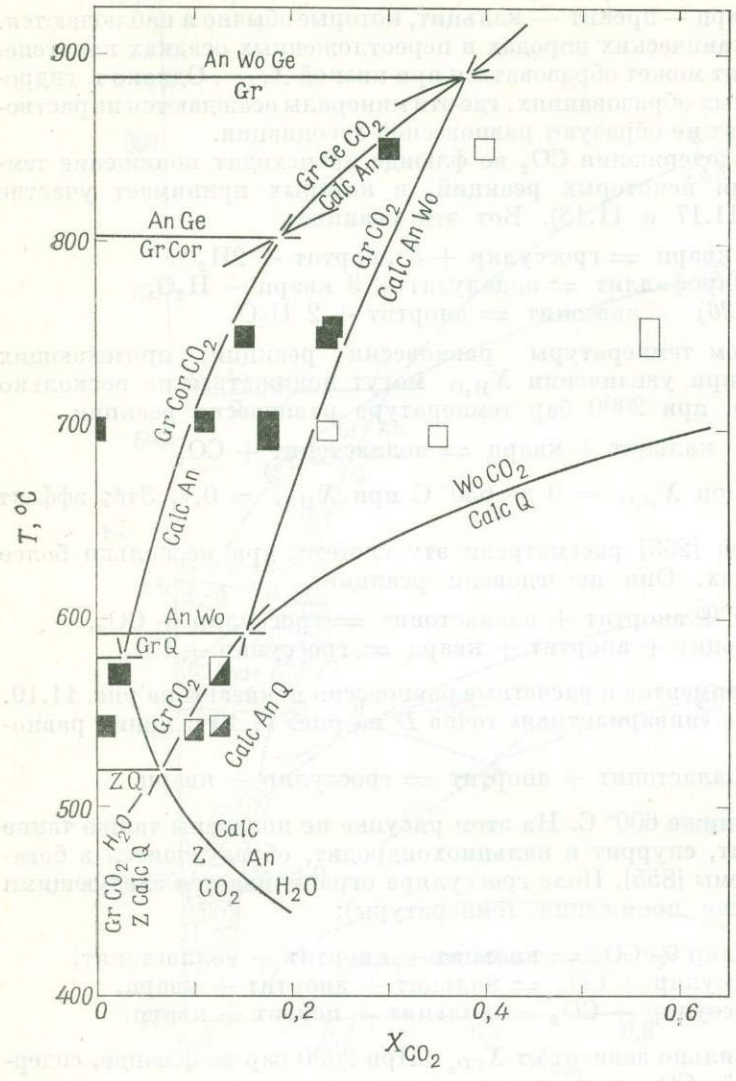


РИС. 11.19. Экспериментальные данные и расчетные равновесия при общем давлении 2000 бар по Гордону и Гринвуду [263].

(*10*) 2 антофиллит + 2 форстерит $\rightleftharpoons$ 9 энстатит + $2H_2O$,
(*11*) 7 тальк $\rightleftharpoons$ 3 антофиллит + 4 кварц + $4H_2O$,
(*12*) 2 антофиллит $\rightleftharpoons$ 7 энстатит + 2 кварц + $2H_2O$,
(*13*) антофиллит + 9 магнезит $\rightleftharpoons$ 8 форстерит + H_2O + $9CO_2$,
(*14*) антофиллит + H_2O + CO_2 $\rightleftharpoons$ 2 тальк + магнезит,
(*15*) антофиллит + $7H_2O$ $\rightleftharpoons$ 8 кварц + 7 магнезит + H_2O,
(*16*) 4 энстатит + H_2O + CO_2 $\rightleftharpoons$ антофиллит + магнезит,
(*17*) 2 форстерит + $2CO_2$ $\rightleftharpoons$ энстатит + 2 магнезит,
(*18*) 2 кварц + 2 магнезит $\rightleftharpoons$ энстатит + $2CO_2$.

На рис. 11.20 и 11.21 показаны фазовые равновесия в системе с участием этих равновесий по Джоханнесу [383]. Кривые (*3*), (*5*) и (*7*) — границы поля устойчивости серпентина. При 2000 бар давления флюида серпентин и магнезит могут образовываться в интервале температур 380—490° С. При понижении температуры серпентинизация оливина может происходить согласно реак-

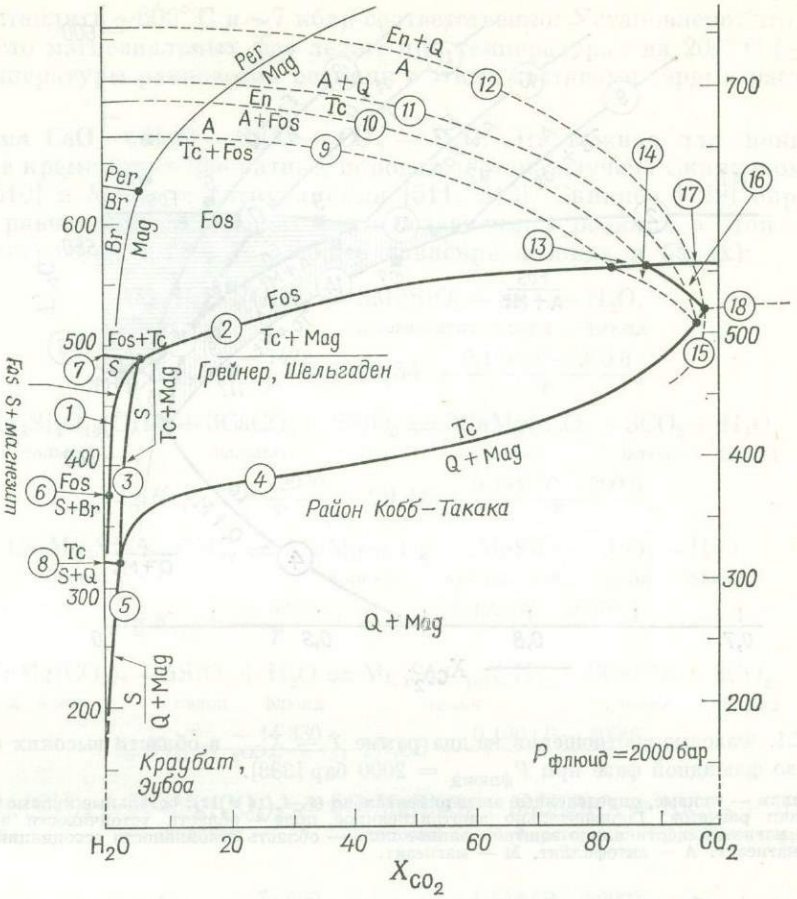


РИС. 11.20. Положение кривых равновесий (*1*) — (*18*) в поле $T - X_{CO_2}$ при $P_{флюид}$ = = 2000 бар (с разрешения «American Journal of Science»).

Сплошными линиями показаны экспериментально определенные равновесия; пунктирные линии выведены на основании соотношений кривых равновесий в точках пересечения. Представлены минеральные парагенезисы, полученные в каждом поле диаграммы $T-X_{CO_2}$ для состава $MgO : SiO_2 = 2 : 1$ (состав форстерита). Указаны также названия типичных и хорошо известных месторождений магнезита. При давлениях свыше 2000 бар кривые равновесия смещаются вверх по температуре; при более низких давлениях они сдвигаются по температуре вниз. А — антофиллит.

ции (*6*)

$$2 \text{ форстерит} + 3H_2O \rightleftharpoons \text{серпентин} + \text{брусит}.$$

Кривые (*3*) и (*5*) показывают, что серпентин может сосуществовать только с бедной углекислотой флюидной фазой. Это обстоятельство имеет важное значение для понимания происхождения некоторых метеоритов, которые содержат серпентиноподобные фазы (гл. 6).

Верхний температурный предел низкотемпературной ассоциации кварц + + магнезит определяется кривыми равновесия (*5*), (*4*), (*15*) и (*18*). Выше этого предела в широком поле сосуществуют тальк + магнезит. Их верхний предел устойчивости в основном совпадает с нижним пределом устойчивости форстерита, определяемым равновесиями реакций (*1*), (*2*), (*6*), (*13*) и (*17*). Кривые (*8*) и (*4*) характеризуют самые низкие температуры, при которых в системе может существовать тальк (350—500° С). При наличии некоторой примеси железа в тальке давление равновесия реакции (*8*) может несколько возрасти. Для установления температуры, при которой кварц и магнезит

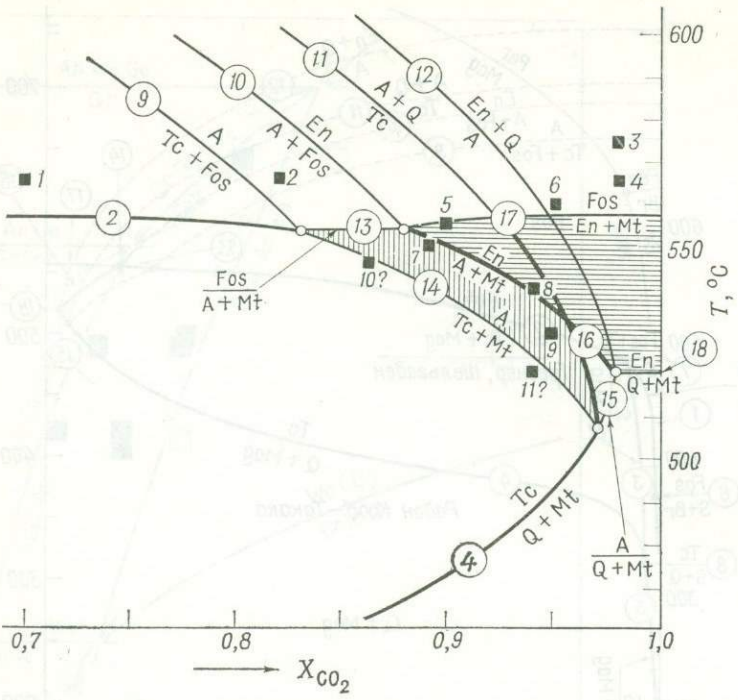


РИС. 11.21. Фазовые соотношения на диаграмме $T - X_{CO_2}$ в области высоких содержаний CO_2 во флюидной фазе при $P_{флюид} = 2000$ бар [383].

Жирные линии — кривые, определенные экспериментально (*2*, *4*, *16* и *17*); остальные кривые проведены на основании расчетов. Горизонтально заштрихованное поле — область устойчивости ассоциации энстатит + магнезит, вертикально заштрихованное поле — область стабильности ассоциации Mg-антофиллит + магнезит. А — антофиллит, М — магнезит.

реагируют с образованием талька, может быть использована кривая (*4*). Поле устойчивости ассоциации антофиллит + магнезит ограничивается кривыми (*13*), (*14*), (*15*) и (*16*), а ассоциации энстатит + магнезит — кривыми (*16*), (*17*) и (*18*). Эти равновесия лежат вблизи углекислотного конца оси $H_2O - CO_2$, и, следовательно, появление таких ассоциаций свидетельствует об исключительно высоком содержании CO_2 во флюидной фазе.

Эванс и Троммсдорф [206] описали метаперидотиты из Валь д'Эфра, Лепонтинские Альпы, состоящие из магнезитсодержащих хлорит-тальк-форстеритовых сланцев, и разность сагвандита с ассоциацией хлорит + форстерит + магнезит + тальк + энстатит. Структурные особенности этих пород, упорядоченное распределение Fe и Mg в сосуществующих энстатите и тальке и распределение никеля в форстерите, энстатите, тальке и хлорите в соответствии с законом Нернста указывают на значительное приближение к химическому равновесию. Термохимические данные, имеющиеся в настоящее время, недостаточно точны, чтобы определить равновесные P и T реакции

антофиллит $\rightleftharpoons$ тальк + энстатит.

На основании исследования сопутствующих пелитовых ассоциаций и общих условий альпийского метаморфизма Эванс и Троммсдорф приняли, что равновесные P и T для реакции

энстатит (X_{Mg} = 0,9) + тальк (X_{Mg} = 0,973) $\rightleftharpoons$ антофиллит (X_{Mg} = 0,88)

могут составлять ~600° С и ~7 кбар соответственно. Установлено, что равновесие чисто магнезиальных фаз лежит при температурах на 200° С (±95° С) выше температуры равновесия реакции с этими составами твердых растворов.

Система CaO — MgO — SiO_2 — CO_2 — H_2O. Эта важная для понимания реакций в кремнисто-карбонатных породах система изучена Скиппеном [729], Мецем [510] и Мецем с сотрудниками [511, 513]. Скиппен [729] определил условия равновесия следующих пяти независимых реакций в этой системе (T — температура в °К, P — общее давление флюида в барах):

$$\underset{\text{тальк}}{Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2} \rightleftharpoons 3\underset{\text{ортоэнстатит}}{MgSiO_3} + \underset{\text{кварц}}{SiO_2} + \underset{\text{флюид}}{H_2O}, \qquad (11.\text{p})$$

$$\lg K_{(\text{p})} = \frac{-7422}{T} + 10{,}54 + \frac{0{,}104\,(P-2000)}{T}, \qquad (11.4)$$

$$\underset{\text{тальк}}{Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2} + 3\underset{\text{кальцит}}{CaCO_3} + 2\underset{\text{кварц}}{SiO_2} \rightleftharpoons 3\underset{\text{диопсид}}{CaMgSi_2O_6} + 3\underset{\text{флюид}}{CO_2} + \underset{\text{флюид}}{H_2O}, \qquad (11.\text{q})$$

$$\lg K_{(\text{q})} = \frac{-12930}{T} + 29{,}16 + \frac{0{,}494\,(P-2000)}{T}, \qquad (11.5)$$

$$\underset{\text{тремолит}}{Ca_2Mg_5Si_8O_{22}(OH)_2} \rightleftharpoons 2\underset{\text{диопсид}}{CaMgSi_2O_6} + 3\underset{\text{ортоэнстатит}}{MgSiO_3} + \underset{\text{кварц}}{SiO_2} + \underset{\text{флюид}}{H_2O}, \qquad (11.\text{r})$$

$$\lg K_{(\text{r})} = \frac{-6977}{T} + 9{,}33 + \frac{0{,}125\,(P-2000)}{T}, \qquad (11.6)$$

$$3\underset{\text{доломит}}{CaMg(CO_3)_2} + 4\underset{\text{кварц}}{SiO_2} + \underset{\text{флюид}}{H_2O} \rightleftharpoons \underset{\text{тальк}}{Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2} + 3\underset{\text{кальцит}}{CaCO_3} + 3\underset{\text{флюид}}{CO_2}, \qquad (11.\text{s})$$

$$\lg K_{(\text{s})} = \frac{-14\,330}{T} + 25{,}68 + \frac{0{,}190\,(P-2000)}{T}, \qquad (11.7)$$

$$4\underset{\text{тальк}}{Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2} + 5\underset{\text{доломит}}{CaMg(CO_3)_2} \rightleftharpoons 5\underset{\text{диопсид}}{CaMgSi_2O_6} + 6\underset{\text{форстерит}}{Mg_2SiO_4} + 10\underset{\text{флюид}}{CO_2} + 4\underset{\text{флюид}}{H_2O}, \qquad (11.\text{t})$$

$$\lg K_{(\text{t})} = \frac{-75\,400}{T} + 133{,}7 + \frac{1{,}348\,(P-2000)}{T}. \qquad (11.8)$$

(Следует помнить, что во всех уравнениях последний член включает ΔV только твердых фаз.)

Используя эти данные, можно рассчитать параметры равновесия любой из 49 реакций [729] в этой системе (с H_2O и CO_2 в качестве двух компонентов флюида). Рассмотрим, например, следующую реакцию, изученную Мецем [510]:

$$\underset{\text{тремолит}}{Ca_2Mg_5Si_8O_{22}(OH)_2} + 3\underset{\text{кальцит}}{CaCO_3} + 2\underset{\text{кварц}}{SiO_2} \rightleftharpoons 5\underset{\text{диопсид}}{CaMgSi_2O_6} + 3\underset{\text{флюид}}{CO_2} + \underset{\text{флюид}}{H_2O}. \qquad (11.\text{u})$$

Эта реакция может быть получена комбинацией реакций (11.r) + (11.q) — — (11.p), и, следовательно, условия равновесия определяются соотношением

$$\lg K_{(\text{u})} = \lg K_{(\text{r})} + \lg K_{(\text{q})} - \lg K_{(\text{p})} = \frac{-12\,885}{T} + 27{,}95 + \frac{0{,}515\,(P-2000)}{T}. \qquad (11.9)$$

Выражения типа уравнения (11.9) удобно использовать для построения как диаграмм летучести, например $\lg f_{H_2O} - \lg f_{CO_2}$, так и TX-диаграмм. Поскольку $\lg K_u = \lg (f^3_{CO_2} \cdot f_{H_2O})$, уравнение (11.9) может быть решено для определенных P и T. Для построения TX-диаграмм мы должны решить уравнение (11.9) одновременно со следующим уравнением:

$$\frac{f_{CO_2}}{\gamma_{CO_2}} + \frac{f_{H_2O}}{\gamma_{H_2O}} = P_{(\text{u})}\ [=2000 \text{ бар в уравнении (11.9)}]. \qquad (11.10)$$

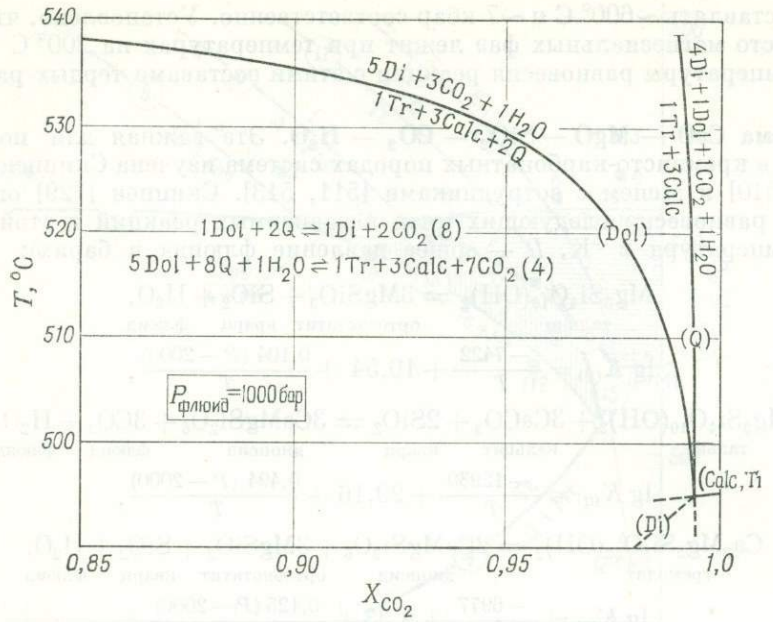


РИС. 11.22. Изобарические кривые моновариантных равновесий (Di), (Dol), (Q) и (Calc, Tr) [520].

Это можно сделать графически, а летучести в точке пересечения двух кривых [уравнений (11.9) и (11.10)] могут быть преобразованы в парциальные давления при помощи коэффициентов летучести по стандартным данным [729]. Нанеся соответствующие мольные доли CO_2 или H_2O относительно температуры, получим линию равновесия (11.u) в координатах $T - X$.

Мец [510] экспериментально исследовал реакцию (11.u), и его результаты для 1000 бар несколько отличаются от расчетных с использованием данных Скиппена. Мец обсудил следующие четыре реакции, исходящие из инвариантной точки на TX-диаграмме:

5 доломит + 8 кварц + H_2O ⇌ тремолит + 3 кальцит + $7CO_2$ (Di),
тремолит + 3 кальцит + 2 кварц ⇌ 5 диопсид + $3CO_2$ + H_2O (Dol), (11.u)
тремолит + 3 кальцит ⇌ 4 диопсид + доломит + CO_2 + H_2O (Q),
доломит + 2 кварц ⇌ диопсид + 2 CO_2 (Calc, Tr).

Реакция (Dol) была определена экспериментально, а (Calc, Tr) рассчитана термодинамически. Эти две кривые пересекаются в инвариантной точке (рис. 11.22). Рассчитанная термодинамически кривая бескварцевой реакции также проходит через эту точку. Эта диаграмма изображает нижний предел устойчивости диопсида в присутствии CO_2, лежащий на 495° С при 1000 бар давления флюида. Если флюид очень беден CO_2 ($X_{CO_2} < 0{,}05$), то температура образования диопсида по реакции (Dol) может быть еще ниже и доходить до 440° С при 1000 бар. При умеренных давлениях (3000 бар) и $X_{CO_2} = 0{,}1$ эта температура лежит между 550 и 600° С.

Реакция (11.s)

$$\underset{\text{доломит}}{3CaMg(CO_3)_2} + \underset{\text{кварц}}{4SiO_2} + \underset{\text{флюид}}{H_2O} \rightleftharpoons \underset{\text{тальк}}{Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2} + \underset{\text{кальцит}}{3CaCO_3} + \underset{\text{флюид}}{3CO_2}$$

была исследована Гордоном и Гринвудом [263], а также Мецем и Пуханом [511]. Считается, что с этой реакции начинается метаморфизм кремнистых

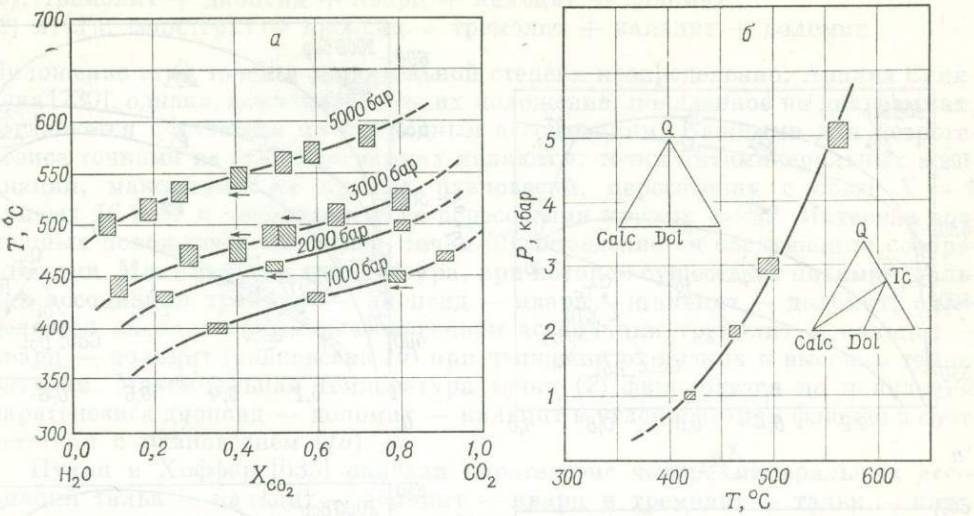


РИС. 11.23. Экспериментально определенные кривые реакции 3 доломит + 4 кварц + + H_2O = тальк + 3 кальцит + 3 CO_2 в координатах T — X (*а*) и PT-кривая той же реакции при $X_{CO_2} = 0{,}5$ (*б*) по Мецу и Пухану [512].

доломитов. Гордон и Гринвуд получили следующее уравнение:

$$\lg K_{(s)} = \frac{-14490}{T} + 27{,}00 \quad \text{(при 2000 бар)}, \tag{11.11}$$

которое очень близко к уравнению Скиппена. В этой реакции, однако, важно учитывать, что как доломит, так и кальцит являются твердыми растворами, и в выражении константы равновесия должны фигурировать активности $CaCO_3$ и $MgCO_3$. Гордон и Гринвуд определили соотношения активность — состав в растворе $CaCO_3$ — $MgCO_3$. С учетом этих активностей уравнение $\lg K$ принимает вид:

$$\lg K_{(s)} = \frac{-14145}{T} + 26{,}07 \quad \text{(при 2000 бар)}. \tag{11.12}$$

Хотя в данном случае разница между тремя выражениями (11.7), (11.11) и (11.12) не превышает ошибок эксперимента, вообще влияние твердого раствора следует учитывать. Результаты Меца и Пухана [511] совпадают с результатами других исследователей и показаны на рис. 11.23.

Гордон и Гринвуд [263] пришли к следующему выражению коэффициента активности $CaCO_3$ в кальците:

$$\ln \gamma_{CaCO_3} = (1 - X_{CaCO_3})^2 (1{,}2238 + 1{,}8960 X_{CaCO_3}) \tag{11.13}$$
$$0 > X_{MgCO_3} < 0{,}18.$$

Сопоставив вышеприведенное уравнение с данными Графа и Голдсмита [265] и Харкера и Таттла [317] по кальцит-магнезитовому сольвусу, Скиппен [730] получил выражение

$$\lg a_{CaCO_3} = \frac{68{,}38}{T} - 0{,}110. \tag{11.14}$$

Гордон и Гринвуд [263] получили следующее уравнение для a_{MgCO_3}:

$$\lg a_{MgCO_3} = \frac{-730{,}9}{T} + 0{,}4854. \tag{11.15}$$

Используя соотношения активность — состав, Скиппен [730] рассчитал следующие равновесия в интервале давлений от 500 до 3000 бар:

(*4*) 3 доломит + 4 кварц + H_2O = тальк + $3CO_2$ + 3 кальцит, (11.s)
(*8*) тремолит + 3 кальцит + 2 кварц = 5 диопсид + $3CO_2$ + H_2O, (11.u)
(*12*) 5 тальк + 6 кальцит + 4 кварц = 3 тремолит + $6CO_2$ + $2H_2O$,

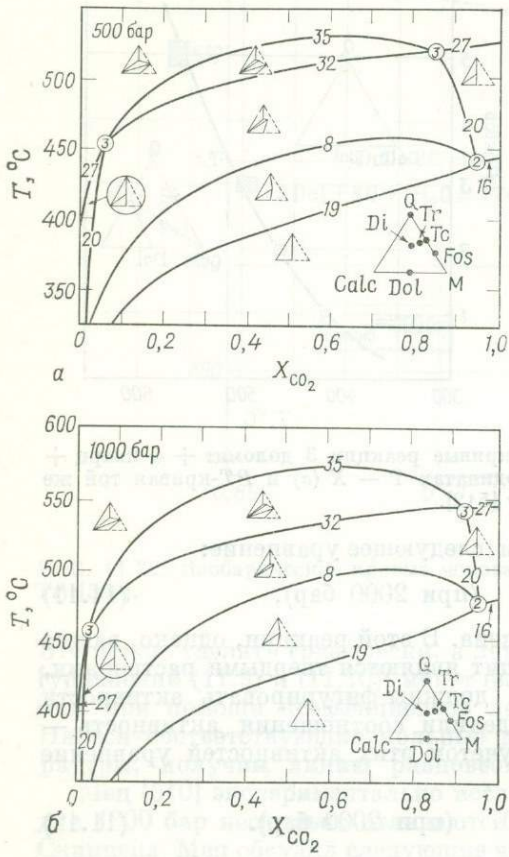


РИС. 11.24. Равновесия для валовых составов, ограниченных треугольником кварц—кальцит — доломит с активностями $MgCO_3$ и $CaCO_3$, определенными по области несмесимости кальцита и доломита, для $P_{CO_2} + P_{H_2O} = P_{общ}$ по Скиппену [730] (с разрешения «American Journal of Science»).

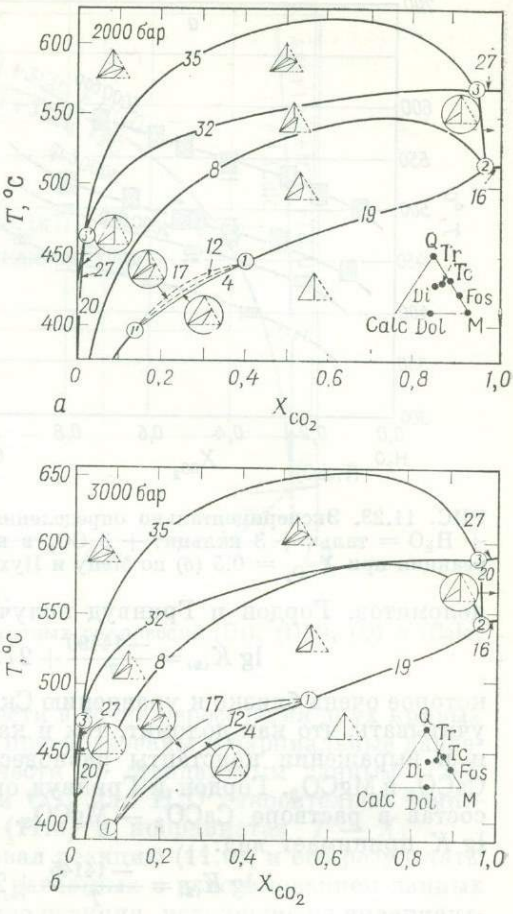


РИС. 11.25. Равновесия для валовых составов, ограниченных треугольником кварц — кальцит — доломит с активностями $MgCO_3$ и $CaCO_3$, определенными по области несмесимости кальцита и доломита, для $P_{CO_2} + P_{H_2O} = P_{общ}$ по Скиппену [730] (с разрешения «American Journal of Science»).

Равновесия *12* и *17* показаны пунктиром из-за большого интервала неопределенности.

(*16*) доломит + кальцит + 2 кварц = диопсид + $2CO_2$,
(*17*) 2 тальк + 3 кальцит = тремолит + доломит + CO_2 + H_2O,
(*19*) 8 кварц + 5 доломит + H_2O = тремолит + $7CO_2$ + 3 кальцит,
(*20*) тремолит + 3 кальцит = 4 диопсид + доломит + CO_2 + H_2O,
(*27*) диопсид + 3 доломит = 2 форстерит + 4 кальцит + $2CO_2$,
(*32*) тремолит + 11 доломит = 8 форстерит + 2 кальцит + $9CO_2$ + H_2O,
(*35*) 3 тремолит + 5 кальцит = 11 диопсид + 2 форстерит + $5CO_2$ + $3H_2O$.

Диаграммы (рис. 11.24 и 11.25) показывают эти равновесия (числа в скобках соответствуют нумерации кривых) при условии $P_{H_2O} + P_{CO_2} = P_{общ}$. Если $P_{H_2O} + P_{CO_2} < P_{общ}$, кривые смещаются в направлении более низких температур. В инвариантных точках, показанных в виде пронумерованных кружков, устойчивы следующие пятиминеральные ассоциации:
(*1*) и (*1'*): тальк + тремолит + кварц + кальцит + доломит,

(*2*): тремолит + диопсид + кварц + кальцит + доломит,
(*3*) и (*3′*): форстерит + диопсид + тремолит + кальцит + доломит.

Положение этих точек в значительной степени неопределенно. Анализ Скиппена [730], однако, показывает, что их положение, показанное на диаграммах, согласуется с данными по природным ассоциациям. Важными для петрогенезиса точками на этих диаграммах являются: точки пятиминеральных ассоциаций, максимумы на кривых равновесий, пересечения с осью $X = 1$ кривых *16* и *27* и неопределенные пересечения кривых *8—32*. Интервал возможных положений, например, точки (*2*), определяется следующими соображениями. Минимальная температура, при которой существует пятиминеральная ассоциация тремолит — диопсид — кварц — кальцит — доломит, определяется окончательным исчезновением ассоциации тремолит — кальцит — кварц — доломит (равновесие *19*) при движении от низких к высоким температурам. Максимальная температура точки (*2*) фиксируется по появлению парагенезиса диопсид — доломит — кальцит в углекислотном флюиде в соответствии с равновесием (*16*).

Пухан и Хоффер [635] описали парагенезис четырехминеральных ассоциаций тальк — кальцит — доломит — кварц и тремолит — тальк — кальцит — кварц из южной части пояса Дамара в Юго-Западной Африке. В этом районе отмечена даже пятифазная ассоциация тремолит — тальк — кальцит — доломит — кварц. Сопутствующие пелитовые породы содержат кианит, что указывает на давление не менее 5,5 кбар при температуре около 600° С. Эти данные необходимо согласовать с возможной экстраполяцией результатов Скиппена [730] на инвариантную точку (*1*).

Метаморфизм ультраосновных пород

Троммсдорф и Эванс [782] описали минеральные парагенезисы в серпентинитовом массиве Валь-Маленко, между Бергельскими Альпами в Италии и горами Бернина в Швейцарии. Первоначально массив Валь-Маленко был метаморфизован в антигоритовый сланец с парагенезисом антигорит + оливин + диопсид + хлорит + магнетит. Позже, под воздействием контактового прогрессивного метаморфизма, развились следующие зоны:

A: антигорит-оливин-диопсидовая зона,
B: антигорит-оливин-тремолитовая зона,
C: тальк-оливин-тремолитовая зона,
D: антофиллит-оливин-тремолитовая зона.

Эти ассоциации связаны следующими моновариантными равновесиями:

$$5 \text{ антигорит} + 2 \text{ диопсид} = \text{тремолит} + 6 \text{ оливин} + 9H_2O, \quad (11.v)$$
$$5 \text{ антигорит} = 6 \text{ оливин} + \text{тальк} + 9H_2O, \quad (11.w)$$
$$9 \text{ тальк} + 4 \text{ оливин} = 5 \text{ антофиллит} + 4H_2O, \quad (11.x)$$
$$\text{антофиллит} + \text{оливин} = 9 \text{ энстатит} + H_2O. \quad (11.y)$$

Геологические данные указывают на давление около 2 кбар ($P_{\text{общ}} \approx P_{H_2O}$). Экспериментальные и расчетные данные дают возможность оценить температуры перехода от зоны *A* к зоне *B* (реакция 11.v) при этом давлении в ~420° С [205], от зоны *B* к зоне *C* (реакция 11.w) в ~460° С [703] и от зоны *C* к зоне *D* (реакция 11.x) в ~675° С [280]. Зоны *B* и *C* имеют мощность 500 ± ± 200 м и 700 ± 300 м соответственно. В зоне *C*, по-видимому, резко возрастает температурный градиент (~210° С). Железистость фаз невелика и не меняется заметно с температурой равновесия. По расчетным оценкам, термический градиент здесь составляет около 60° С/км, и им нельзя объяснить пространственного положения рассматриваемых равновесий. Троммсдорф и Эванс полагают, что это может быть связано с большей термальной ста-

бильностью антигорита по сравнению с хризотилом (серпентином), которые в экспериментальных условиях полиморфны.

Эванс и Троммсдорф [205] описали также последовательный ряд из нескольких минеральных ассоциаций в породах Лепонтинских и Ретийских Альп. Температуры следующих реакций определены экспериментально или вычислены теоретически для 2 кбар:

$$\text{серпентин} + 2\ \text{кварц} = \text{тальк} + H_2O, \quad (310^\circ\ C)$$

$$\text{серпентин} + \text{брусит} = 2\ \text{форстерит} + 3H_2O, \quad (380^\circ\ C)$$

$$5\ \text{серпентин} + 2\ \text{диопсид} = \text{тремолит} + 6\ \text{форстерит} + 9H_2O, \quad (\sim 415^\circ\ C)$$

$$5\ \text{серпентин} = 6\ \text{форстерит} + \text{тальк} + 9H_2O, \quad (\sim 460^\circ\ C)$$

$$9\ \text{тальк} + 4\ \text{форстерит} = 5\ \text{антофиллит} + 4H_2O, \quad (675^\circ\ C)$$

$$\text{антофиллит} + \text{форстерит} = 9\ \text{энстатит} + H_2O, \quad (700^\circ\ C)$$

$$7\ \text{тальк} = 3\ \text{антофиллит} + 4\ \text{кварц} + 4H_2O, \quad (705^\circ\ C)$$

$$\text{антофиллит} = 7\ \text{энстатит} + \text{кварц} + H_2O, \quad (760^\circ\ C)$$

$$\text{тремолит} + \text{форстерит} = 5\ \text{энстатит} + 2\ \text{диопсид} + H_2O, \quad (775^\circ\ C)$$

$$\text{тремолит} = 3\ \text{энстатит} + 2\ \text{диопсид} + \text{кварц} + H_2O. \quad (860^\circ\ C)$$

Экспериментальные определения сделаны Джоханнесом [381], Гринвудом [280] и Бойдом [63]. Теоретический расчет температур выполнен Эвансом и Троммсдорфом [205].

Температурные оценки различных равновесий в ультраосновных породах страдают теми же погрешностями в отношении P_{H_2O}, что и в пелитовых породах. Хотя в общем случае давление воды может быть высоким и равным общему давлению, как в серпентинитах Валь-Маленко, интересную находку равновесной ассоциации энстатит — форстерит — хлорит [781] лучше всего можно объяснить метаморфизмом амфиболитовой фации в условиях низкой летучести воды. Поскольку в сопутствующих цеолитовых породах наблюдается парагенезис кианит + силлиманит + мусковит, а в мраморах диопсид + + кальцит + анортит, общую степень метаморфизма в отношении P и T можно охарактеризовать как среднюю.

Железистые формации

Богатые железом метаморфические породы описаны во многих местах мира. Они сложены водными и безводными силикатами, окислами железа, карбонатами и дают возможность исследовать влияние летучести компонентов флюида на состав железомагнезиальных силикатов. Уже упоминалась экспериментальная работа Уонса и Эйгстера [844] по железистому биотиту — анниту. В этой главе и в гл. 9 обсуждалась также система $FeO - Al_2O_3 - SiO_2 - H_2O - O_2$, исследованная Гангули [238, 239]. Все эти работы подчеркивают влияние летучести кислорода на стабильность минералов. В данном разделе, прежде чем обсуждать природные парагенезисы железистых формаций, мы рассмотрим роль твердых растворов в системе ферротремолит $Ca_2Fe_5Si_8O_{22}(OH)_2$ — тремолит.

Кривая разложения ферротремолита была приведена ранее (рис. 9.15). Здесь, вслед за Мюллером [564], мы рассмотрим влияние Mg^{2+} на реакцию

$$\underset{\text{тв. р. актинолита}}{Ca_2Fe_5Si_8O_{22}(OH)_2} + {}^1/_2O_2 = \underset{\text{тв. р. Ca-пироксена}}{2CaFeSi_2O_6} + \underset{\text{магнетит}}{Fe_3O_4} + \underset{\text{кварц}}{4SiO_2} + \underset{\text{флюид}}{H_2O}. \quad (11.z)$$

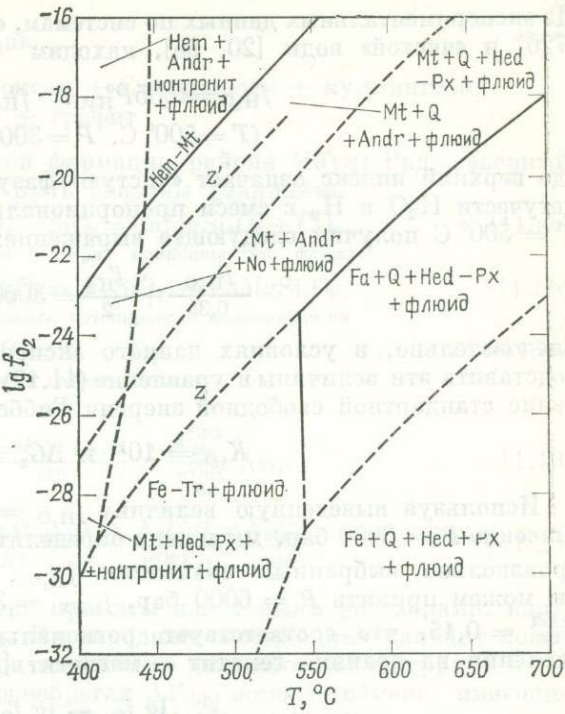


РИС. 11.26. Фазовые соотношения актинолита и ассоциирующихся с ним минералов при общем давлении флюида в 3000 бар по данным Эрнста [188].

Кривая z′ показывает смещение кривой z, соответствующее изменению отношения Fe/(Fe + Mg) в актинолите от единицы до 0,15 [реакция (11.z)], по Мюллеру [564].

Данные Эрнста [188] по чисто железистой системе показаны на рис. 11.26. Приняв актинолит и Са-пироксен за идеальные растворы, мы можем записать уравнение равновесия реакции (11.z) следующим образом:

$$\lg K_{(z)} = \frac{P\Delta V_{(z)}}{4{,}576T} - 5 \lg X_{Fe}^{Act} + 2 \lg X_{Fe}^{Cpx} + \lg f_{H_2O} - {}^1/_2 \lg f_{O_2}. \qquad (11.16)$$

$\Delta V_{(z)}$, как и ранее,— объемный эффект реакции по твердым фазам.

По Мюллеру [548], $X_{Fe}^{Cpx} = X_{Fe}^{Act}$, что позволяет сократить уравнение (11.16) до вида

$$\lg K_{(z)} = \frac{P\Delta V_z}{4{,}576T} - 3 \lg X_{Fe}^{Act} + \lg f_{H_2O} - {}^1/_2 \lg f_{O_2}. \qquad (11.17)$$

Сравним ассоциацию с произвольно выбранными величинами X_{Fe}^{Act}, f_{H_2O}, f_{O_2} и P со стандартным состоянием, в котором $X_{Fe}^{Act} = X_{Fe}^{\prime Act} = 1$, $f_{H_2O} = f'_{H_2O}$ и $P = P'$ (штрихом обозначены стандартные величины). Тогда из уравнения (11.17) получаем

$$\lg f_{O_2} - \lg f'_{O_2} = 6 \lg X_{Fe}^{Act} - \frac{2(P' - P)\,\Delta V}{4{,}576T} + 2(\lg f_{H_2O} - \lg f'_{H_2O}) \qquad (11.18)$$

(ΔV равно —18 см³ в стандартных TP-условиях [670]).

Рассмотрим теперь сдвиг $\lg f_{O_2}$ при температуре 500° С. На рис. 11.26 $P' = 300$ бар и $f'_{O_2} = 10^{-24{,}8}$ бар. Следует отметить, что в условиях эксперимента рассматриваемая система настолько восстановлена, что во флюидной фазе должно присутствовать значительное количество водорода. Из термодинамических данных по разложению воды [397, 672] находим, что при этой температуре и летучести кислорода

$$\frac{f_{H_2O}}{f_{O_2}} = 21{,}4.$$

Из экспериментальных данных по системам, состоящим из «чистого» водорода [726] и «чистой» воды [20, 96], находим

$$f^0_{H_2O} = 0{,}35P^0_{H_2O}, \quad f^0_{H_2} = 2P^0_{H_2}$$
$$(T = 500^\circ\,C,\ P = 3000\ \text{бар}),$$

где верхний индекс означает «чистую» фазу. Если мы теперь примем, что летучести H_2O и H_2 в смеси пропорциональны их мольным долям, то для $T = 500^\circ$ С получим следующее выражение:

$$\frac{f'_{H_2O}}{0{,}35} + \frac{f'_{H_2}}{2} = 3000\ \text{бар}.$$

Следовательно, в условиях данного эксперимента $f'_{H_2O} = 1043$ бар. Если подставить эти величины в уравнение (11.17), то получим $K_{(z)}$ и $\Delta G^0_{(z)}$ — изменение стандартной свободной энергии Гиббса в реакции (11.z) при 500° С:

$$K_{(z)} = 10^{15} \text{ и } \Delta G^0_z = -53{,}059 \text{ кал}.$$

Используя выведенную величину $f'_{H_2O} = 1043$ бар и экспериментальное значение $P' = 3000$ бар, мы можем определить сдвиг $\lg f_{O_2}$, соответствующий произвольно выбранным значениям f_{H_2O}, P и X^{Act}_{Fe}. Для иллюстрации мы можем принять $P = 6000$ бар, $f_{H_2O} = 3000$ бар и минеральный состав $X^{Act}_{Fe} = 0{,}15$, что соответствует региональному метаморфизму высокого давления на границе гематит — магнетит [546]. По этим данным находим

$$\lg f_{O_2} - \lg f'_{O_2} = 5{,}15.$$

Следует отметить, что этот расчет не особенно чувствителен к P или f_{H_2O} а в основном зависит от члена $-6 \lg X^{Act}_{Fe}$, который один составляет 4,94. Мы видим затем, что при величинах общего давления и летучести воды, соответствующих области условий регионального метаморфизма высоких ступеней, обогащение актинолита магнием до $X^{Act}_{Fe} = 0{,}15$ соответствует росту величины f_{O_2} на 5—6 порядков. Это расчетное смещение кривой (z) на рис. 11.26 показано в виде (z′).

Если учесть все неопределенности в корреляциях, то установленное смещение по оси $\lg f_{O_2}$, вычисленное по уравнению (11.18), очень хорошо согласуется с наблюдениями над ассоциациями железистой формации Квебека. Это в свою очередь означает хорошее соответствие экспериментальных данных Эрнста природным ассоциациям. Одновременное присутствие гематита и магнетита в актинолит-Са-пироксеновой ассоциации с $X^{Act}_{Fe} = 0{,}15$ метаморфизованной железистой формации Квебека [556] позволяет совместить кривую (z′) с кривой *HM*. Для этой железистой формации, однако, величины P, f_{H_2O} и T неизвестны или известны лишь приблизительно. Исследование уравнения (11.18) показывает, что понижение P вызовет увеличение смещения $\lg f_{O_2}$ в сторону более высоких значений, в то время как понижение f_{H_2O} будет вызывать обратный эффект. Кроме того, необходимо помнить, что существует неопределенность эксперимента и в положении кривой (z), которое выведено лишь по данным Эрнста [188]. Здесь важно то, что главным фактором, влияющим на смещение $\lg f_{O_2}$, является изменение состава железомагнезиальных силикатов и что смещение кривой (z) по (z′) соответствует ожидаемому порядку величины и предполагаемой по теоретическим соображениям чувствительности f_{O_2} к изменениям X^{Act}_{Fe}. Представляется, что погрешности, связанные с неопределенностями теоретической модели и с экспериментальными данными имеют величину того же порядка, что и ошибки, связанные с незнанием точных величин P, f_{H_2O} и T.

Кранк [423] описал ассоциацию

кальцит + кварц + ортопироксан + Ca-пироксен ± куммингтонит ± графит

из метаморфизованной железистой формации района Маунт-Рид, северный Квебек. Различные фазы могут быть связаны реакциями

$$\underset{\text{ортопироксен}}{MgSiO_3} + \underset{\text{кальцит}}{CaCO_3} + \underset{\text{кварц}}{SiO_2} = \underset{\text{клинопироксен}}{CaMgSi_2O_6} + \underset{\text{флюид}}{CO_2}, \qquad (11.aa)$$

$$\underset{\text{ортопироксен}}{MgSiO_3} + \underset{\text{клинопироксен}}{CaFeSi_2O_6} = \underset{\text{ортопироксен}}{FeSiO_3} + \underset{\text{клинопироксен}}{CaMgSi_2O_6}, \qquad (11.bb)$$

$$\underset{\text{флюид}}{CO_2} = \underset{\text{графит}}{C} + \underset{\text{флюид}}{O_2}. \qquad (11.cc)$$

При равновесии имеем

$$K_{(aa)} \exp\left(\frac{-P\Delta V_{(aa)}}{RT}\right) = \frac{X_{Mg}^{Cpx}}{X_{Mg}^{Opx}} f_{CO_2}, \qquad (11.19)$$

$$K_{(bb)} \exp\left(\frac{-P\Delta V_{(bb)}}{RT}\right) = \frac{X_{Mg}^{Cpx}(1-X_{Mg}^{Opx})}{X_{Mg}^{Opx}(1-X_{Mg}^{Cpx})}. \qquad (11.20)$$

В этих уравнениях оба пироксена приняты идеальными растворами, кальцит — стехиометрическим $CaCO_3$. В природных ассоциациях кальцит может содержать (Mg, Fe)CO_3, хотя при отсутствии доломита концентрация этого минала должна быть низкой. Пренебрегая $\Delta V_{(bb)}$ ионного обмена, имеющим незначительную величину, из уравнений (11.19) и (11.20) получаем

$$f_{CO_2} = \frac{K_{(aa)}}{K_{(bb)}} \exp\left(\frac{-P\Delta V_{(aa)}}{RT}\right)[(K_{(bb)}-1)X_{Mg}^{Opx}+1]. \qquad (11.21)$$

Уравнение (11.21) показывает, что при постоянных температуре и общем давлении летучесть CO_2 является линейной функцией состава ортопироксена.

По общей ассоциации двух пироксенов с безглиноземистым амфиболом и по наличию по соседству кианита мы можем оценить температуру и давление этой ассоциации в ~700° С и 5 кбар соответственно. Экстраполяция данных Скиппена [729] по летучестям показывает, что γ_{CO_2} в этих условиях может быть приблизительно 4,5. Если общее давление равно P_{CO_2}, то летучесть f_{CO_2} достигает 22,5 кбар. В присутствии других флюидных компонентов она может быть ниже. Объемный эффект твердых фаз в стандартных условиях равен —25 см³, а $K_{(bb)}$, по составам сосуществующих пироксенов, равно 1,82. Подставив эти величины в уравнение (11.21), мы можем получить $K_{(aa)} = 9020{,}61$ или $\lg K_{(aa)} = 3{,}96$.

Данные Скиппена [730] позволяют также рассчитать $K_{(aa)}$ по реакциям

$$\text{тальк} = 3\ \text{энстатит} + \text{кварц} + H_2O, \qquad (11.p)$$

$$\text{тальк} + 3\ \text{кальцит} + 2\ \text{кварц} = 3\ \text{диопсид} + 3CO_2 + H_2O \qquad (11.q)$$

вычитанием $\lg K_{(p)}$ из $\lg K_{(q)}$ при 2 кбар. Расчетный $\lg K_{(aa)}$ при 1027° К равен 4,42. При 5 кбар K должна быть даже еще выше и не согласуется с возможными условиями температуры и давления этой ассоциации.

Соотношения между f_{CO_2} и составом пироксенов при постоянных P и T показаны на рис. 11.27. По ординате отложено $f_{CO_2}/f^0_{CO_2}$, где $f^0_{CO_2}$ представляет собой стандартную летучесть 22,5 кбар. С помощью рис. 11.27 можно показать влияние летучести CO_2 на составы пироксенов. Рассмотрим систему, состоящую из ортопироксена, кальцита и кварца при 700° С с $X_{Mg}^{Opx} = 0{,}6$ и $f_{CO_2}/f^0_{CO_2} = 1{,}6$. Если эта последняя величина понижается до 1,5, равновесие реакции (11.aa) смещается вправо и сначала в сочетании с ионообменной реакцией (11.bb) образуется Ca-пироксен с $X_{Mg}^{Cpx} = 0{,}75$. Если f_{CO_2}

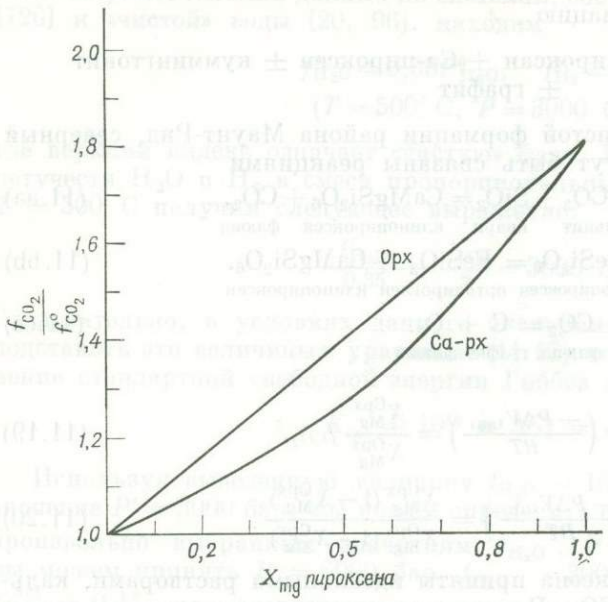


РИС. 11.27. Диаграмма относительной активности или отношения летучестей CO_2 в зависимости от состава пироксена по Мюллеру [554].

продолжает падать, равновесие смещается вправо дальше, пока не израсходуется весь ортопироксен состава $X_{Mg}^{Cpx} = 0{,}45$. При более низкой f_{CO_2} мы имеем Са-пироксен ($X_{Mg}^{Cpx} = 0{,}6$), кальцит и кварц. Таким образом, стабильность пироксенов является функцией их состава и летучести CO_2. К аналогичному заключению мы пришли в другом месте по соотношению летучести воды и состава твердых растворов.

В породах, описанных Кранком, ассоциация кварца и доломита не встречается. Данные Скиппена [рис. 11.25, реакция (*16*)] показывают, что при высокой f_{CO_2} и 3 кбар давления эта реакция происходит при температуре выше 540° С. При 5 кбар температура равновесия может быть еще выше. Ассоциация кварц — доломит весьма обычна в других породах железистой формации Квебека, где отсутствует ортопироксен и широко развиты такие водные минералы, как актинолит и тальк [546]. Эти породы, вероятно, представляют более низкие температуры, чем породы, изученные Кранком.

В связи с породами железистой формации особенно интересен вопрос о возможной корреляции между составами силикатов и химическими потенциалами или летучестями таких компонентов флюида, как CO_2 и H_2O. Мы уже рассматривали окисление актинолита. Мюллер [546] исследовал ассоциацию актинолит — тальк — магнетит — гематит — кальцит — кварц, используя реакции:

$$\underset{\text{тремолит}}{\frac{1}{5}Ca_2Mg_5Si_8O_{22}(OH)_2} + \frac{2}{15}H_2O + \frac{2}{5}CO_2 \rightleftharpoons \underset{\text{тальк}}{\frac{1}{3}Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2} + \underset{\text{кальцит}}{\frac{2}{5}CaCO_3} + \underset{\text{кварц}}{\frac{4}{15}SiO_2}, \quad (11.dd)$$

$$\underset{\text{ферротремолит}}{\frac{1}{5}Ca_2Fe_5Si_8O_{22}(OH)_2} + \frac{2}{5}CO_2 + \underset{\text{гематит}}{Fe_2O_3} \rightleftharpoons \underset{\text{кальцит}}{\frac{2}{5}CaCO_3} + \underset{\text{кварц}}{\frac{8}{5}SiO_2} + \underset{\text{магнетит}}{Fe_3O_4} + \frac{1}{5}H_2O. \quad (11.ee)$$

При равновесии в условиях постоянной температуры, принимая все твердые растворы идеальными, имеем

$$\frac{1}{K_{(dd)}} = X_{Mg}^{Act} P_{CO_2}^{2/5} P_{H_2O}^{2/15} \quad (11.22)$$

и

$$\frac{1}{K_{(ee)}} = \frac{(1 - X_{Mg}^{Act})\, P_{CO_2}^{2/5}}{P_{H_2O}^{1/5}}, \quad (11.23)$$

где P — парциальное давление. Следовательно,

$$P_{H_2O} = \left(\frac{K_{(ee)}}{K_{(dd)}}\right)^3 \left(\frac{1 - X_{Mg}^{Act}}{X_{Mg}^{Act}}\right)^3 \quad (11.24)$$

и

$$P_{CO_2} = \frac{K_{(dd)}^{-3/2} K_{(ee)}^{-1}}{(1 - X_{Mg}^{Act})\,(X_{Mg}^{Act})^{3/2}}. \quad (11.25)$$

Между железистостью актинолита и давлением воды существует положительная корреляционная связь. Железистые актинолиты этой ассоциации по сравнению с магнезиальными требуют сравнительно высоких газовых давлений в значительном диапазоне составов. Давление CO_2 практически не влияет на стабильность актинолита в том смысле, что этот минерал может быть устойчив и в отсутствие CO_2. Мюллер [546] обнаружил, что в ассоциациях, содержащих помимо других минералов доломит, как упоминалось выше, актинолиты имеют одинаковый состав. Согласно правилу фаз, такая система моновариантна. Тогда составы всех минералов, так же как и парциальные давления всех газов, для каждой температуры определенные.

Батлер [99] исследовал изменения градиентов флюидных компонентов в породах того же региона, который изучался Мюллером и Кранком.

Железистая формация с парагенезисом

биотит + амфибол ± магнетит ± гематит + плагиоклаз + кварц + акцессорные минералы

была описана Аннерстеном [21] в северной Швеции. Он обнаружил такое же влияние летучести кислорода на величину отношения Fe/Mg в силикатных минералах, какое было описано Мюллером и Батлером. Дополнительной интересной закономерностью, относящейся к этим минералам, является понижение содержания Ti в силикатах с увеличением давления кислорода.

Породы высокого давления и спорного генезиса

В этой и предыдущих главах мы ограничивались рассмотрением пород, образовавшихся при региональном или контактовом метаморфизме при давлениях в общем ниже 10 кбар. Существуют и другие породы, лишь изредка встречающиеся на поверхности, которые могут быть сформированы в широком диапазоне температур и давлений. Мы обсудим некоторые из этих пород — глаукофановые сланцы, гранатовые пироксениты, различные типы эклогитов, гроспидиты и другие включения основного характера, встречающиеся в породах высокого давления, таких, как кимберлиты. Вот примеры возможных минеральных ассоциаций в таких породах:

Глаукофановые сланцы: кварц, мусковит, глаукофан, лавсонит, стильпномелан или кварц, омфацит, глаукофан, гранат, эпидот, арагонит.

Гранатовые пироксениты: гранат, клинопироксен, амфибол, окислы железа.

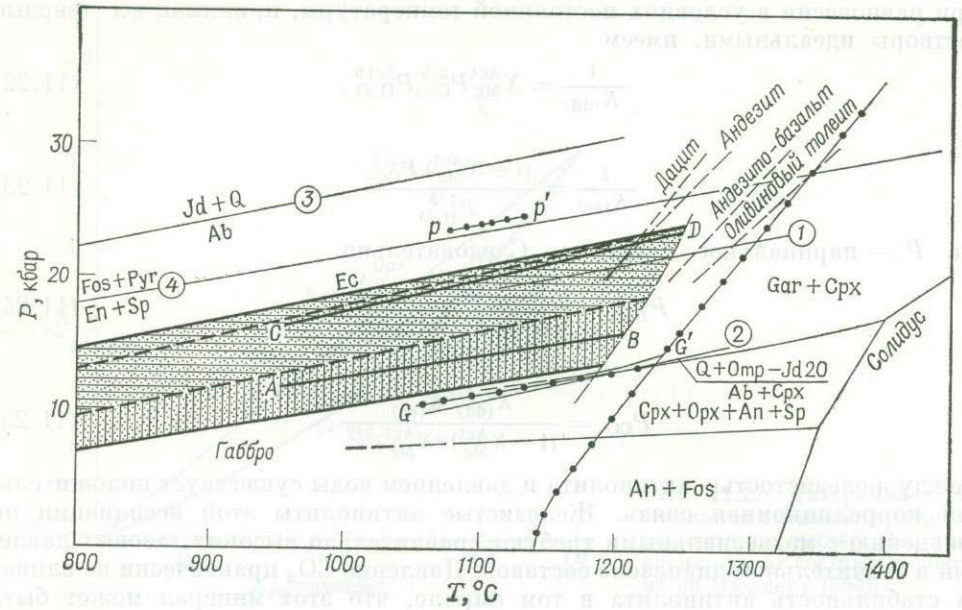


РИС. 11.28. Некоторые границы фаций высокого давления.

Переход эклогит—габбро показан заштрихованной зоной по Д. Грину и Рингвуду [271]. Эта зона оконтурена с учетом экспериментальных данных Ито и Кеннеди [373]. Горизонтально и вертикально заштрихованные участки зоны, согласно Д. Грину и Рингвуду [269], представляют гранулитовую фацию высокого и среднего давления. Линии *BD*, *AB* и *CD* — соответственно сухой солидус, появление граната и исчезновение плагиоклаза в кварц-толеитовом составе [269]. Другие кривые солидусов для составов толеита, андезита и дацита приведены по Т. Грину и Рингвуду [278]. Тонкими сплошными линиями показаны фазовые соотношения смеси форстерит — анортит в пропорции 1 : 1, определенные Кусиро и Йодером [444]. Линии с черными кружками отражают фазовые соотношения в субсолидусной области высокоглиноземистых базальтов по данным Т. Грина [273]. *GG'* — первое появление граната; *pp'* — исчезновение плагиоклаза. Кривые (1), (2) и (3) равновесий альбит $\rightleftharpoons$ жадеит + кварц в зависимости от содержания диопсида заимствованы у Кусиро [442]. Кривая (4) равновесия 4 энстатит + шпинель $\rightleftharpoons$ форстерит + пироп приведена по Мак-Грегору [488]. *Ec* — эклогит.

Эклогиты: омфацит, альмандин-пироп-гроссуляровый гранат. *Гроспидиты*: гранат, клинопироксен, кианит (ксенолиты в кимберлитах).

Равновесные соотношения в системах, содержащих такие минералы, как лавсонит, уже обсуждались в гл. 9 и 10. Минерал глаукофан стабилен в водных условиях ($P_{H_2O} = P_{общ}$) вплоть до 850° С [182]. Судя по работам Эрнста [184], он, по-видимому, устойчив до давлений около 30 кбар. Последние экспериментальные работы направлены в основном на изучение перекристаллизации природных ассоциаций при высоких температурах и давлениях. Результаты некоторых из этих экспериментов изображены на рис. 11.28 и обсуждаются ниже.

Габбро-эклогитовый переход. Изучение габбро-эклогитового перехода было начато Кусиро и Йодером [444]. Эти исследования были продолжены Рингвудом и Д. Грином [668] и Д. Грином и Рингвудом [269, 271]. Последние авторы сравнили результаты Ито и Кеннеди [373] со своими собственными. Рис. 11.28 показывает, что переход минеральной ассоциации габбро (плагиоклаз + пироксен ± оливин ± шпинель) в эклогитовую (гранат + пироксен ± кварц) происходит путем образования промежуточной зоны гранулитовой ассоциации, представленной сосуществующими гранатом и плагиоклазом. Ширина *PT*-области гранулитовой фации зависит от валового химического состава. В общем, чем более глиноземиста ассоциация, тем шире диапазон давлений, в котором сосуществуют гранат и плагиоклаз.

На рис. 11.28 нижняя по давлению граница гранат-плагиоклазовой зоны (заштрихованная полоса) отмечает появление граната, а верхняя — исчезновение плагиоклаза. Горизонтально и вертикально заштрихованные участки этой зоны отвечают подразделению гранулитовой фации на зоны высокого и среднего давления, выделенные Т. Грином и Рингвудом [277]. На рис. 11.28 показаны также кривые солидусов пород различного состава, определенные Т. Грином и Рингвудом [278] и Т. Грином [273]. Заметно, что с изменением состава от дацита до оливинового толеита наклоны и положения кривых солидуса закономерно меняются. Для сравнения с природными породами на этой диаграмме показаны также аналогичные кривые упрощенных по составу систем (форстерит : анортит = 1 : 1), определенные Кусиро и Йодером [444]. Следует отметить, что при отсутствии твердых растворов в плагиоклазе поле сосуществующих граната и плагиоклаза исчезает, а ассоциация гранат — пироксен в безнатровой системе образуется при значительно более низком давлении. Аналогичным образом кривая солидуса проходит почти на 200° С выше, чем для природных составов. В экспериментальной системе возможны следующие реакции:

$$\underset{\text{плагиоклаз}}{\{NaAlSi_3O_8\}} = \underset{\text{клинопироксен}}{\{NaAlSi_2O_6\}} + \underset{\text{кварц}}{SiO_2} \qquad \Delta V_1 < 0, \tag{11.ff}$$

$$\underset{\text{плагиоклаз}}{\{CaAl_2Si_2O_8\}} = \underset{\text{клинопироксен}}{\{CaAl_2SiO_6\}} + \underset{\text{кварц}}{SiO_2} \qquad \Delta V_3 < 0, \tag{11.gg}$$

где фигурные скобки обозначают компонент твердого раствора. Условиями равновесия реакций (11.ff) и (11.gg) являются:

$$K_{(ff)} \exp \frac{(-P\Delta V_{(ff)})}{RT} = \frac{X_{Jd}^{Cpx} \gamma_{Jd}^{Cpx}}{X_{Ab} \gamma_{Ab}}, \tag{11.26}$$

$$K_{(gg)} \exp \frac{(-P\Delta V_{(gg)})}{RT} = \frac{X_{Ts}^{Cpx} \gamma_{Ts}^{Cpx}}{(1 - X_{Ab}^{Plag}) \gamma_{An}^{Plag}}, \tag{11.27}$$

где T обозначает кальциевую молекулу Чермака. На рис. 11.28 показаны результаты трех экспериментов Кусиро [442]. Обращает на себя внимание, что с увеличением концентрации жадеита равновесие

$$\text{альбит} \rightleftharpoons \text{жадеит} + \text{кварц}$$

смещается в сторону более высоких давлений. Другие реакции, возможные в экспериментах Д. Грина и Рингвуда [269] и Т. Грина [273], можно записать в виде

$$\underset{\text{оливин}}{2\,(Mg, Fe)_2\,SiO_4} + \underset{\text{плагиоклз}}{\{2CaAl_2Si_2O_8\}} = \underset{\text{клинопироксен}}{= Ca\,(Mg, Fe)\,Si_2O_6} CaAl_2SiO_6 + \underset{\text{ортопироксен}}{\{2\,(Mg, Fe)\,SiO_3\,(Mg, Fe)\,Al_2SiO_6\}}$$
$$(\Delta V \approx -37 \text{ см}^3). \tag{11.hh}$$

$$\underset{\text{Al-ортопироксен}}{\{4\,(Mg, Fe)\,SiO_3\}} + \underset{\text{плагиоклаз}}{\{CaAl_2Si_2O_8\}} =$$
$$= \underset{\text{гранат}}{\{(Mg, Fe)_3\,Al_2Si_3O_{12}\}} + \underset{\text{Al-клинопироксен}}{\{Ca\,(Mg, Fe)\,Si_2O_6\}} + \underset{\text{кварц}}{SiO_2}, \tag{11.ii}$$

где фигурные скобки обозначают компонент твердого раствора. Надо заметить, что ортопироксен и клинопироксен являются компонентами глиноземистых пироксенов

$$n\,(Mg,\ Fe)SiO_3 \cdot MgAl_2SiO_6$$

и

$$n\,[Ca(Mg,\ Fe)Si_2O_6 \cdot CaAl_2SiO_6]$$

соответственно. Компоненты $MgAl_2SiO_6$ и $CaAl_2SiO_6$ являются магнезиальной и кальциевой молекулами Чермака. Al^{3+} в пироксенах находится частично в тетраэдрической координации, а частично — в октаэдрической. Условия равновесия реакции (11.ii):

$$K_{ii} \exp\left(\frac{-P\Delta V_{ii}}{RT}\right) = \frac{(a^{Gar}_{Mg,\,Fe})^3\, a^{Cpx}_{Mg,\,Fe} a_{SiO_2}}{(a^{Opx}_{Mg,\,Fe})^4\, a^{plag}_{An}}. \qquad (11.28)$$

Очевидно, что эти соотношения сложны, поскольку мы имеем дело с тремя тройными (Mg, Fe, Ca-гранат; Al,Mg,Fe-ортопироксен; Al,Mg,Fe-клинопироксен) и одним бинарным (Na,Ca-плагиоклаз) твердыми растворами. Однако вблизи нижней по давлению границы, где пироксены могут представлять собой бинарные растворы с фиксированным отношением Mg/Fe, в породах, богатых анортитом, при прочих равных условиях гранат образуется при более низких давлениях. Реакция между альбитовым компонентом и диопсидом (11.ff), превращающая пироксен в омфацит, вносит дальнейшее усложнение. Хотя из работы Кусиро [442] следует, что реакция диопсид + анортит, в результате которой образуется пироксен с 20 мол. % Ca-молекулы Чермака, происходит при более низком давлении, чем образование омфацита с 20 мол. % жадеита в PT-области переходной гранулитовой зоны, обе эти реакции будут конкурировать. При отсутствии необходимых данных о составе и соотношениях активность — состав в минералах трудно дать количественную оценку переходов между пироксеновым и гранатовым гранулитами и между гранатовыми гранулитами и эклогитами.

В последнее время Мак-Грегор [488] экспериментально исследовал растворимость Al_2O_3 в твердом растворе ортопироксена. Им были использованы реакции:

$$Mg_3Al_2Si_3O_{12} + (1 - X)\, Mg_2SiO_4 = (4 - X)\, MgSiO_3 X Al_2O_3 + (1 - X)\, MgAl_2O_4, \qquad (11.jj)$$

$$X MgAl_2O_4 + (1 + X)\, MgSiO_3 = MgSiO_3 X Al_2O_3 + X Mg_2SiO_4, \qquad (11.kk)$$

$$X Mg_3Al_2Si_3O_{12} + 3(1 - X)\, MgSiO_3 = 3 MgSiO_3 X Al_2O_3. \qquad (11.ll)$$

Заметьте, что состав n (Mg, Fe) $SiO_3 \cdot MgAl_2SiO_6$ можно записать также в виде $(n + 1)\, MgSiO_3 \cdot Al_2O_3$, как это сделано в реакциях (11.jj) — (11.ll). На рис. 11.29 показаны кривая равновесия реакции (11.jj) и данные по содержанию Al_2O_3 в энстатите, находящемся в равновесии с пиропом или шпинелью. Чтобы использовать эту диаграмму для оценки давления и температуры природных ассоциаций, необходимо знать влияние других компонентов, а также иметь независимую оценку либо температуры, либо давления. Из работы Бойда [65] вытекает, что при 30 кбар и 1200° С содержание Al_2O_3 в энстатите, равновесном с гранатом, колеблется от 5,9 вес. % в недосыщенных кальцием ассоциациях до 4 вес. % в насыщенных кальцием ассоциациях. Важно, однако, отметить, что диаграмма (рис. 11.29) применима ко всем тем ассоциациям, которые содержат все минералы, участвующие в равновесиях реакций (11.jj) и (11.ll), а присутствие дополнительных фаз, таких, как Ca-пироксен, будет существенно влиять на содержание Al_2O_3 в энстатите только в том случае, если химический потенциал Al_2O_3 в энстатите в результате этого присутствия меняется. Такое изменение может, например, отражаться на составе ортопироксена в виде повышенного содержания Ca. Было бы полезно исследовать распределение Al_2O_3 между сосуществующими пироксенами в зависимости от P, T и состава.

Породы, образовавшиеся, по-видимому, при высоких давлениях и низких температурах. Породы так называемой фации глаукофановых, или голубых,

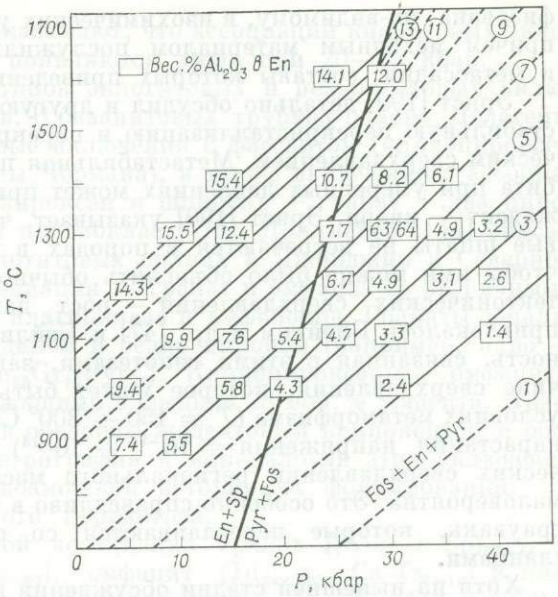


РИС. 11.29. Содержание Al_2O_3 в энстатите, равновесном с форстеритом и пиропом или шпинелью, по Мак-Грегору [488] (с разрешения «American Mineralogist»).

Жирная сплошная линия показывает границу реакции (11.jj); тонкими сплошными линиями проведены изоплеты содержания Al_2O_3 в энстатите (цифры в кружках) в диапазоне от 1 до 15 вес.%.

сланцев развиты в мобильных, слабометаморфизованных участках позднеили послепалеозойских эвгеосинклиналей. Они распространены главным образом вдоль побережий Тихого океана, в Карибском и Альпийско-Гималайском регионах. Эрнстом [190] была сделана сводка по геологическому положению и минералогической эволюции голубых сланцев. В этой работе можно найти упоминание большинства проявлений этих пород. Минеральный состав их включает глаукофан, лавсонит, арагонит, жадеитовый пироксен, а также некоторые другие минералы, характерные для зеленосланцевой фации, как, например, хлорит, актинолит, альбит, стильпномелан, мусковит, пумпеллиит и эпидот. Глаукофан устойчив в широком диапазоне физических условий, а лавсонит, арагонит и жадеит стабильны только при давлениях от умеренных до высоких. Минералогические особенности пород этой фации объясняются по-разному. Одни исследователи разделяют представление о том, что эти фазовые ассоциации отражают низкотемпературный метасоматоз, сопровождающий внедрение и серпентинизацию альпинотипных перидотитов, обычных для большинства областей развития глаукофановых сланцев, или же представляют продукты метастабильной перекристаллизации этих перидотитов. Другие полагают, что они образуются в результате равновесной перекристаллизации осадочных и базальтовых пород при высоком давлении (либо высоком литостатическом давлении, либо тектоническом сверхдавлении).

Продукты метасоматоза наблюдаемых ассоциаций были рассмотрены Братерсом [75], Блоксэмом [50], Гризенсом [288] и другими. Глаукофан-лавсонитовые сланцы обычно (но не обязательно) залегают в тесной ассоциации с телами серпентинитов. По гипотезе Эссена [197], глубоко погруженные осадочные породы при 200—300° С и давлении 10 кбар интрудировались ультраосновными породами, которые затем серпентинизировались, что вызывало местные деформации и возникновение флюидов, обогащенных Na_2O, CaO и Al_2O_3. Эти флюиды образовали жильные ассоциации (диопсид, жадеит, лавсонит и т. д.), обычно развитые в глаукофановых сланцах и метаграувакках вблизи контактов с серпентинитами. Тогда как образование контактовой фации связано с метасоматическим привносом вещества, основная часть глаукофановых сланцев Францисканского региона была метамор-

физована, по-видимому, в изохимических условиях [179, 184—186, 190, 130], причем исходным материалом послужили более древние метавулканиты и метаосадки, составы которых приведены в табл. 4.4.

Эрнст [190] детально обсудил и другую гипотезу, предполагающую метастабильную перекристаллизацию и перекристаллизацию в связи с тектоническим сверхдавлением. Метастабильная перекристаллизация высокого альбита при умеренных давлениях может привести к образованию ассоциации жадеит + кварц. Эрнст [190] указывает, что такие разупорядоченные полевые шпаты не встречаются в породах в настолько больших количествах, чтобы ими можно было объяснить обычное присутствие жадеита. Влияние тектонических сверхдавлений — рост давления флюида при стрессе — привлекалось Блейком и др. [47] и Бейли и Блейком [28]. Основная трудность, связанная с этими гипотезами, заключается, по-видимому, в величине сверхдавления, которое может быть развито. При соответствующих условиях метаморфизма ($T = 150 \div 300°$ С; $P_{\text{флюида}} = 2 \div 4$ кбар; скорость нарастания напряжения $= 10^{-13} \div 10^{-14}$) возможность развития тектонических сверхдавлений регионального масштаба, превышающих ~1 кбар, маловероятна. Это особенно справедливо в отношении францисканских метаграувакк, которые переслаиваются со слабыми некомпетентными метасланцами.

Хотя на нынешней стадии обсуждения ни одну из гипотез нельзя отбросить [289], все же гипотеза равновесной перекристаллизации метавулканитов и метаосадков при 200—400° С и 5—10 кбар представляется наиболее вероятным способом образования пород фации голубых сланцев. Мы уже обсуждали несколько относящихся к этому вопросу экспериментальных исследований — по лавсониту [529, 138, 470, 481], кальциту — арагониту [379, 120, 53, 582] и альбиту — жадеиту [584, 53].

Породы высоких давлений и температур. При высоких давлениях и температурах, в совершенно сухих условиях или при очень низком P_{H_2O} могут образовываться гранатовые пироксениты и некоторые эклогиты.

Гранатовые пироксениты. Эти породы можно отличить от эклогитов по составу клинопироксенов. Эклогиты содержат омфацит (с высокой концентрацией жадеитового компонента и молекулы Чермака) и лишены плагиоклаза. Гранатовые пироксениты содержат клинопироксен типа диопсида — геденбергита, в котором возможна высокая концентрация Al_2O_3. Они не обязательно лишены плагиоклаза и могут формироваться в условиях гранулитовой фации или при более высоких давлениях и температурах. Форбс и Суэйнбенк [225] описали массив гранатовых пироксенитов из плутона Ред-Маунтин на Аляске, где гранаты обогащены гроссуляром (24—28 мол.%), а клинопироксены — глиноземом (7—8,29 мол.%). Воспользовавшись экспериментальными данными, приведенными на рис. 11.29, можно установить, что эти породы перекристаллизовались при температурах 1100—1200° С и давлениях 15—20 кбар.

Гроспидиты и другие включения в изверженных породах. Гроспидит — название породы, встреченной в виде ксенолитов в кимберлитовой трубке Загадочная и других трубках Якутии [736] и состоящей из ассоциации гранат + пироксен ± корунд ± кианит. Гранаты кианитовых эклогитов и гроспидитов по содержанию гроссуляра варьируют от ~80% ($Pyr_{12}Alm_{8,0}Gr_{80}$) до 30% ($Pyr_{34}Alm_{36}Gr_{30}$) и представляют прекрасные примеры ряда твердых растворов между гроссуляром и пиропом/альмандином. Пироксены богаты жадеитом и аналогичны омфацитам других эклогитов. Включения этих пород в алмазоносном кимберлите, представляющем собой ультраосновную породу с оливином, пироксеном, амфиболом и слюдами, указывают на их формирование в условиях высоких давлений. Результаты

экспериментов Т. Грина [273] показывают, что ассоциации кианитовых эклогитов при температуре 1100° С появляются лишь при 20—25 кбар.

Описано несколько других типов эклогитовых и неэклогитовых включений из базальтов и перидотитов. В базанитовых трубках района Делегейт, Австралия, встречены эклогитовые включения с фассаитом (клинопироксен с высоким содержанием молекулы Чермака), а также включения с ассоциациями гранат + плагиоклаз + пироксен и шпинель + гранат + два пироксена + оливин или скаполит и плагиоклаз [479]. Доллмейер [144] описал эклогитовые включения в перидотитовых силлах в Джорджии и Северной Каролине. Эта минеральная ассоциация — гранат и омфацит со вторичными симплектитами клинопироксена, плагиоклаза и амфиболов. Гранаты зональны: ядро обычно богато альмандином и бедно пиропом (например, ядро — $Alm_{64}Gr_{19}Pyr_{16}$, оболочка — $Alm_{55}Gr_{17}Pyr_{27}$). Клинопироксены — омфациты с внутренними участками, содержащими в среднем 28 мол. % жадеита. Краевые части зерен этих пироксенов обеднены жадеитовым компонентом и обогащены молекулой Чермака. Петрография и минералогия этих включений свидетельствуют о следующей возможной истории их формирования:

1. Образование магматического перидотита.
2. Образование субсолидусной ассоциации гранат $[(Alm + Sp)_{53-65} \times \times (Pyr)_{13-26}(Gr + Andr)_{19-27}]$, омфацит ($Jd_{24-30}$, $Ca\text{-}Ts_{4-10}$) и плагиоклаз (An_{9-15}) с параметрами, оцененными в 15—20 кбар и 1000—1200° С.
3. Внедрение перидотитовой серии в кору, сопровождаемое межкристаллическими реакциями, зафиксированными в виде зональности в гранате и омфаците и свидетельствующими о частичном приспособлении к более низким давлениям.
4. Вскоре после внедрения среднепалеозойский метаморфизм вызвал ретроградное разложение первичного омфацита и образование вторичного симплектита, состоящего из клинопироксена (Jd_{4-9}, $Ca\text{-}Ts_{7-12}$), плагиоклаза (An_{28-39}) и амфибола.

Эклогиты — породы, кристаллизующиеся в различных физических условиях. Можно избежать множества недоразумений, если определить эклогиты как породы, сложенные гранатом (гроссуляр — пироп — альмандин) и омфацитом (твердый раствор жадеита, диопсида — геденбергита, акмита и Са-компонента Чермака). При таком определении проблема образования эклогита сводится к проблеме устойчивости гранат-омфацитовой ассоциации. Области устойчивости этих минералов совершенно не определены. Это трудная задача, потому что оба минерала представляют собой многокомпонентные твердые растворы, и хотя по многим конечным членам данные имеются, о твердых растворах известно немногое. Во всяком случае, эти минералы устойчивы в широком интервале температур и давлений, следовательно, эклогиты также могут формироваться в разнообразных физических условиях.

На рис. 11.30 показаны область базальт-эклогитового перехода по данным Д. Грина и Рингвуда [269] и некоторые другие экспериментальные равновесия. Следует отметить, что в сухих системах эксперименты дают результаты только при высоких температурах. Так, экспериментальное подтверждение образования эклогитов получено для области *PT*-поля, обозначенной *Z*. Такие эклогиты обычно встречаются в виде включений в базальтах и ультраосновных породах. Любые выводы относительно других областей физических условий, например области *Y*, приходится делать экстраполяцией экспериментальных данных. Что касается доверительного интервала экстраполяции, то здесь мнения расходятся, и предлагаются даже такие низкие температуры и давления, как 200° С и 7 кбар.

При метаморфизме в водных условиях альмандиновые гранаты появ-

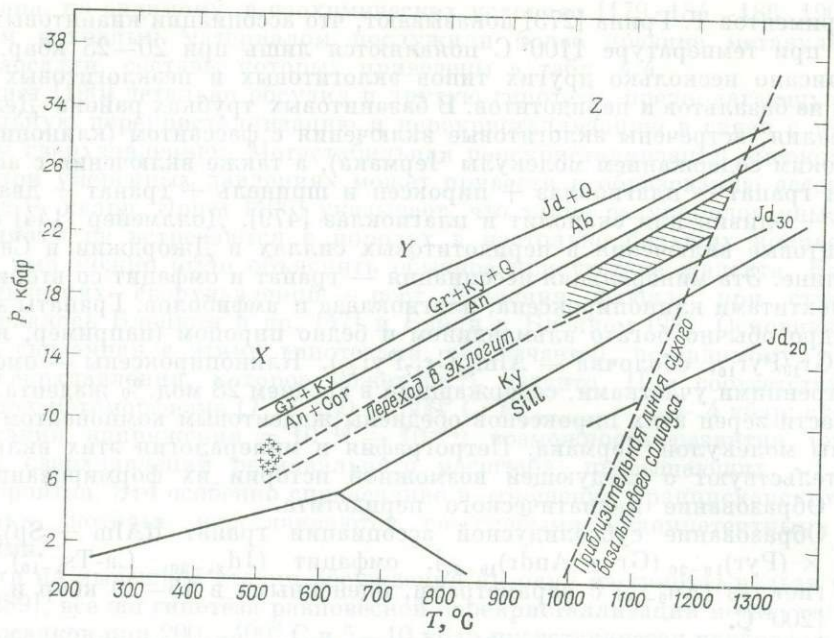


РИС. 11.30. Температуры и давления образования различных эклогитов и переходных фаций.

Пояснения см. в тексте. Ec — эклогит.

ляются в ассоциациях амфиболитовой фации. Данные Хсю [362] указывают на температуру около 550° С при низких давлениях и f_{O_2}, определяемой кварц-фаялит-магнетитовым буфером. В сухих системах водные фазы должны разлагаться, вероятно, при более низких температурах. Однако, если учесть, что гранат эклогитов содержит значительные количества гроссуляра (13,2—34,2 мол.% в эклогитах из глаукофановых сланцев [131]) и пиропа (6—13 мол.%), не следует ожидать стабильной перекристаллизации граната при температурах существенно ниже 400° С. Сомнительно, чтобы гроссуляр-пироп-альмандиновый гранат представлял собой идеальный раствор, и образование термодинамически стабильного граната, содержащего 35 мол.% гроссуляра и 13 мол.% пиропа, при 200° С весьма маловероятно. Даже при 300 и 400° С перекристаллизация пород в сухих условиях может обнаруживать признаки частичного неравновесия. Возможно, что в таких эклогитах благодаря отсутствию достаточно интенсивной диффузии должны наблюдаться колебания состава минералов от зерна к зерну.

Область *Y* на рис. 11.30 представляет эклогиты, которые могут формироваться в некоторых участках высокого давления гранулитовой и амфиболитовой фаций. Эксперименты Эссена и др. [198] показывают, что при условии $P_{H_2O} = P_{общ}$ амфибол при 700° С сохраняет устойчивость до давления 21 ± 3 кбар. Это значит, что в амфиболитовой фации эклогит может образоваться только в сухих или почти сухих условиях. Это должно также относиться к тем эклогитам, которые встречаются в зонах развития пород фации голубых сланцев, как, например, в Калифорнии, в физических условиях, соответствующих области *X* на диаграмме. Во многих из таких мест эклогиты не строго биминеральны (гранат + омфацит), а содержат также некоторые водные минералы, такие, как амфибол, цоизит и иногда слюды. О присутствии силлиманита сообщений не было, но кианит иногда встречается в этих ассоциациях. Таким образом, наблюдения над природными объектами свидетельствуют об устойчивости ассоциации гранат + омфацит

в условиях амфиболитовой фации с нижним по давлению пределом, определяемым переходом кианит — силлиманит. Образование эклогита вместо амфиболита или формирование смешанной ассоциации граната, омфацита и водного минерала должно зависеть от некоторых критических параметров состава, особенно от летучести воды.

Особенно интересный пример эклогитовой ассоциации с водными минералами описан Морганом [540] в образцах из Пуэрто—Кабелло, Венесуэла. Породы базальтового состава были преобразованы в омфацит-гранатовые эклогиты, «эклогит-амфиболиты» с ассоциацией гранат — клинопироксен — цоизит — субкальциевые амфиболы и некоторые другие амфиболиты. Вмещающие породы представлены метаморфическими минеральными ассоциациями, соответствующими средней части амфиболитовой фации (участок, отмеченный крестиками на рис. 11.30; $T = 525 \pm 50°$ С, $P = 7$ кбар). Эти базальтовые породы были только частично проницаемы для флюидов, в результате чего образовалась последовательность пород, отражающая понижение химического потенциала H_2O:

цоизит-хлоритовый амфиболит → гранатовый амфиболит →
→ эклогитовый амфиболит → эклогит.

Здесь нужно отметить, что выводы относительно метаморфизма эклогитов in situ должны быть основаны на структурном соответствии толщ пород и на петрографических и химических признаках равновесия между безводными и водными фазами наблюдающихся ассоциаций. Если доказательств недостаточно, не следует отвергать альтернативный механизм, а именно образование эклогита при более высоких давлениях и температурах в мантии с последующим его перемещением в кору [597, 448, 106]. Обычно, однако, тектонические признаки перемещения гораздо менее ясны, чем петрологические критерии фазового равновесия, в особенности потому, что деформационные свойства сухих основных пород, окруженных влажными метаосадками, мало известны.

Многие эклогитовые тела западной Норвегии залегают среди полей мигматитов. Это обстоятельство побудило Брини и др. [81] рассмотреть связь между частичным плавлением ко́ровых пород и образованием эклогитов. Породы древнего фундамента, вовлеченные в повторное частичное плавление, могли потерять бо́льшую часть своей воды, обеспечив условие $P_{H_2O} < P_S$. Если такой фундамент был прорван основными дайками, то создавшиеся условия могли быть неблагоприятными для образования амфиболитов, но способствовали формированию эклогитов при высоком давлении. При чередовании слоев базальтового и гранитного состава и в определенных условиях давления плавление гранитного материала будет происходить при более низкой температуре, и при $P_{H_2O} < P_{общ}$ амфиболит может разлагаться до начала плавления материала основного состава. Кислый материал, таким образом, обогащается водой, а в основном создаются условия, благоприятные для кристаллизации эклогитовых ассоциаций. Эклогитовые линзы западной Норвегии тесно ассоциируются с пегматитами. Такие эклогиты содержат также пойкилобластовую роговую обманку, форма кристаллов которой свидетельствует о замещении ею граната и пироксена. По-видимому, это замещение происходило в пегматитовую стадию.

Итак, мы располагаем данными о том, что эклогиты кристаллизуются в различных физических условиях. Выводы относительно происхождения конкретного тела эклогита не должны, однако, базироваться на характере вмещающих пород, пока не будут получены надежные данные химического и физического соответствия фазовых ассоциаций эклогитов вмещающим породам.

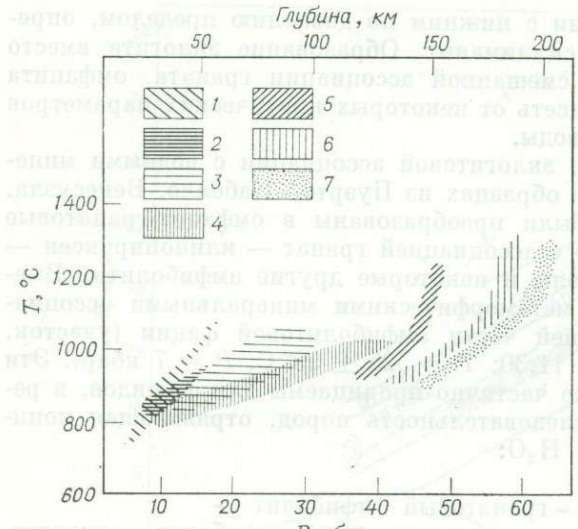


РИС. 11.31. Сводка PT-диаграмм комплексов ультраосновных пород из различных тектонических обстановок [489] (с разрешения «Science»).

1 — высокотемпературный перидотит; *2* — ксенолиты из Сан-Кинтин; *3* — ксенолиты с Гавайских островов; *4* — низкотемпературные альпийские перидотиты; *5* — ксенолиты кимберлитов из Юго-Западной Африки; *6* — ксенолиты кимберлитов из Лесото; *7* — ксенолиты кимберлитов из Кимберли.

Ультраосновные породы при высоких давлениях. В последнее время был достигнут значительный прогресс в определении давлений и температур пород верхней мантии [66, 489]. Оценка температуры основана на данных энстатитового сольвуса, а давления — на данных Мак-Грегора [498] по концентрации Al_2O_3 в ортопироксенах. Хотя по соотношениям активность — состав для пироксенов нет достаточных сведений, оценки PT-условий можно считать сравнительно точными. Мак-Грегор и Басу [489] обобщили данные о температурах и давлениях по нескольким группам ультраосновных пород и ксенолитов (рис. 11.31). Интересно отметить, что набор образцов из одного объекта обнаруживает линейный разброс параметров, который можно интерпретировать как геотермический градиент, существовавший в то время, когда ксенолиты были захвачены интрудирующей магмой. Другой интересной особенностью этой диаграммы является резкий излом линий, интерпретируемых как геотермические градиенты, которые для районов Лоуренсия, Лесото и Кимберли наблюдаются последовательно на все больших глубинах. Мак-Грегор [488] и Бойд [66] считают, что эти изломы совпадают с границей литосфера — астеносфера.

12. СВОЙСТВА, ПРОИСХОЖДЕНИЕ И ОБСТАНОВКА РАЗВИТИЯ МАГМ

Структуры силикатных расплавов

Магмы — это естественные расплавы, которые обычно представляют собой сложные растворы окислов или силикатов. Изредка, однако, могут также встречаться магмы, состоящие из сульфидов или металлов. Сложное физико-химическое поведение этих расплавов обусловливается взаимодействием растворенных компонентов в пределах широкого интервала температур и давлений. Сложный состав магм отчасти характеризуется химическими анализами горных пород, приведенными, например, в табл. 4.1 и других местах. В этих анализах часто содержится 10 или даже более главных компонентов. Однако поведение расплавов в значительной мере обусловлено такими составными частями, которые в химических анализах пород либо присутствуют не систематически, либо появляются в ничтожных количествах. К числу таких веществ относятся прежде всего вода и другие летучие — HCl, HF и т. д., большая часть которых утрачивается магмой до отвердевания. Кроме того, роль компонентов определяется их мольными концентрациями, а не содержаниями в весовых процентах, в связи с чем такие легкие вещества, как H_2O и HF, могут соответственно оказывать более значительный эффект [87].

Поучительно рассмотреть расплавы в рамках структурной и атомной моделей, поскольку такой подход не только дает некоторые качественные оценки, но и предоставляет основу для более строгого количественного рассмотрения таких важных характеристик, как растворимость летучих компонентов и вязкость. Имеются веские доказательства, что силикатные расплавы, подобно кристаллам, из которых они образовались, состоят из структурных единиц SiO_4^{4-} тетраэдрических групп и ассоциирующихся с ними более крупных катионов, прежде всего Ca^{2+} и Na^+ [779]. Так же, как и в кристаллической структуре, группы SiO_4^{4-} расплавов в различной мере связаны, или полимеризованы, в цепочки, кольца, слои и трехмерные каркасы в соответствии с составом и физической обстановкой. По существу, расплавы необходимо рассматривать просто как сильно неупорядоченные эквиваленты кристаллических твердых веществ. Это особенно хорошо показано в работе Риблинга [662], который получил серию изотерм вязкости для расплавов с постоянным содержанием SiO_2 в системе Na_2O — Al_2O_3 — SiO_2. Заметный максимум вязкости наблюдался при величине отношения Al/Na, равной единице. У относительно обогащенных алюминием расплавов вязкость уменьшалась. Вероятно, при Al/Na = 1 структура расплава была близкой к альбитовой, а при избытках Al или Na связи деполимеризовались в другие структурные единицы. Последнее, видимо, приводило и к соответствующим изменениям энергии активации вязкого течения расплавов, достигающей максимума при Al/Na = 1 и уменьшающейся при иных соотношениях этих компонентов. Развивая эту идею до логического завершения, можно говорить об ортосиликатных, или оливиноподобных, расплавах, состоящих

из единиц Mg^{2+}, Fe^{2+} и SiO_4^{4-}, метасиликатных, или пироксеноподобных, расплавах, состоящих из Mg^{2+}, Fe^{2+} и цепочек или колец Si_nO_{3n}, и полевошпатовых расплавах, в которых ионы Ca^{2+}, Na^+ и K^+ связаны с совершенно непрерывным, но разупорядоченным каркасом $(Si, Al)O_2$. Расплавы, попадающие в промежутки между этими уникальными стехиометрическими составами, предположительно должны представлять смеси полимерных единиц. Нарисованная картина, видимо, слишком проста по сравнению с реальным положением вещей, и элементарные рассуждения с энергетических позиций показывают, что даже в рамках одного стехиометрического типа кремнезем и глинозем должны распределяться по обособленным группам. Возможно, например, что энергия системы с метасиликатной стехиометрией обусловит в ней следующие соотношения:

$$MgSiO_3 \rightleftharpoons Mg^{2+} + (SiO_3)^{2-}, \qquad (12.a)$$
$$2MgSiO_3 \rightleftharpoons 2Mg^{2+} + (SiO_4)^{4-} + SiO_2.$$

При этом в определенной мере проявятся обе схемы диссоциации. Следует, конечно, ожидать, что обособлению наипростейших единиц должны благоприятствовать более высокие температуры, даже если образование таких единиц сопровождается усилением ионизации. Однако, несмотря на известную хаотичность, обусловленную диссоциацией такого типа в расплаве должна сохраниться значительная упорядоченность и на коротких расстояниях еще будут удерживаться родственные ассоциации и связи.

Хесс [336] рассчитал степень случайной полимеризации единиц SiO_4, использовав статистические методы Флори [221]. Из этих расчетов выведена функциональная зависимость распределения разновидностей силикатов в расплаве от степени полимеризации. Используя модель ионных жидкостей Темкина, степень полимеризации можно скоррелировать с составом бинарных силикатных расплавов. Вычисленные на основе таких моделей кривые активности составов в системах $PbO - SiO_2$, $Na_2O - SiO_2$ и некоторых других находятся в хорошем соответствии с экспериментальными данными. Распределение разновидностей силикатов в расплаве функционально зависит от температуры и содержания SiO_2. Число мономеров SiO_2 при данной температуре уменьшается по мере увеличения содержания SiO_2 параллельно с полимеризацией в серии оливин — пироксен — амфиболы — слюды — полевые шпаты — кварц.

Эта структурная модель должна несколько видоизмениться при введении летучих компонентов. Некоторые из них, например вода, как можно ожидать, будут энергетически взаимодействовать как с относительно крупными катионами, так и с цепочками или каркасом Si — O и Al — O. Взаимодействие последнего типа особенно важно, поскольку оно ведет к разрывам мостиковых кислородных связей. Эта проблема детально исследована Вассербургом [819] в важной работе, посвященной растворимости воды в полевошпатовых расплавах. По его данным, вода в таких расплавах может присутствовать в следующих формах:

1. В виде молекул H_2O, сегрегированных в каналах или гидратирующих крупные катионы.
2. В виде групп OH, замещающих мостиковые атомы кислорода.
3. В виде групп OH, замещающих немостиковые или необобщенные атомы кислорода, или групп OH в комбинации с крупными катионами.

При соотношениях типа 2 расщепление цепочек Si — O или каркасных структур можно охарактеризовать схемой

$$\left[-\overset{|}{\underset{|}{Si}}-O-\overset{|}{\underset{|}{Si}}-\right] + H_2O \rightarrow 2\left[-\overset{|}{\underset{|}{Si}}-OH\right] \qquad (12.b)$$

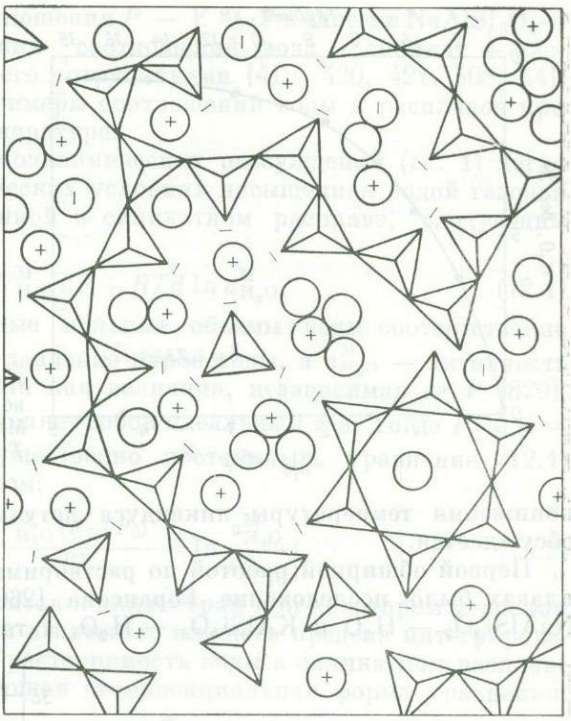


РИС. 12.1. Схема структуры силикатного расплава.

Катионы показаны знаком «+», а анионы знаком «—». Тетраэдры SiO_4^{4-} помечены знаками «—» в вершинах. Нейтральные группы изображены в виде полых кружочков. Показано несколько полимеризованных кольцевых и изогнутых цепочечных структур, состоящих из тетраэдров.

Квадратные скобки здесь условно обозначают полимеризованные цепочки или группы. Важное значение реакции (12.b) заключается в том, что она радикально изменяет непрерывность и среднюю энергию связности расплава; конечный эффект этой реакции — образование таких простых нейтральных групп, как $Si(OH)_4$, которые лишь слабо взаимодействуют друг с другом. Естественно, этот процесс должен оказывать сильное влияние на такие свойства расплавов, как вязкость. На рис. 12.1 схематически изображена охарактеризованная выше картина структурных вариаций силикатного расплава. Неправильно ветвящаяся цепочка Si_nO_{3n} пересекает поле, в котором шестичленные тетраэдрические кольца ассоциируются с обособленными или в различном количестве обобщающимися заряженными или нейтральными тетраэдрами, а также с катионами, встречающимися в одиночку или совместно с нейтральными частицами. В обычной магме мелкие нейтральные частицы должны быть представлены преимущественно молекулами H_2O, тогда как нейтральные кремнекислородные группы должны иметь состав $Si(OH)_4$. Локальный характер упорядоченности ясен из рисунка, поскольку отсутствует дальний порядок связи структурных элементов.

Предполагаемая ионная структура расплава несомненно должна отражаться на определенных физических свойствах его, особенно на электропроводности, и это действительно было установлено экспериментами [779]. Однако в целом пока выполнены лишь немногочисленные работы, посвященные электрическим свойствам породообразующих магм [462, 569] и петрогенетическим следствиям. Можно, однако, надеяться, что это направление станет в дальнейшем полем плодотворных исследований.

Растворимость летучих компонентов

Растворимость H_2O, HCl и т. д. имеет важнейшее значение для понимания как физического, так и химического поведения магм. В этой главе рассматриваются преимущественно физические свойства магм, причем эффект

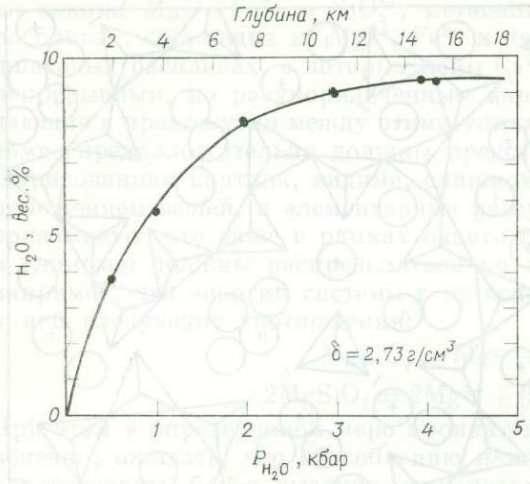


РИС. 12.2. Зависимость растворимости воды в расплавленном граните Стон-Маунтин от давления при температуре $T = 1173$ °К [259].

понижения температуры ликвидуса летучими компонентами детально не обсуждается.

Первой обширной работой по растворимости воды в силикатных расплавах было исследование Горансона [260, 261], посвященное системам $NaAlSi_3O_8 - H_2O$ и $KAlSi_3O_8 - H_2O$, а также природным гранитам. Бер-

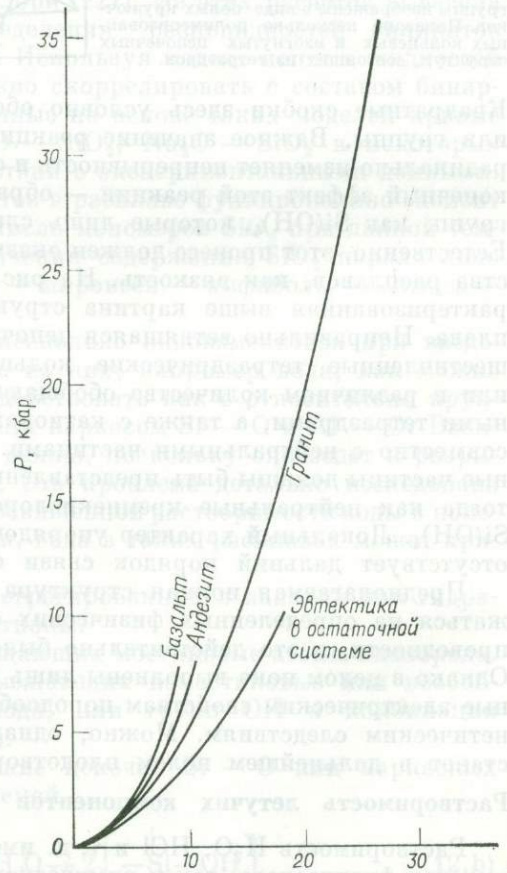


РИС. 12.3. Растворимость воды в расплавах пород при температурах ликвидуса в условиях насыщения водой [745].

нем и Дейвис [94] определяли соотношения $P - V - T$ в системе $NaAlSi_3O_8$—H_2O. Интенсивные исследования соотношений вода — силикат — расплав были проведены Уилли и его сотрудниками [419. 420, 421, 508, 54]. На рис. 12.2 и 12.3 показаны примеры соотношений воды и расплавов при варьирующих давлениях и температурах.

На основе элементарных термодинамических рассуждений (гл. 1) легко можно показать, что в изотермических условиях насыщенная водой газовая фаза связана с водой, растворенной в силикатном расплаве, следующим уравнением:

$$V^{V}_{H_2O}\,dP = V^{M}_{H_2O}\,dP + RT\,d\ln a^{M}_{H_2O}, \qquad (12.1)$$

где $V^{V}_{H_2O}$ и $V^{M}_{H_2O}$ — парциальные мольные объемы воды соответственно в газовой фазе и расплаве, P — давление паров воды, а $a^{M}_{H_2O}$ — активность воды в расплаве, рассматриваемая как величина, независимая от P [820]. Допустим теперь, что пар представляет собой идеальный газ. Тогда $PV^{V}_{H_2O} = RT$. Если $V^{M}_{HO_2}$ остается существенно постоянным, уравнение (12.1) интегрируется следующим образом:

$$\ln\left(\frac{P}{P_0}\right) - \frac{V^{M}_{H_2O}(P-P_0)}{RT} = \ln\frac{a^{M}_{H_2O}}{a^{M}_{0H_2O}}. \qquad (12.2)$$

В этом выражении индекс 0 относится к параметрам при некотором условном равновесном состоянии, принятом в качестве нижнего предела интегрирования. Если теперь допустить, что растворимость воды в силикатном расплаве идеальная, то получается следующая экспоненциальная форма уравнения:

$$X^{M}_{H_2O} = \frac{X^{M}_{0H_2O}}{P_0}\,P\exp\left[\frac{-V^{M}_{H_2O}(P-P_0)}{RT}\right]. \qquad (12.3)$$

В этом выражении X означает (как обычно принято) мольные доли воды, растворенной в расплаве.

Раскрыв экспоненциальный член уравнения (12.3), можно получить следующую его форму:

$$X^{M}_{H_2O} = \frac{P}{A + BP}, \qquad (12.4)$$

где A и B — постоянные. Выражение такого же общего вида сохраняет силу и для весовой доли воды. Уравнение (12.4) справедливо, очевидно, для меньшего интервала температур и давлений по сравнению с уравнением (12.3). Несмотря на это, Горансон нашел, что общая форма уравнения (12.4) с хорошим приближением отвечает данным, приведенным на рис. 12.2.

Выше уже упоминалась работа Вассербурга, в которой к системе $NaAlSi_3O_8$ — H_2O с использованием в качестве основы структурной модели расплава была применена статистическая механика. В этой модели энтропия смешения S_m выводится посредством перечисления общего числа состояний Ω, достижимых в системе. Таким образом, рассматриваемые величины должны быть связаны хорошо известным выражением

$$S_m = R\ln\Omega. \qquad (12.5)$$

Эти состояния соответствуют количеству способов, которыми N_{H_2O} молекул воды могут быть распределены либо в качестве замещающих мостиковые атомы кислорода (структурные позиции типа 2), либо как немостиковая вода (структурные позиции типов 1 и 3). Если r — число мостиковых кислородов на формульную единицу силиката (восемь для $NaAlSi_3O_8$), а N_{Si} — число силикатных «молекул», то число способов размещения первой молекулы воды будет $N_{H_2O} + rN_{Si}$, для второй молекулы это число будет $N_{H_2O} + rN_{Si} - 1$ и т. д. Таким образом, общее число различающихся

конфигураций составит

$$\Omega = \frac{(N^{M}_{H_2O} + rN^{M}_{sil})(N^{M}_{H_2O} + rN^{M}_{sil} - 1)\ldots(rN^{M}_{sil} + 1)}{N^{M}_{H_2O}!} \quad (12.6)$$

Это выражение сокращается до следующей формы:

$$\Omega = \frac{(N^{M}_{H_2O} + rN^{M}_{sil})!}{N^{M}_{H_2O}!\,(rN^{M}_{sil})!} \quad (12.7)$$

Применив к уравнению (12.7) аппроксимацию Штирлинга, получим

$$S_m = -RN^{M}_{H_2O} \ln\left[\frac{X^{M}_{H_2O}}{r-(r-1)\,X^{M}_{H_2O}}\right] - RrN^{M}_{sil} \ln\left[\frac{rX^{M}_{sil}}{1+(r-1)\,X^{M}_{sil}}\right] \quad (12.8)$$

поскольку

$$X^{M}_{H_2O} = \frac{N^{M}_{H_2O}}{N^{M}_{H_2O} + N^{M}_{sil}} \text{ и т. д.}$$

Эта модель отвечает идеальной смеси $N^{M}_{H_2O}$ молекул воды и rN^{M}_{Sil} «молекулярных сегментов» силиката. Следовательно, активности водных и силикатных составляющих будут

$$a^{M}_{H_2O} = \frac{X^{M}_{H_2O}}{r-(r-1)\,X^{M}_{H_2O}}, \quad (12.9)$$

$$a^{M}_{sil} = \left[\frac{rX^{M}_{sil}}{1+(r-1)\,X^{M}_{sil}}\right]^{r}. \quad (12.10)$$

Подстановкой величины $a^{M}_{H_2O}$ из уравнения (12.9) вместо $X^{M}_{H_2O}$ в уравнении (12.3) получаем иное выражение для растворимости воды в силикатном расплаве. Вассербург нашел, что последнее выражение с хорошим соответствием характеризует растворимость воды в альбитовом расплаве в области $T = 1273°$ K и $P = 2{,}3 \cdot 10^3$ бар.

В дополнение к данным Горансона при недавних экспериментальных работах рядом исследователей получены данные по растворимости воды в сложных силикатных расплавах. Многие из этих экспериментов [1] обсуждались Шоу [722], который также пытался статистически оценить растворимость воды в системе $CaAlSi_2O_8$ — $KAlSi_3O_8$ — $NaAlSi_3O_8$ — SiO_2 — H_2O. Для изученной модели была установлена закономерная растворимость, которая хорошо соответствовала большинству экспериментальных данных. Главные отклонения проявились в сечении SiO_2 — H_2O, для которого, по-видимому, необходима более сложная модель растворимости. Установлено, что для интерпретации большинства данных, как правило, необходимо принимать отрицательное значение теплоты растворения. Это весьма показательно, так как свидетельствует о большем сродстве рассмотренных расплавов с водой, чем в случае идеальных растворов. Кроме того, как указывал Шоу, подобное поведение воды исключает возможность проявления несмесимости жидкостей в расплавах такого состава.

Бернем и Дейвис [94] определили соотношения P — V — T в системе $NaAlSi_3O_8$ — H_2O. Полученные ими данные свидетельствуют о том, что парциальный мольный объем воды в расплаве в значительной степени зависит от давления. Величина ΔV растворения H_2O в расплавах $NaAlSi_3O_8$ при высоких температурах и умеренных давлениях очень велика и имеет отрицательный знак. Это, вероятно, обусловлено взаимодействием H_2O

[1] См. работы Стюарта [746], Таттла и Боуэна [787], Бернема и Янса [97], Шпенглера и Бернема [740].

и силикатного расплава. Бернем [92] и Каррон [105] рассматривали следующую реакцию воды и расплава:

$$H_2O + O^{2-}(M) = 2OH^-(M),$$

где (M) — общий символ для обозначения расплава. При допущении, что в расплаве $NaAlSi_3O_8$ — H_2O преобладают ионы OH^-, Бернем и Дейвис [94] на основе экспериментальных соотношений $P - V - T$ для рассматриваемой системы нашли, что при 20° С величина $\bar{V}_{OH^-}$ составляет 9,8 см³/моль. Приняв далее, что ионы OH^- и O^{2-} в водосодержащем стекле при температуре 20° С и давлении 1 бар представлены существенно жесткими сферами, расположенными по принципу плотнейшей упаковки, эти же авторы рассчитали, что при $\bar{V}_{OH^-} = 9{,}8$ см³/моль размер ионного радиуса OH^- должен составлять 1,38 Å. Вероятно, ионы OH^- преобладают в рассматриваемых расплавах.

Уилли и его сотрудники занимались изучением растворимости в расплавах иных летучих компонентов помимо воды. Частично сведения такого рода можно получить косвенно, исходя из таких эффектов, как влияние летучих на плавкость. Так, Уилли и Таттл [852] установили, что в условиях высоких давлений CO_2 температуры ликвидуса гранитов и полевых шпатов возрастают. Это с определенностью свидетельствует об очень небольшой растворимости CO_2 в расплавах такого состава. Как предположили Уилли и Таттл, должна существовать определенная зависимость между растворимостью CO_2 и количеством катионов, не связанных с группами SiO_4 в расплаве. Эти же соотношения показаны и в работе Мори и Флейшера [538]. Примерами таких жидкостей могут служить щелочные магмы с высокими величинами отношения

$$\frac{K_2O + Na_2O + CaO + MgO + FeO}{Al_2O_3 + SiO_2}.$$

В таких миаскитовых или агпаитовых [1] жидкостях могут проявляться гомогенные реакции типа

$$\underset{\text{расплав}}{Na_2O} + \underset{\text{расплав}}{CO_2} \rightleftharpoons \underset{\text{расплав}}{Na_2CO_3}, \qquad (12.c)$$

$$\underset{\text{расплав}}{CaO} + \underset{\text{расплав}}{CO_2} \rightleftharpoons \underset{\text{расплав}}{CaCO_3}, \qquad (12.d)$$

$$\underset{\text{расплав}}{MgO} + \underset{\text{расплав}}{CO_2} \rightleftharpoons \underset{\text{расплав}}{MgCO_3}, \qquad (12.e)$$

$$\underset{\text{расплав}}{FeO} + \underset{\text{расплав}}{CO_2} \rightleftharpoons \underset{\text{расплав}}{FeCO_3}. \qquad (12.f)$$

Соответственно растворимость CO_2 в расплавах будет возрастать. Конечно, парциальные давления CO_2, необходимые для достижения данной растворимости, должны зависеть от устойчивости приведенных выше карбонатных комплексов. Поскольку $NaCO_3$ менее устойчив, чем $MgCO_3$, $CaCO_3$ и $FeCO_3$, для последних требуются наиболее высокие давления.

Уилли и Таттл помимо CO_2 исследовали также эффекты H_2SO_4, H_3PO_4, HCl, HF и Li_2O на точки плавления гранитов и полевых шпатов [853, 854]. Некоторые летучие компоненты, например F или CO_2, можно вводить в расплавы в виде солей. В качестве примера можно рассмотреть систему альбит — NaF — H_2O при давлении 1 кбар, изученную Костер ван Гроосом и Уилли [419]. Введение NaF в систему альбит — H_2O понижает температуру начала плавления при давлении 1 кбар с 910 до 688° С. Аналогичным образом реагирует с расплавом NaCl, увеличивая вдвое растворимость H_2O в силикатной жидкости (альбит — H_2O) [419]. Из всех этих исследований вытекает, как и следовало ожидать, что некоторые компоненты, активно

[1] Подробнее щелочные породы обсуждаются в гл. 14.

реагируя с расплавом, могут существенно понижать температуру ликвидуса. Однако точные данные о растворимости таких компонентов и механизмах этого процесса пока еще не получены.

Плотность магм

В процессе интрузии или излияния магм должны существовать тесные соотношения между весом колонны магмы и давлением в ее источнике. Такая зависимость отображается следующим уравнением:

$$P_1 \geqslant \int_{h_1}^{h_2} g\delta_m \, dh. \qquad (12.11)$$

В этом выражении P_1 — гидростатическое давление в источнике магмы, расположенном на высоте h_1, тогда как магма изливается на высоте h_2 в гравитационном поле, g — ускорение силы тяжести, которое для практических целей можно считать в пределах земной коры постоянной величиной, δ_m — плотность магмы, которая, конечно, функционально зависит от температуры, давления и состава [т. е. $\delta_m = \delta_m (P, T, X)$, где символы P, T и X обозначают эти параметры в любой точке магматической колонны]. Если P_1 превышает интегральную величину, магма, очевидно, будет подниматься и должна изливаться или интрудировать. Это условие реализуется в том случае, когда суммарный вес слоев пород, перекрывающих магматический источник, превышает вес пронизывающей их магматической колонны. Эти соотношения отображаются уравнением

$$\Sigma g\delta_i \Delta h_i \geqslant \int_{h_1}^{h_2} g\delta_m \, dh, \qquad (12.12)$$

где символ i означает номер слоя мощностью Δh_i с плотностью δ_i, принадлежащего совокупности между h_1 и h_2. Неравенство может быть, конечно, обусловлено избыточными давлениями, связанными с исходными напряжениями.

Соотношения между плотностью и составом расплавов находятся в очень сложной зависимости от парциальных мольных объемов каждой составной части в смеси [1]. Однако у безводных базитовых магм плотность должна быть тесно связана с содержанием железа. К сожалению, большинство известных определений плотности относится к стеклам, закаленным в условиях, близких к стандартным, хотя имеются и некоторые данные для высоких температур. В стандартных условиях плотность стекол колеблется примерно от 2,3 г/см^3 для гранитных составов до 2,8 г/см^3 для составов безводных базальтов. Эти величины соответствуют изменению объема при плавлении на 10% у гранита и 5% у базальта. На рис. 12.4 показана зависимость плотности стекол гранитного состава от количества растворенной в них воды.

Влияние температуры и давления на плотность расплавов можно оценить, исходя из величин изобарического термического расширения α и коэффициента изотермической сжимаемости $\varkappa$ (см. гл. 1). У магматических стекол величина α составляет около $20 \cdot 10^{-6}$/°K, а значение $\varkappa$ — около $3 \cdot 10^{-6}$/бар. Одно из следствий масштабных соотношений этих величин состоит в том, что увеличение объема, вызванное повышением температуры на 1000° K, может быть скомпенсировано увеличением давления на величину около 10^4 бар. Таким образом, представляется, что плотности многих магм на глубине могут различаться гораздо сильнее, чем плотности соответствующих им по составу стекол при стандартных условиях. Так, было установлено, что стекло плато-базальта при стандартных условиях имеет плотность 2,84 г/см^3,

[1] Плотность можно приблизительно вычислять, используя парциальные мольные объемы окислов [57].

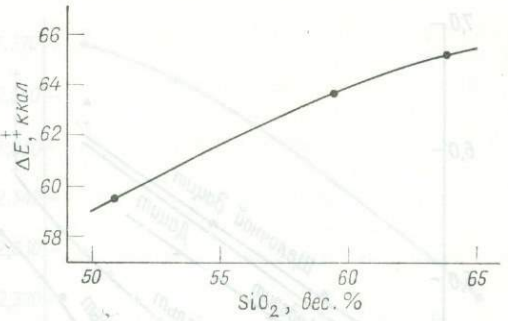


РИС. 12.4. Зависимость плотности риолитовых стекол от количества растворенной в них воды [775].

а при 1673° К и давлении 17 000 бар — 2,8 г/см³ [146]. Такие изменения плотности, обусловленные эффектами термического расширения и сжимаемости, могут показаться небольшими, однако они могут играть критическую роль в движении магмы в тех случаях, когда распределение плотностей по обе стороны выражения (12.12) бывает почти равным.

Вязкость магм

Общие положения. Большая роль различной вязкости у разных типов магм известна каждому знакомому с основами геологии благодаря влиянию таких различий на формы вулканического рельефа. Действительно, продукты кислого и щелочного вулканизма образуют выразительные стратоконусные постройки с крутыми склонами, тогда как в результате безальтового вулканизма возникают плоские лавовые покровы и щитовые вулканы с пологими склонами. Однако помимо этих эффектов роль вязкости не столь резко, но очень существенно проявляется во многих глубинных магматических процессах. Она определяет не только скорость интрузии, но и формы магматических тел и их соотношения с вмещающими породами а также управляет деталями магматической дифференциации вследствие влияния на такие процессы, как осаждение кристаллов, фильтр-прессинг, сегрегация и ориентировка течения твердых частиц в магме.

Уже было показано (гл. 3), что явление вязкого течения имеет химическую природу, поскольку в нем играют роль термическая диффузия и взаимодействие мельчайших частиц. Указывалось также, что в соответствии с теорией абсолютных скоростей реакций при сведении системы к модели ньютоновской жидкости для логарифма вязкости получается простое выражение

$$\lg \eta = \lg \left(\frac{h}{V}\right) - \frac{\Delta S^{\ddagger}}{2{,}303R} + \frac{\Delta H^{\ddagger}}{2{,}303RT} + \frac{P\Delta V^{\ddagger}}{2{,}303RT}. \qquad (12.13)$$

Первые три члена правой стороны уравнения можно скомбинировать в полуэмпирическое выражение

$$\lg \eta = \lg A + \frac{\Delta E^{\ddagger}}{2{,}303RT} + \frac{P\Delta V^{\ddagger}}{2{,}303RT}, \qquad (12.14)$$

в котором первые два члена правой стороны соответствуют обычному уравнению Аррениуса, где A — фактор частоты, или доэкспоненциальная постоянная, а $\Delta E^{\ddagger}$ — эмпирическая «энергия активации». В третьем члене правой стороны этого выражения участвуют гидростатическое давление P и изменение объема при активации $\Delta V^{\ddagger}$, т. е. этот член учитывает вариации вязкости в зависимости от давления, которые могут играть важную роль при рассмотрении некоторых геофизических проблем.

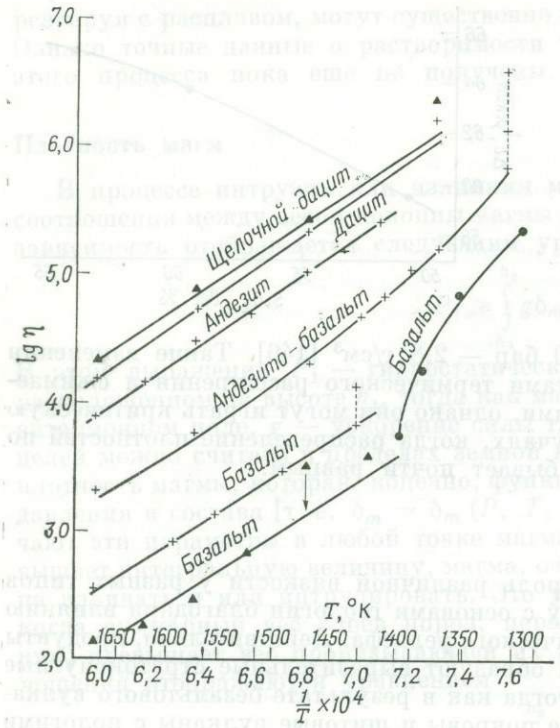


РИС. 12.5. Зависимость вязкости силикатных расплавов η (в пуазах) от температуры.

Пунктирными линиями показана кристаллизация. Крестики — данные Воларовича и др. [809]; черные треугольники — данные Кани [390]; черные кружочки — данные Минаками [517].

Зависимость вязкости от температуры и содержания кремнезема. Выражение (12.14) очень полезно при анализе вариаций вязкости расплавов при различных температурах и содержаниях кремнезема. Боттинга и Вейль [57] опубликовали критический обзор данных по измерениям вязкости расплавов. Если расплав представляет собой истинно ньютоновскую жидкость, при постоянных давлении и составе у него должна наблюдаться линейная зависимость $\lg \eta$ от $1/T$. На рис. 12.5 приведены несколько линий таких зависимостей для естественных безводных лав, состав которых варьирует от базальта до щелочного дацита. Однако одна из кривых, построенная по данным Минаками [577], отражает измерения вязкости не безводных лав постоянного состава, а непосредственно текущего базальта, из которого при этом удалялись летучие компоненты. Следует также помнить, что большинство определений, приведенных на обсуждаемой диаграмме, было получено при температурах значительно более высоких, чем наблюдаются у природных магм. Лишь самые низкие из приведенных величин близки к температурам природных магм. Тем не менее можно констатировать, что большинство изученных серий приближаются к ньютоновской модели. Ясно видно также, что эффект увеличения содержания SiO_2 в серии базальт — дацит очень велик. Роль кремнезема выражается преимущественно в параллельном смещении кривых вверх, отражающем увеличение A. Однако точное измерение наклонов кривых показывает, что они также возрастают по мере увеличения содержания кремнезема. Эти соотношения означают существенный рост величины $\Delta E^{\ddagger}_{a}$, графически отображенный на рис. 12.6.

Влияние содержания воды. Роль воды рассматривалась выше в связи с атомистической моделью расплавов и ее растворимостью в них. Вода обусловливает разрыв высокополимеризованных цепочек и групп на более простые единицы, что и приводит к сильному уменьшению вязкости. В слу-

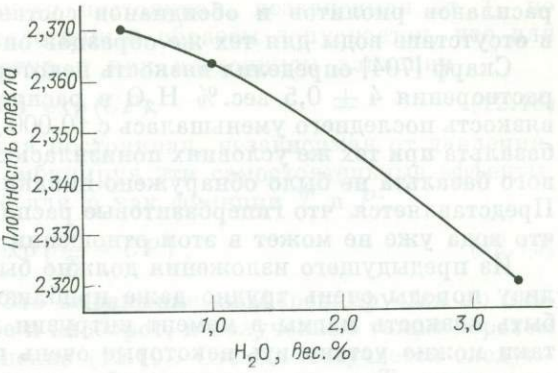


РИС. 12.6. Зависимость энергии активации $\Delta E^{\ddagger}$ от содержания SiO_2 в расплавах горных пород.

$\Delta E^{\ddagger}$ можно получить также непосредственно из таких диаграмм, как рис. 12.5.

чае базальтов этот эффект наглядно проявляется в форме кривой, полученной Минаками [577] (рис. 12.5), которая отражает изменение вязкости в природном лавовом потоке. Охлаждение расплава сопровождалось потерей летучих компонентов, предположительно главным образом воды, но, вероятно, также — одновременным проявлением таких реакций, как окисление FeO. Главная масса летучих компонентов удалилась на начальной стадии, когда температура лавы была близкой к 1400° К. В связи с этим по мере дальнейшего охлаждения вязкость лавы возрастала с замедленной скоростью, и в конечном счете кривая по своему наклону стала приближаться к кривым, полученным при опытах с безводными составами.

Как и следовало ожидать, влияние воды на вязкость наиболее резко проявляется в расплавах гранитного состава, поскольку в безводном состоянии в них реализуется наибольшая степень полимеризации. Немногочисленные, как и для более основных расплавов, данные по вязкости гранитных расплавов обобщены Шоу [723], материалы которого приводятся на рис. 12.7. Шоу [721] и Фридмен и др. [230] также показали, что расплавы природных обсидианов и риолитов с фиксированным содержанием воды обнаруживают линейную зависимость $\lg \eta - 1/T$, подобную наблюдающейся для большинства кривых рис. 12.5. Кроме того, было установлено очень заметное уменьшение экспериментальных величин энергии активации по мере увеличения содержания воды. Так, при введении 6% воды этот параметр для

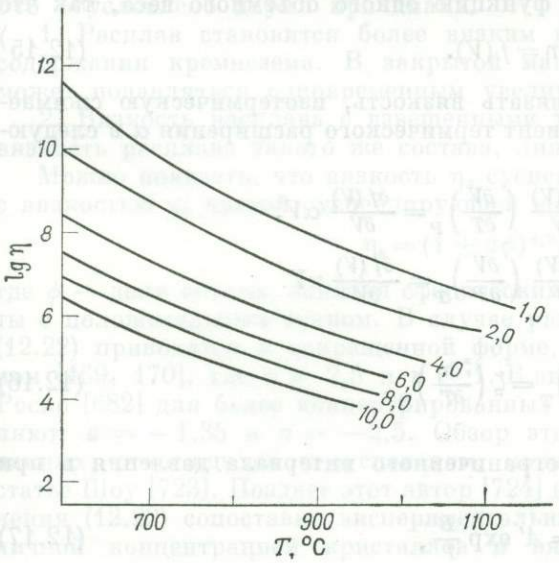


РИС. 12.7. Зависимость вязкости расплавленного обсидиана от содержания воды [723].

Числа у кривых обозначают содержание H_2O в вес.%.

расплавов риолитов и обсидианов составлял около $4 \cdot 10^4$ кал, тогда как в отсутствие воды для тех же образцов он был более 10^5 кал.

Скарф [704] определил вязкость некоторых базитовых магм. В результате растворения $4 \pm 0{,}5$ вес.% H_2O в расплаве андезито-базальта при 1150° С вязкость последнего уменьшалась с 10 000 до 25 000 П. Вязкость толеитового базальта при тех же условиях понизилась с 1600 до 600 П. Однако у оливинового базальта не было обнаружено никаких измеримых изменений вязкости. Представляется, что гипербазитовые расплавы настолько деполимеризованы, что вода уже не может в этом отношении оказать на них влияния.

Из предыдущего изложения должно быть ясно, что по химическому анализу породы очень трудно даже приблизительно определить, какой могла быть вязкость магмы в момент интрузии или излияния. Тем не менее все-таки можно установить некоторые очень полезные пределы вариаций этого параметра. Так, по минеральной ассоциации гранита можно, например, оценить, что он кристаллизовался при температуре около 1000° К при общем давлении не более 1 кбар. В таких условиях, исходя из данных рис. 12.2, максимальное содержание воды в гранитном расплаве не могло превышать 5—7%. Соответственно из данных рис. 12.7 видно, что вязкость такого расплава не могла быть заметно ниже 10^5 П. Таким способом можно жестко ограничить интерпретации некоторых структурных соотношений, широко проявляющихся во многих плутонических телах. В последнее время достигнуты значительные успехи в понимании взаимоотношений вязкости и состава магм, особенно благодаря работам Бернема [92], Боттинги и Вейля [56, 57] и Шоу [723, 724, 725]. В частности, Шоу [725] разработал метод расчета вязкости многокомпонентной силикатной жидкости, исходя из химического состава.

Влияние давления. Высказывались предположения о том, что в верхней мантии Земли может присутствовать значительное количество магмы, которая имеет настолько высокую вязкость, что при прохождении сейсмических волн ведет себя, по существу, как твердое вещество. Предполагается, что такая большая вязкость обусловлена высокими давлениями, которые в этой области должны перекрывать эффект температуры.

Эта проблема исследовалась Бёрчем и Банкрофтом [45] с использованием видоизмененного уравнения (12.14). Авторы допустили, что в первом приближении вязкость представляет функцию одного объемного веса, так что

$$\eta = f(V). \tag{12.15}$$

Отсюда вытекает возможность связать вязкость, изотермическую сжимаемость $\varkappa$ и изобарический коэффициент термического расширения α в следующих выражениях:

$$\left(\frac{\partial \eta}{\partial T}\right)_P = \frac{\partial f(V)}{\partial V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \frac{\partial f(V)}{\partial V}\alpha V,$$

$$\left(\frac{\partial \eta}{\partial P}\right)_T = \frac{\partial f(V)}{\partial V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = \frac{\partial f(V)}{\partial V}\varkappa V.$$

Из этого следует, что

$$\left(\frac{\partial \eta}{\partial P}\right)_T = \zeta\left(\frac{\partial \eta}{\partial T}\right)_P, \tag{12.16}$$

где $\xi = \varkappa/\alpha$.

Далее допускается, что для ограниченного интервала давления и при постоянной температуре

$$\eta = A' \exp \frac{B}{T}, \tag{12.17}$$

где A' — постоянная, а B — другая постоянная, независимая от T, но представляющая функцию P. Аналогичным образом допускается, что для ограниченного интервала температур и при постоянном давлении

$$\eta = A'' \exp(CP), \tag{12.18}$$

где A'' — постоянная, а C — другая постоянная, независимая от давления, но зависящая от температуры. Комбинируя эти самостоятельные эффекты, записываем следующее выражение для η как функции T и P:

$$\eta = A \exp\left(\frac{B}{T} + CP\right), \tag{12.19}$$

в котором, очевидно, $A = A'A''$. Это выражение дифференцируется по давлению при постоянной температуре и наоборот, и полученные таким образом результаты подставляются в уравнение (12.16). Отсюда получается следующее выражение для коэффициента давления C:

$$C = \frac{\xi B}{T^2} - \frac{\xi P}{\partial T}\frac{\partial C}{\partial T} - \frac{1}{T}\frac{\partial B}{\partial P}, \tag{12.20}$$

которое приводится к приближенной форме:

$$C = \frac{\xi B}{T^2}. \tag{12.21}$$

Теперь величины C можно также прямо получать из уравнения (12.19) если имеются экспериментально установленные значения η, A и B для различных T и P. Бёрч и Банкрофт установили хорошую сходимость наблюдаемых величин C некоторых стекол и вычисленных по уравнению (12.21). Затем они применили уравнение (12.21) к базальтовому стеклу, для которого имелось значение B, и нашли, что величина C невелика и составляет 0,0005. Это соответствует увеличению η лишь на коэффициент около 10^4 при увеличении давления на 17 000 бар. Таким образом, крайне маловероятно, чтобы в верхней мантии существовала базальтовая магма исключительно высокой вязкости.

Вязкость суспензий. Выше рассматривалась лишь полностью жидкая магма. Однако нередко в момент интрузии или излияния магма уже находится в состоянии кристаллизации. Из рис. 12.5 видно, что при изотермической кристаллизации вязкость магматической взвеси быстро возрастает. Это обусловлено двумя причинами:

1. Расплав становится более вязким в результате возрастания в нем содержания кремнезема. В закрытой магматической камере этот эффект может подавляться одновременным увеличением концентрации летучих.

2. Вязкость расплава с взвешенными твердыми частицами больше, чем вязкость расплава такого же состава, лишенного твердых частиц.

Можно показать, что вязкость η_s суспензии сферических частиц связана с вязкостью η_0 чистой суспендирующей жидкости следующим выражением:

$$\eta_s = (1 \pm a\phi)^{\pm n}\eta_0, \tag{12.22}$$

где ϕ — доля объема, занятая сферическими частицами, а n и a — константы с положительным знаком. В случае разбавленных суспензий уравнение (12.22) приводится к сокращенной форме, впервые приведенной Эйнштейном [169, 170], где $a = 2{,}5$ и $n = 1$. В аналогичной формуле, полученной Роско [682] для более концентрированных суспензий, эти величины составляют: $a = -1{,}35$ и $n = -2{,}5$. Обзор этих и других экспериментальных данных, относящихся к суспензиям, можно найти в упоминавшейся уже статье Шоу [723]. Позднее этот автор [724] на основе соотношений типа уравнения (12.22) сопоставил экспериментальные данные по суспензиям с различной концентрацией кристаллов и вязкость ньютоновской жидкости

с взвесью твердых сферических частиц в изотермических условиях. Он обнаружил, что присутствие взвешенных кристаллов в базальтовой магме фактически приводит к другому эффекту по сравнению с предсказываемым этим уравнением.

Несмесимость жидкостей

При определенных условиях магма может самопроизвольно распадаться на две несмесимые фракции, и это имеет важное значение не только для понимания магматической эволюции, но и в интерпретациях некоторых структурных и текстурных особенностей магматических пород. Пока еще недостаточно ясно, насколько часто это явление реализуется в силикатных магмах, хотя известно, что подобный распад должен происходить при совместном присутствии в расплаве таких резко разнородных веществ, как силикаты, сульфиды и металлы.

Несмесимость в бинарных окисных системах изучалась Крачеком [422] и другими исследователями. В этих исследованиях показано, что в системах $MO - SiO_2$, где MO — обычные породообразующие окислы, неизменно наблюдается разрыв смесимости. Тенденция уменьшения несмесимости проявляется в следующем порядке: $MgO > FeO > CaO > SrO$. В противоположность этому у BaO, Li_2O, Na_2O и K_2O не установлено разрывов в смесимости с SiO_2.

Доказательства существования области несмесимости в многокомпонентной системе, важной для петрологии, впервые были получены Рёддером [677] в результате экспериментального изучения системы $K_2O - FeO - Al_2O_3 - SiO_2$. Позднее Холгейт [354] привел некоторые убедительные доказательства возникновения двух несмесимых жидкостей в результате реакций между базитовыми магмами и кремнеземистыми ксенолитами.

На рис. 12.8 отображены несмесимость и связанные с ней равновесные соотношения жидких и кристаллических фаз в сечении $(KAlO_2)_{1/2} - FeO - SiO_2$ четверной системы, изученной Рёддером [677]. Компонент $(KAlO_2)_{1/2}$ был использован потому, что в этом случае графики, основанные на молекулярных отношениях, заметно не отличаются от графиков в координатах

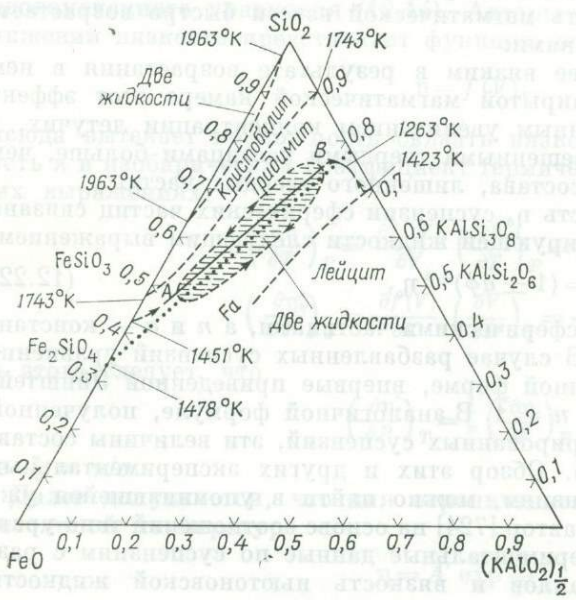


РИС. 12.8. Несмесимость жидкостей сечения $(KAlO_2)_{1/2} - FeO - SiO_2$ системы $K_2O - FeO - Al_2O_3 - SiO_2$ [677].

Буквами A и B обозначены составы двух сосуществующих жидкостей. Объяснения см. в тексте.

весовых процентов. На диаграмме показаны две области несмесимости. Одна из них, небольшая, примыкающая к стороне $FeO - SiO_2$, не представляет сколько-нибудь значительного интереса в петрографическом отношении, так как температуры ликвидуса здесь гораздо выше практически всех природных условий. Однако более крупный (и относительно низкотемпературный) участок несмесимости заслуживает серьезного внимания, поскольку немало горных пород относится к природной системе $[(K, Na)AlO_2]_{1/2} - (Fe, Mg, Ca)O - SiO_2$.

Рассмотрим равновесные соотношения между двумя типичными несмешивающимися жидкостями A и B этой системы при температуре $T = 1423°$ K (рис. 12.8). Линия, соединяющая фигуративные точки составов этих жидкостей, представляет особенный интерес, так как она соединяет также фазовые границы сосуществующих тридимита и фаялита. Активности компонентов фаялита в этих жидкостях можно записать в виде следующих выражений:

$$\begin{aligned} a_{Fa}^{A} &= (X_{FeO}^{A})^2 X_{SiO_2}^{A} (\gamma_{Fa}^{A})^3, \\ a_{Fa}^{B} &= (X_{FeO}^{B})^2 X_{SiO_2}^{B} (\gamma_{Fa}^{B})^3, \end{aligned} \tag{12.23}$$

где X — мольная доля окислов, а γ — средний коэффициент активности, соответствующий выбранной величине X[1]. Поскольку при равновесии $a_{Fa}^{A} = a_{Fa}^{B}$, получаем отношение

$$\left[\frac{(X_{FeO}^{A})^2 X_{SiO_2}^{A}}{(X_{FeO}^{B})^2 X_{SiO_2}^{B}}\right]^{1/3} = \frac{\gamma_{Fa}^{B}}{\gamma_{Fa}^{A}}. \tag{12.24}$$

Мольные доли, которые непосредственно можно взять из рис. 12.8, дают $\gamma_{Fa}^{B}/\gamma_{Fa}^{A} = 3{,}04$. Относительно большая величина коэффициента активности Fe_2SiO_4 в жидкости B отвечает низкой концентрации компонентов фаялита в этой фазе и отображает избыточную свободную энергию в ней по сравнению с фазой A.

Выявление несмесимости жидкостей в системе $K_2O - FeO - Al_2O_3 - SiO_2$ ставит вопрос: проявляются ли подобные соотношения в более сложных системах, в которых дополнительно присутствуют другие главные компоненты — MgO, CaO, Na_2O, Fe_2O_3, H_2O и т. д.? Как это подчеркивали Холгейт [354] и другие исследователи, ни при каких иных комбинациях компонентов, кроме показанной на рис. 12.8, не возникает сколько-нибудь заметных разрывов смесимости жидкостей. Холгейт, однако, обратил внимание на форму линий ликвидусов в некоторых из таких систем, которая позволяет предполагать, что если температуру ликвидусов понизить путем добавки дополнительных компонентов, можно обнаружить небольшие разрывы смесимости. Это, в частности, относится к некоторым базитовым магмам Уганды, Африка, и других мест, изученным Холгейтом. В этих породах вокруг ксенолитов кварцитов присутствовали каемки кислого стекла, представляющие собой аналоги жидкости B, но более сложного состава, тогда как базитовую магму, в которую были погружены эти ксенолиты, можно было рассматривать в качестве аналога жидкости A. Жидкость B напоминает некоторые простые риолитовые или гранитные магмы, так что следует учитывать возможность образования последних в результате дифференциации рассматриваемого рода. Убедительные аргументы в пользу возможного возникновения таким путем крупных масс магмы уже давно выдвигались Боуэном [60]. В дальнейшем мы еще вернемся к этой проблеме.

Другие примеры проявления несмесимости в природных системах обнаруживаются в некоторых железных метеоритах с нодулями и включениями

[1] О выборе переменных концентрации в сложных расплавах см. гл. 2.

силикатов [603]. В этом случае базитовая составляющая расплава полностью девитрифицирована и состоит из смеси ортопироксена, Са-пироксена и полевого шпата, тогда как другая составляющая представлена лишь очень слабо раскристаллизованным кислым стеклом, которое, видимо, обогащено кремнеземом и компонентами щелочного полевого шпата. Эти два типа стекла отделены друг от друга почти плоскими поверхностями, которые предположительно представляют исходные мениски. Такие взаимоотношения опять-таки целесообразно рассмотреть с точки зрения диаграммы (рис. 12.8). В расплаве, резко обогащенном двухвалентными окислами или щелочами и глиноземом, например располагающемся вблизи сечения фаялит — полевой шпат, не пересекающем область несмесимости, естественно, и не будет возникать двух жидкостей. Однако, если состав расплава располагается вблизи сечения пироксен — плагиоклаз, как в случае рассмотренного выше метеорита, пересечение области несмесимости кажется очень вероятным даже и в более сложной системе.

Мы не можем обсуждать здесь все возможные случаи несмесимости жидкостей в магматических системах. Отметим лишь, что к другим интересным, хотя и относительно редким, проявлением несмесимости можно отнести соотношения, наблюдающиеся между карбонатитами и ассоциирующимися с ними щелочными породами. Эта проблема будет подробнее рассмотрена в следующих главах.

Происхождение магм

Имеющаяся информация о распространении и геологических взаимоотношениях пород различных типов, а также элементарная логика приводят к необходимости подразделять магмы на две наиболее общие категории:

1. Образовавшиеся в результате плавления ранее существовавших пород и консолидировавшиеся поблизости от места возникновения.
2. Поступившие из некоторой другой, вероятно, недоступной для современных геологических наблюдений области.

Большинство магматических тел образовалось, вероятно, из магм второго типа, так что следует сосредоточить внимание на рассмотрении возможных их источников.

В прошлом петрографы обычно бывали очень озабочены установлением характера первичных магм, для которых в общем виде предполагалось отделение от некоторого источника на больших глубинах и которые затем, вследствие дифференциации или контаминации по тем или иным механизмам, давали производные магмы. Однако единственным типом магматических пород, который может непосредственно отвечать первичной магме, можно признать только базальт или габбро, поскольку лишь эти породы встречаются во всепланетарном масштабе в виде базальтовых потоков, диабазовых даек и силлов, а также крупных плутонических тел, таких, как лополиты. Состав базальтов замечательно постоянен как в пространстве, так и во времени; они известны с нижнедокембрийских до современных вулканических отложений. Это свидетельствует о том, что их источник располагается в повсеместно развитой земной оболочке, мало зависящей от прихотливой истории развития и неоднородностей земной коры. Почти с полной определенностью можно полагать, что источник базальтовой магмы располагается в пределах мантии Земли на глубинах порядка 50 км и более. Интрузии или излияния магм с этих глубин должны осуществляться таким способом, при котором реакции с ко́ровыми породами играют незначительную роль, иначе невозможно было бы объяснить постоянство состава базальтов во времени и пространстве. Одним из факторов, обусловивших такое отсутствие реакции

с ко́ровыми породами, очевидно, является большая скорость внедрения, особенно при относительно крупных размерах питающих даек [1].

Каков же в таком случае способ образования первичной базальтовой магмы? Может быть, она отделяется от слоя мантии, в котором температуры постоянно превышают точку плавления базальта? Выше, при обсуждении зависимости вязкости от давления, было показано, что у расплавов не может наблюдаться прочность, близкая к свойственной твердым горным породам. А поскольку мантия явно пропускает поперечные сейсмические волны, можно полагать, что в ней на обсуждаемых глубинах отсутствуют сколько-нибудь крупные тела магмы. Это заставляет предполагать, что базальтовые магмы образуются в результате парциального плавления кристаллического вещества мантии, развитого в глобальном масштабе. Природа такого вещества пока предмет дискуссий. Тем не менее, исходя из теоретических соображений, по аналогии с некоторыми ко́ровыми минералами и на основании экспериментов при высоких давлениях, можно попытаться оценить возможные минеральные ассоциации. В гл. 11 уже было показано, что, судя по наблюдениям над некоторыми базальтовыми эксплозивными брекчиями, исходный субстрат базальтовой магмы может быть похож на эклогиты. Отложим, однако, дальнейшее обсуждение этого интересного вопроса и обратимся вначале к физико-химическим основам дифференциации при высоких давлениях, что позволит ближе подойти к оценке возможного механизма плавления. Конечно, можно предполагать, что такое плавление осуществляется несколькими способами. Наиболее очевидный из них — простое повышение температуры, обусловленное либо массопереносом (конвекция), либо нагреванием вещества вследствие радиоактивного распада или в результате химических реакций. Другой механизм — падение давления, обусловленное разгрузкой или образованием трещин. Третьей причиной плавления может быть приток летучих компонентов, которые должны понижать температуру ликвидуса. Авторы считают наиболее вероятным второй из перечисленных способов генерации базальтовой магмы, поскольку для него характерна большая скорость проявления и локализация в пределах линейных или слабо искривленных поясов, что типично для большинства вулканических регионов. Известно также, что вдоль таких поясов на глубинах до нескольких сот километров происходят землетрясения. Таким образом, можно полагать, что, после того как напряжения превысят нормальные для пластической, или флюидной, деформации, в верхней мантии возникают трещины или сколовые зоны. Продолжительность реального приоткрывания или существования участков пониженного давления в таких зонах должна быть незначительной, и можно полагать, что сама генерированная магма должна играть важную роль в их залечивании. Несмотря на кажущуюся мимолетность существования магмы, последняя до завершения процесса залечивания иногда может перемещаться на значительные расстояния. При последующем возрастании напряжений весь процесс может воспроизводиться, так что в конечном счете магма будет транспортироваться до таких уровней земной коры, на которых приоткрывание сможет сохраняться в течение больших периодов, допускающих излияние на поверхность.

Снятие давления — вполне определенный механизм плавления. Однако оно, вероятно, может осуществляться также и под влиянием других механизмов или при взаимодействии последних с резким падением давления, обусловленным образованием трещин. Для объяснения повышения температуры Грин и Рингвуд [277] предложили модель, в основу которой положе-

[1] Можно показать [723], что при мгновенном образовании трещины во вмещающих породах крупные массы базальтовой магмы с вязкостью 10^6 П, находящиеся под дифференциальным давлением 1000 бар, должны внедряться за период времени, измеряемый часами или днями.

но представление о диапировом подъеме твердого вещества мантии. Уилли [849] дополнил эту концепцию оценкой роли возможного эффекта присутствия в мантии небольших количеств воды. В соответствии с представлениями этого исследователя [850] восходящее движение мантийного вещества может начинаться в основании зоны пониженных скоростей прохождения сейсмических волн, на глубине порядка 300 км, будучи вызвано миграцией воды из еще более глубоких частей мантии. Совершенно неясно, существуют ли в нижней мантии водные минералы, однако важно подчеркнуть, что даже в случае присутствия воды в мантии в количествах 0,1% ее роль в процессах плавления может быть весьма значительной [849]. В соответствии с гипотезой новой глобальной тектоники считается возможным поступление воды в мантию в областях, расположенных под островными дугами [372]. Аллен и др. [12] экспериментально показали, что флогопит стабилен при 1325° С и давлениях до 35 кбар. Аналогичным образом амфиболы существуют до максимальной температуры 1090° С и давления 25 кбар.

Некоторые петрологи [784] также признают возможность существования родоначальной гранитной магмы, доказательством чего они считают широкое распространение гранитоидов в докембрийских щитах континентов. Однако не имеется достаточных свидетельств единого источника этих пород. Многие из так называемых докембрийских «батолитов» в действительности имеют очень сложную историю становления и лишены как петрографической, так и структурной однородности, свойственной мезозойским батолитам, которые не отвечают гранитам. Далее будет показано, что широкое распространение гранитоидов на континентах правильнее связывать с самыми общими особенностями этих крупных структур и комплексным процессом их формирования и нельзя приписать только магматизму или только метаморфизму. По мнению Йодера [859], однако, в результате фракционного плавления одного и того же исходного субстрата на небольших глубинах ($P \approx 20$ кбар, в присутствии H_2O), вероятно, могут генерироваться магмы двух контрастных типов — риолитовые и андезитовые.

Обобщая сказанное выше, следует подчеркнуть, что существует, вероятно, лишь один важный тип родоначальной магмы базальтового состава, выделяющейся из повсеместно развитого слоя Земли, располагающегося ниже основания земной коры, на глубине более 50 км. Источником этой магмы служит слой твердого кристаллического вещества, в котором спорадически осуществляется парциальное плавление. Механизм такого плавления точно неизвестен, хотя наиболее вероятно, что важную роль в нем играет быстрое снятие давления в результате образования трещин на больших глубинах. Напротив, не установлено достаточных свидетельств существования родоначального источника гранитной магмы, и широкое распространение гранитов на континентах, вероятно, связано скорее с общим процессом их формирования, в котором определенную роль играли как магматизм, так и метаморфизм.

Условия залегания магматических пород

Доказательства происхождения и источника вещества таких первичных магм, как базальтовые, в силу объективных обстоятельств имеют лишь косвенный характер. В противоположность этому мы располагаем массой лабораторных и полевых данных, проливающих свет на происхождение и эволюцию производных магм. В частности, накоплены материалы многолетних полевых наблюдений об условиях нахождения магматических пород и их структурных взаимоотношениях с вмещающей средой. Как и следовало ожидать, условия залегания магматических тел различных видов тесно связаны не только с физико-химическими свойствами флюидной магмы, но так-

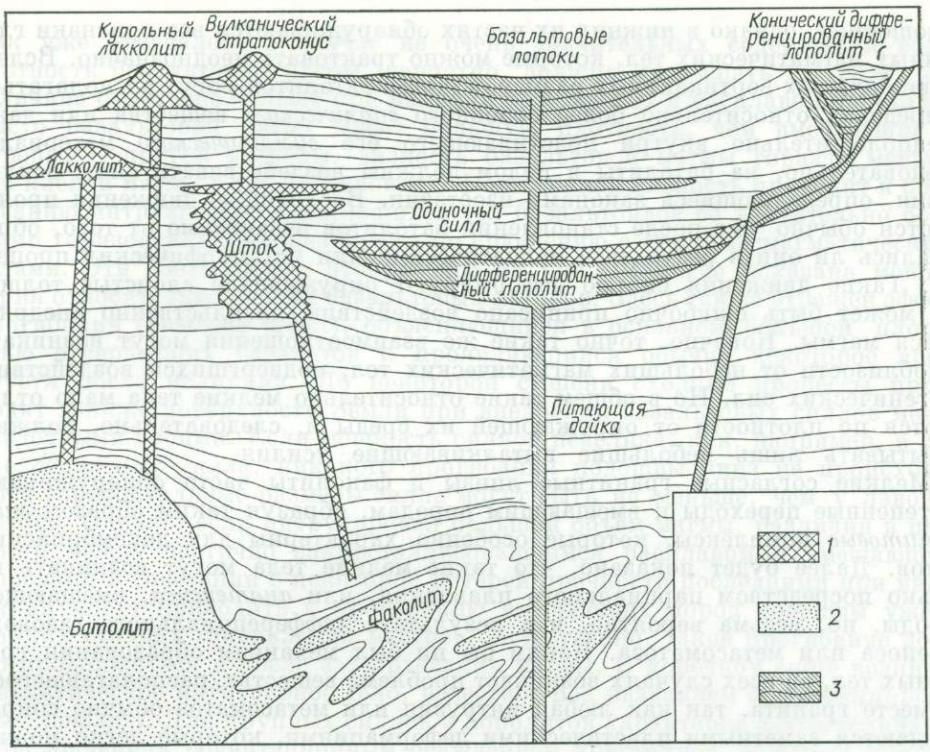


РИС. 12.9. Формы магматических тел различного состава в схематическом разрезе земной коры.

Обычно совмещенные здесь типы интрузивов вместе не встречаются. *1* — кислые магматические породы; *2* — кислые гнейсы; *3* — основные магматические породы.

же с природой вмещающих пород и свойствами самого магматического тела, формирующегося в результате охлаждения расплава. То есть множество наблюдающихся в магматических телах особенностей отражают их эволюцию в целом, которая лишь частично протекала в магматическом состоянии. Это общее положение наилучшим образом можно проиллюстрировать на примерах типичных условий залегания магматических тел основных и кислых горных пород в ко́ровой обстановке, схематически отображенных на рис. 12.9. Приведенная схема условно отвечает более или менее типичному разрезу через земную кору.

В нижней части рисунка показаны небольшие согласные тела гранитов, приуроченные к замкам складок и известные под названием *факолитов* [145]. Как станет ясно из дальнейшего изложения, истинно магматическая природа таких тел далеко не всегда несомненна, поскольку, очевидно, существуют метаморфические процессы, в результате которых могут возникать тела такой же формы. Кроме того, так как гранитные факолиты обычно образуются в глубинной обстановке, в которой также интенсивно проявляется региональный метаморфизм, первичная природа гранитных пород часто затушевывается постмагматическими явлениями. В тех случаях, когда много факолитов сливаются друг с другом, образуются более крупные тела, получившие название *батолитов*. Последние занимают площади в тысячи квадратных миль и слагают тысячи метров вертикального разреза. В кровле батолиты могут соприкасаться с относительно слабо измененными осадочными породами, находясь с ними в резко выраженных интрузивных взаимо-

отношениях, однако в нижних их частях обнаруживаются все признаки глубинных магматических тел, которые можно трактовать неоднозначно. Вследствие больших вертикальных размеров корни батолитов могут располагаться в пределах относительно более основного *сиалического* вещества или даже предположительно внутри подстилающего его *симатического* материала. Следовательно, на батолиты в целом должны воздействовать силы всплывания, определяющиеся законами изостазии. Восходящие движения проявляются обычно уже после становления батолитов независимо от того, образовались ли они в результате магматических или метаморфических процессов. Такие движения сильно деформируют окружающие слоистые толщи, что может быть ошибочно приписано воздействию насильственно внедрявшейся магмы. Конечно, точно такие же взаимоотношения могут возникать и поблизости от небольших магматических тел, подвергшихся воздействию орогенических сил. Но в общем такие относительно мелкие тела мало отличаются по плотности от окружающей их среды и, следовательно, должны испытывать лишь небольшие выталкивающие усилия.

Мелкие согласные гранитные линзы и факолиты часто обнаруживают постепенные переходы к вмещающим породам, образуя таким образом *мигматитовые* комплексы, которые особенно характерны для докембрийских щитов. Далее будет показано, что такие мелкие тела могут возникать не только посредством парциального плавления, или *анатексиса*, вмещающей породы, но, весьма вероятно, и в результате дифференциального газового переноса или метасоматоза. Каким бы ни был механизм образования гранитных тел, во всех случаях возникает проблема вещества, располагавшегося на месте гранита, так как любая интрузия или метасоматоз обычно сопровождаются заметными пластическими деформациями, которые легко можно связать как с увеличением, так и с уменьшением объема. В случае относительно крупных тел мы сталкиваемся с «проблемой пространства» для замещенных или смещенных вмещающих пород. При образовании таких крупных гомогенных тел гранита или гранодиорита, как, например, батолиты Сьерра-Невады и Айдахо, должно было проявляться массовое метасоматическое преобразование, или перераспределение, или ассимиляция магмой вмещающих пород в таких масштабах, которые вряд ли возможны в условиях ликвидуса. Альтернативное предположение — механическое раздвигание вмещающих пород магмой — представляется маловероятным. Эта же проблема, хотя и в меньшей степени, возникает применительно к относительно небольшим штокам, типа показанного на схеме. Такие штоки иногда занимают место неметаморфизованных вмещающих пород с небольшими структурными нарушениями окружающей среды [1].

По мере приближения к земной поверхности у интрузий кислой или щелочной магмы проявляется возрастающая тенденция к подниманию пород кровли с образованием в конечном счете типичных лакколитов. Если при этом вязкость магмы большая (а это вполне вероятно, поскольку на небольшой глубине летучие быстро теряются), вместо лакколитов образуются резко куполовидные тела [Paige, 1913] и в некоторых случаях магма может выступать над земной поверхностью. Экструзия вязкой магмы — одна из наиболее характерных особенностей кислого вулканизма: купола и иглы частично отвердевшей магмы нередко возникают на конусах стратовулканов наряду с извержениями пирокластики и излияниями более жидких лав (рис. 12.9, «вулканический стратоконус»).

Совершенно другими особенностями характеризуется основной магматизм. Прежде всего они обусловлены иной вязкостью магм, но по крайней мере частично связаны и с различиями плотности продуктов кристаллизации.

[1] Примером такого штока может служить прекрасно обнаженный интрузив Нотч-Пик в Юте [248].

Как уже отмечалось в случае не очень значительных содержаний воды, плотность базальтовой магмы, вероятно, должна превышать 2,7 г/см^3. Эта величина будет еще больше при наличии взвешенных в расплаве кристаллов. Часто базальтовая магма имеет большую плотность, чем вмещающие ее породы. С другой стороны, вязкость базальтовой магмы гораздо меньше, чем кислой магмы в тех же условиях. Пониженная вязкость приводит к образованию интрузивных и излившихся тел базальтоидов со значительно большими горизонтальными размерами по сравнению с кислыми магматическими телами. Эти соотношения отображены на рис. 12.9, где показана мощная серия относительно тонких базальтовых потоков. Здесь также отражен эффект прогибания (basining effect), объясняющийся в основном большой плотностью отвердевших базальтов и проявляющийся обычно некоторое время спустя после излияния. До некоторой степени сходные процессы происходят и ниже поверхности Земли при внедрении базальтовых силлов между осадочными слоями. Если мощность силлов невелика, как, например, в случае *одиночного силла*, никакого прогибания подошвы вниз не происходит, хотя горизонтальные размеры силла могут быть не меньше, чем у лавового потока. Однако, если интрудировал большой объем магмы, различия в плотности между частично закристаллизовавшимся расплавом и вмещающими породами в сочетании с некоторой потерей прочности последними при нагревании могут приводить к прогибанию вмещающих пород подошвы уже на ранних стадиях становления массива. Естественно, такое прогибание должно продолжаться и после затвердевания магмы. В конечном счете возникает магматическое интрузивное тело, известное под названием *дифференцированный лополит*. Для крупных силлов и лополитов характерна дифференциация, обусловленная гравитационным осаждением кристаллов. В самых крупных из таких интрузивов в результате дифференциации в верхних слоях возникают значительные массы кислых или средних пород (что также отображено на рисунке). Прекрасные примеры сильно дифференцированных лополитов — это хорошо известные Стиллуотерский комплекс в Монтане и Бушвелдский в Южной Африке.

Поскольку базальтовые магмы поступают из мантии, интрузивные тела базитов должны быть связаны с ней мощными питающими дайками. Такие дайки, обычно обладающие ровными стенками, имеют протяженность в сотни километров и приурочены к трещинам растяжения, характерным для неорогенных зон земной коры. Проявление базитового магматизма в обстановке относительного покоя находит выражение и в структурах лополитов, лишенных сколько-нибудь заметных признаков деформации, помимо обусловленной механическими усилиями в момент интрузии или приспособлением к гравитационному полю.

Иногда также базитовый магматизм ассоциируется со своеобразными блоковыми тектоническими движениями, в связи с чем образуются *кольцевые дайки*. В процессе становления интрузивов этого типа конусообразный блок вмещающих пород выталкивается кверху в направлении к земной поверхности, уступая место интрудирующей магме. При достаточно крупных размерах внедрившейся конусообразной массы в магме также проявляется дифференциация и возникают расслоенные комплексы, похожие на лополиты. К таким интрузиям относят хорошо известный Скергаардский комплекс в восточной Гренландии.

13. ДИФФЕРЕНЦИАЦИЯ И КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ МАГМ

Естественные ряды магматических горных пород и их значение

Результатом детальных исследований, выполненных петрографами XIX столетия, был вывод, что обычные магматические породы по вариациям валового состава образуют непрерывные ряды. Однако полное понимание эволюционного значения этих рядов, особенно в физико-химическом аспекте, пришло лишь в двадцатом столетии. Фундамент для этой интерпретации был заложен трудами таких исследователей, как Мишель-Леви и Фогт, а также строгими экспериментами и теоретическими построениями Н. Боуэна и его сотрудников. Проблема, поднятая этими исследователями, изучается до настоящего времени, и в современных работах обнаруживаются некоторые важные ее грани, которые фактически игнорировались не только основоположниками этого направления, но и большинством их последователей, в том числе и в последний период времени. Одно из наиболее важных современных достижений заключается в растущем понимании роли окисления, другой важный новый аспект — это влияние высокого общего давления на кристаллизацию, парциальное плавление и дифференциацию, особенно применительно к происхождению базальтовых (или габброидных) и андезитовых магм. В настоящее время эти две темы относятся к числу наиболее интенсивно разрабатываемых при петрологических исследованиях.

Магматические породы одного из наиболее важных эволюционных рядов изменяются по составу от «толеитового» базальта до риолита. Эта классическая «известково-щелочная серия», широко распространенная в континентальных батолитах и вулканических поясах орогенных регионов, а иногда также в океанических районах. Равным образом интересна и важна с генетической точки зрения габброидная серия расслоенных базитовых комплексов, представленных такими массивами, как Бушвелдский в Южной Африке и Скергаардский в Гренландии. Породы этого ряда, однако, значительно менее распространены, чем известково-щелочная серия. До недавнего времени полагали, что расслоенные габброидные комплексы отличаются от известково-щелочного ряда преимущественно степенью окисления, однако в настоящее время это положение считается неправильным. Хотя различия этих рядов отчасти действительно можно связывать со становлением в разной структурной обстановке и при различном содержании воды, тем не менее ясно, что факторы, которые приводят к возникновению в одних случаях известково-щелочной серии, а в других — к становлению массивов расслоенных габброидов, в настоящее время только-только начинают выясняться.

Расслоенные габброидные массивы предоставляют возможность наблюдать во всей ее полноте эволюцию дифференциации базальтовой магмы, которая, как полагают, осуществлялась посредством довольно понятного механизма фракционной кристаллизации. Эта особенность, однако, в очень сильной мере зависит от условий кристаллизации и реализуется лишь при становлении магматических тел в статичной, тектонически стабильной обстановке. Только в этом случае процесс дифференциации протекает до конца, и ее продукты сохраняются в той последовательности, в какой они осаждались в виде упорядоченных гравитационно-дифференцированных слоев. Все

эти особенности, к сожалению, не свойственны массивам известково-щелочных пород. Они никогда не бывают сложены расслоенными породами, закономерно изменяющимися от подошвы к кровле. Напротив, члены этого ряда проявляются в виде многофазовых интрузий, лавовых потоков или пирокластических образований. В крупных вулканических или плутонических провинциях между отдельными членами этого ряда обычно обнаруживаются неправильные взаимоотношения. Часто не удается установить сколько-нибудь четкой временно́й последовательности от базальтов до риолитов (или от габбро до гранитов), а иногда обнаруживаются прямо противоположные возрастные взаимоотношения. Кроме того, беспорядочные родственные магматические связи осложняются явлениями контаминации вмещающими магматические расплавы мантийными и ко́ровыми породами, а также изменениями состава, которые можно связывать с поздне- или постмагматическими процессами флюидного переноса вещества.

Несмотря на отмеченные выше трудности, известково-щелочная серия очень широко изучалась, и в настоящее время получены обширные материалы, способствующие ее пониманию. В процессе этих исследований установлены важные вариации химизма пород известково-щелочного ряда не только от провинции к провинции, но также отражающие постепенные переходы к другим относительно мало распространенным, но четко выделяющимся рядам с более специфическим химическим составом. В настоящее время представляется, что обычные вариации состава пород базальт-риолитового ряда могут быть обусловлены фракционной кристаллизацией базальтовых магм при значительных, но строго ограниченных изменениях исходного химического состава, в частности степени насыщенности или пересыщенности кремнеземом, а также содержания летучих. В тех же случаях, когда недосыщенная кремнеземом исходная магма соответствует щелочному базальту, возникает совершенно иная серия резко недосыщенных щелочных пород, в которую входят такие породы, как нефелиновые сиениты или фонолиты. При меньшей недосыщенности может возникать трахитовый ряд. Обсуждая дифференциацию базальтовой магмы, необходимо также рассматривать еще более необычные вариации с образованием таких пород, как карбонатиты. При современном состоянии знаний о родственных связях магматических пород полезно всегда помнить следующие вопросы:

1. Соответствуют ли известково-щелочной ряд и другие ряды магматических пород истинной эволюции расплава при фракционной кристаллизации базальтовых магм в ко́ровой обстановке или они так или иначе возникли в результате какого-то типа дифференциации при высоких давлениях в подкоровых зонах?

2. Обусловлены ли различия как внутри известково-щелочного ряда, так и между рядами вариациями состава родоначальной базальтовой магмы или они связаны с другими факторами, например с физической обстановкой?

3. В какой мере ряды магматических пород отражают иные механизмы дифференциации помимо фракционных кристаллизации или плавления?

4. Какую роль в образовании рядов магматических пород играют контаминация и другие внешние преобразующие процессы?

В настоящей главе мы попытаемся обсудить физико-химическую основу для правильной постановки этих и других вопросов, а в следующих главах будет предпринята попытка дать предварительные ответы на эти вопросы.

Гомогенная дифференциация

Имеются два общих способа дифференциации, посредством которых происходят изменения состава магмы, а именно: 1) гомогенная дифференциация, в которой участвует лишь сама магма, и 2) гетерогенная дифферен-

циация, осуществляющаяся с участием некоторых других фаз, флюидных или кристаллических, обособленных от магмы. Главный механизм первого способа дифференциации, который мы рассмотрим сначала,— это диффузия, градиенты химических потенциалов для которой могут возникать различными путями.

В полностью изолированной магматической системе, существующей при надликвидусных температурах, дифференциация может быть обусловлена разностью потенциалов силы тяжести. Подобная ситуация может, например, возникнуть в колонне изначально однородного по составу вещества, подвергающегося воздействию гравитационного поля. Вместе с тем дифференциация в такой колонне может быть вызвана и существующим в ней градиентом температуры. Приняв некоторые упрощающие допущения, можно записать феноменологическое выражение для вертикального потока вещества i в условиях гравитационного поля. Допустим, что рассматриваемое вещество представляет собой идеальный бинарный раствор с идентичными парциальными молярными объемами обоих компонентов. Тогда для потока i получаем следующее выражение:

$$J_i = -D\left(\frac{dc_i}{dh} - c_i\frac{M_i g}{RT}\right). \qquad (13.1)$$

В этом выражении D — обычный коэффициент диффузии, c_i — концентрация компонента i, M_i — его молекулярный вес, а g — ускорение силы тяжести. Совершенно очевидно, что второй член в скобках соответствует движущей силе гравитационного поля, тогда как первый — это обычный градиент концентрации. Подстановкой приемлемых величин c_i, M_i и T можно показать, что второй член в уравнении (13.1) для большинства реальных обстановок имеет ничтожную величину и, таким образом, при расчетах потока им обычно можно пренебрегать. Вместе с тем также очевидно, что именно этот член уравнения отражает приспособление системы к химическому (а следовательно, и к полному механическому) равновесию в гравитационном поле. Это позволяет нам считать, что подобное приспособление не имеет какого-либо серьезного значения в природе.

В настоящее время, насколько нам известно, отсутствует какая-либо информация о возможном значении диффузии, обусловленной одним лишь градиентом температуры (эффект Сорета) в системах, имеющих петрологическое значение [1]. Как будет показано, в любом случае термические градиенты, необходимые для функционирования этого эффекта, обычно гораздо менее продолжительны по сравнению с градиентами, обусловливающими обычную диффузию частиц.

Интересно теперь более детально рассмотреть случай диффузии частиц в магме в направлении градиента концентрации. Энергия активации этого процесса, по существу, должна быть такой же, как и при более сложных процессах, участвующих, например, в эффекте Сорета и движении вещества в гравитационном поле. Таким образом, обсуждаемый пример поможет понять и эти более сложные процессы.

Рассмотрим диффузию частиц в гомогенной базальтовой магме, так как это позволит непосредственно оценить некоторые особенности габброидных комплексов, а также прольет свет на другие проблемы. В целом рассматриваемая система будет не полностью гомогенной, поскольку допускается, что при некоторых граничных условиях, обусловленных градиентами концентрации, проявляется кристаллизация магмы. Тем не менее сама по себе диффузия осуществляется в магме, которая по своему состоянию прямо

[1] Это утверждение, конечно, не относится к переносу вещества в гетерогенных системах, обусловленному градиентами температуры, влияющими на константы равновесий (см. раздел «Квазиравновесные процессы», гл. 3).

сопоставима с полностью гомогенными системами. Допустим, что D не зависит от состава и изменяется в зависимости от T. Величина этого параметра выводится из общей вязкости, как уже говорилось в гл. 3. Это допущение подразумевает, что одна и та же статистическая единица вещества участвует как во флюидном потоке базальтовой магмы, так и в обсуждаемой диффузии или по крайней мере, что энергии активации в этих двух процессах одинаковые. Принятое допущение, разумеется, будет неправомочно при детальном рассмотрении любой конкретной ситуации, и тем не менее мы приведем доказательства того, что таким путем можно получить приемлемые результаты в пределах нескольких порядков величины D.

При допущении, что механизм диффузии подобен механизму течения жидкости и что $\lambda_1 = \lambda_2 = \lambda_3 = \lambda$, можно использовать уравнение (1.80) и (3.51), получив при этом соотношение

$$D = \frac{kT}{\eta\lambda}. \tag{13.2}$$

В этом выражении k — постоянная Больцмана, а λ — характеристическое межатомное расстояние, величину которого мы примем равной 10^{-8} см. Чтобы получить приблизительно правильные величины η для базальтовой магмы, можно использовать данные по вязкости, приведенные на рис. 12.5, или прибегнуть к методу расчета Шоу [725]. Вязкость магмы около линии ликвидуса при 1400° К составляет $\eta \cong 10^4$ П, хотя эта величина может изменяться примерно в 10 раз в зависимости от того, находится ли система в безводном состоянии или насыщена летучими. Подстановкой упомянутых величин T, λ и η в уравнение (13.2) получаем значение $D \cong 10^{-9}$ см^2/с. С целью грубого контроля этого результата мы можем сравнить его с экспериментально определенными величинами D, которые Боуэн [59] привел в своей классической статье о диффузии в системе альбит — анортит — диопсид. Эта система, в которой была изучена диффузия полевошпатовых компонентов в диопсидовом расплаве, по крайней мере отчасти должна быть сопоставима с системой базальтовой магмы. Однако все данные Боуэна относятся к температурам значительно выше базальтового ликвидуса. Для $T = 1773°$ К им было получено $D = 3{,}5 \cdot 10^{-6}$ см^2/с. Если вновь обратиться к рис. 12.5, то для рассматриваемого температурного интервала мы получим величину $\eta = 10^2$ П и соответственно при подстановке в уравнение (13.2) для базальтовой магмы мы получим величину $D = 10^{-7}$ см^2/с. Эта величина весьма близка к экспериментальным данным Боуэна, а следовательно, мы вправе полагать, что принятые нами допущения дают приемлемые величины D.

Получив величины D, вероятно справедливые в пределах нескольких численных порядков, можно рассматривать диффузию в принятой модели, граничным условием которой будет кристаллизация магмы. Эту систему можно представить как обширную интрузивную массу, например силл или лополит, которые медленно охлаждаются и кристаллизация в которых ограничивается пределами слоя около боковых стенок или подошвы (краевая зона). В этой зоне может происходить, например, отложение лишь одной кристаллической фазы — плагиоклаза или оливина. Можно ожидать, что по прошествии некоторого отрезка времени после интрузии градиенты температуры, за исключением самых незначительных, должны выравниваться в магматической массе [1]. Можно также ожидать, что в контакте с краевой зоной магма должна находиться в насыщенном состоянии, тогда как в направлении к внутренним частям магматической массы будет проявляться пересыщенность. Вследствие диффузии степень пересыщенности будет посте-

[1] Как будет показано ниже, это положение справедливо с точки зрения теплопроводности магмы.

пенно возрастать от краевой зоны к центру магматической массы. Следовательно, для рассмотренной модели можно принять две константы — концентрацию насыщения c_s и концентрацию максимального пересыщения c_0. При обсуждении модели мы будем иметь дело с переменной концентрацией пересыщения c, которая должна уменьшаться от c_s до c_0 по мере изменения расстояния x от краевой зоны. Приняв, что D — постоянная величина, интегрированием уравнения (1.76) можно получить простое выражение для концентрации c как функции x и t (времени). Это выражение отвечает второму закону диффузии Фикка. Граничные условия для интегрирования следующие:

$$c = c_0 \quad \text{при} \quad t = 0, \quad 0 < x < \infty,$$
$$c = c_s \quad \text{при} \quad x = 0, \quad 0 < t < \infty.$$

В результате прямого [148] интегрирования для относительной степени пересыщения (fractional degree of supersaturation) получаем следующее выражение:

$$\frac{c - c_s}{c_0 - c_s} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{x/2(Dt)^{1/2}} e^{-\beta^2}\, d\beta. \qquad (13.3)$$

Правая сторона уравнения (13.3) представляет собой хорошо известный интеграл вероятности, приведенный в пределах интегрирования β. Существуют таблицы величин этого интеграла для любых значений $x/(Dt)^{1/2}$. Прибегнув к таким таблицам и использовав ранее определенные величины D, можно получить значение относительной степени пересыщения как функции x для любого интервала времени, подставляемого в выражение $x\,(Dt)^{1/2}$. На рис. 13.1 графически отображены данные расчетов при помощи этого уравнения для трех интересных с геологической точки зрения временны́х интервалов. Из этого графика следует, что для периода порядка одного года нельзя ожидать сколько-нибудь заметного пересыщения в пределах расстояний

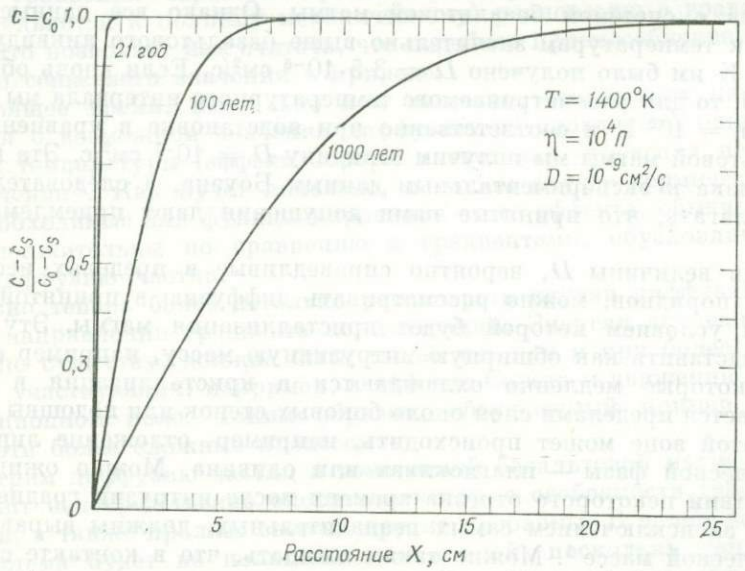


РИС. 13.1. Фракционная степень пересыщения $(c - c_s)/(c_0 - c_s)$ безводной базальтовой магмы диффундирующим компонентом как функция расстояния от точки насыщения (кристаллизации).

c_s — концентрации насыщения; c_0 — максимальная концентрация пересыщения; c — переменное пересыщение. Для простоты система рассматривается как бинарная. Диффундирующее вещество может быть представлено либо полевошпатовым, либо железомагнезиальным компонентом. Подробное объяснение см. в тексте.

более 1 см, тогда как для временны́х интервалов более 1000 лет существенны изменения степени пересыщения проявляются в пределах расстояний 10 см и более, которые вполне сопоставимы с масштабами полосчатости в расслоенных габброидных комплексах. Как указывал Боуэн [59], площадь, ограниченная каждой кривой и горизонтальной линией, соответствующей максимальному пересыщению ($c = c_0$), пропорциональна количеству кристаллов, осадившихся в данный временной интервал.

Рассматривая аналогичную проблему, Боуэн принимал, что максимум концентрации c_0 достигается во внутренней части магматической массы в результате более высокой температуры, а не пересыщения, как это принято нами. Однако, как указывал сам Боуэн, нельзя ожидать больших различий температуры между внутренними и краевыми частями плутонического магматического тела в связи с высокой теплопроводностью по сравнению с миграционной способностью вещества. Это легко можно показать подстановкой вместо c температуры T и вместо величины D выражения $K/C\delta$ в уравнении (13.3). В этом случае K — теплопроводность, C — теплоемкость, а δ — плотность магмы. Близкие к реальным величины этих констант составляют $K = 2 \cdot 10^5$ эрг/(см·с$^{-1}$), $C = 1{,}2 \cdot 10^7$ эрг/(г·°К$^{-1}$), а $\delta = 2{,}8$ г/см^3. Таким образом, $K/C\delta = 6{,}2 \cdot 10^{-3}$ (°К·см^2)/с. Из этого следует, что для одинаковых временны́х интервалов кривые относительного понижения температуры (fractional temperature decreage) $(T - T_s)/(T_0 - T_s)$ в зависимости от x должны сильно смещаться вправо по сравнению с приведенными на рис. 13.1 кривыми. Эти соотношения в свою очередь означают, что температурные градиенты должны исчезать значительно быстрее по сравнению с сопоставимыми градиентами состава.

Приведенные выше результаты в общем соответствуют ранним выводам Боуэна о том, что в любом крупном магматическом очаге, находящемся в существенно жидком состоянии, маловероятно проявление значительных изменений состава. По существу, во всех случаях большие скорости охлаждения сравнительно со скоростями массопереноса посредством диффузии должны приводить к кристаллизации раньше, чем сможет осуществиться сколько-нибудь значительная гомогенная дифференциация. Этот вывод, однако, не отрицает важной роли диффузии в переносе вещества на расстояние до метра или больше при кристаллизации. Вероятно, также недооцениваются эффекты взаимодействия диффузии с другими механизмами дифференциации магмы, например с конвекцией. Мы вернемся к этим вопросам при обсуждении дифференциации некоторых габброидных комплексов.

Гетерогенная дифференциация с отделением флюидной фазы

Эффект гравитационного поля. Выше уже говорилось, что при определенных условиях от магмы в результате несмесимости может отделяться вторая жидкая фаза. Однако расщепление силикатного расплава на две несмесимые составляющие может осуществляться лишь в очень ограниченном интервале валового состава. Кроме того, поскольку такая несмесимость реализуется лишь посредством механизма диффузии, проявление которого ограничено только что рассмотренными условиями, возникшие магматические пары должны вначале находиться в состоянии дисперсной суспензии. Эти диспергированные обособления вещества еще должны сегрегироваться в относительно крупные обособленные тела в результате действия гравитационных сил. Признаки таких суспензий одного силикатного расплава в другом иногда реально обнаруживаются, однако они еще далеко не полностью оценены петрографами. Другая форма несмесимости с образованием флюидной фазы очень широко и наглядно проявляется при магматизме, в частности ее при-

знаки в виде пузыристых пород неизменно присутствуют в вулканитах всех типов.

Отделение газовой фазы от магмы в сильной мере зависит от давления, поскольку этот процесс сопровождается большим изменением молярного объема. Следовательно, в этом случае возникают определенные сложности, которые отсутствуют при обычной несмесимости жидкостей. При рассмотрении этой проблемы обратимся к нескольким идеализированным ситуациям.

Рассмотрим вначале условия отделения флюидной фазы в изотермической колонне полностью жидкой магмы, на которую воздействует гравитационное поле. Для простоты допустим, что в газовой фазе присутствует только чистая вода, которая образует идеальный бинарный раствор с силикатной составляющей расплава. Далее примем, что растворимость воды в магме такая же, как в гранитном расплаве на рис. 12.2. Уравнение, соответствующее бинарному идеальному раствору в гравитационном поле, можно получить при значении $W = 0$ из уравнения (1.69):

$$\frac{X^{\beta}_{H_2O}}{1-X^{\beta}_{H_2O}} = \frac{X^{\alpha}_{H_2O}}{1-X^{\alpha}_{H_2O}} \exp\left[\frac{M_s - M_{H_2O}}{RT} g\Delta h\right]. \qquad (13.4)$$

В этом уравнении M_{H_2O} (=18 г/моль) — молекулярный вес воды, а, поскольку мы рассматриваем раствор как бинарный, M_s представляет собой «средний» молекулярный вес силикатных компонентов [1]. Для гипотетического «гранитного расплава», вероятно, можно принять величину $M_s = 50$ г/моль, близкую к молекулярному весу 1/5 ($KAlSi_3O_8$). Допустим, что $T = 1173°$ К (как на рис. 12.2), и примем, что Δh — величина положительная, тогда $X^{\beta}_{H_2O}$ в уравнении (13.4) можно рассматривать как верхний предел концентрации воды, определяющийся ее максимальной растворимостью в магматической колонне на данной глубине. Аналогичным образом $X^{\alpha}_{H_2O}$ можно рассматривать как переменную минимальную концентрацию воды в магматической колонне. Примем верхний предел растворимости воды равным 5 вес.%, что соответствует, исходя из рис. 12.2, глубине в 3 км. Тогда по расчету $X^{\beta}_{H_2O} = 0{,}128$, или 12,8 мол.%. На рис. 13.2 показана зависимость величины $X^{\alpha}_{H_2O}$ от глубины внутри магматической колонны (кривая *1*). Здесь же показана кривая максимальной растворимости воды в зависимости от глубины при температуре 1173° К (кривая *2*). Из этого графика видно, что при принятых условиях растворимости зависимость содержания воды от глубины при воздействии гравитационного поля очень невелика. Пересечение показанных на графике кривых соответствует глубине, на которой начинается образование газовых пузырьков. В данном случае это происходит на глубине 3 км. Если в пределах всей колонны в результате прогрессивного удаления воды выше этой точки устанавливается диффузионное равновесие, кривая *1* и точка ее пересечения с кривой *2* будут прогрессивно смещаться влево, а отделение пузырьков будет соответственно начинаться на все более высоких уровнях.

Только что рассмотренная система, несомненно, слишком идеализирована по сравнению с любой природной ситуацией. Прежде всего в магматической колонне должны существовать как вертикальные, так и горизонтальные градиенты температуры, которые будут обусловливать также градиенты химических и механических потенциалов в дополнение к наведенным гравитационным полем. Все это приведет к массо- и теплопереносу посредством как диффузии, так и конвекции. При этом последний процесс будет играть преобладающую роль. В результате простой профиль концентрации воды в гравитационном поле должен резко измениться. Кроме

[1] В этом уравнении также принимается, что парциальные молярные объемы $\overline{V}_{H_2O}$ и $\overline{V}_s$ идентичны.

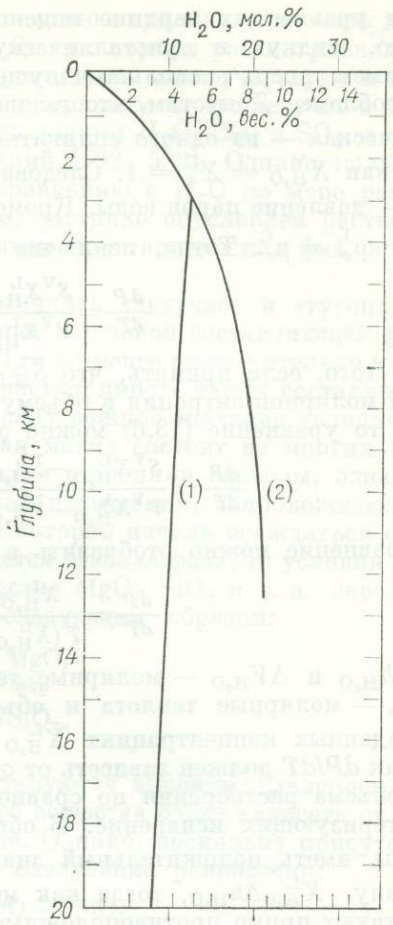


РИС. 13. 2. Зависимость насыщения силикатного расплава водой в верхней части магматической колонны от гравитационного поля.

Диаграмма резко упрощена допущениями идеальной растворимости воды в силикатах. По всей колонне принята однородная температура 1173° К. Кроме того, парциальные мольные объемы воды и силикатного расплава взяты одинаковые. Кривая *1* отображает вариации мольной доли воды в расплаве, а кривая *2* — вариации мольной доли насыщения. Подробные пояснения см. в тексте.

того, в реальной магматической колонне почти наверняка должны присутствовать кристаллы, что не только изменит плотность (и приведет к конвекции), но также вызовет дальнейшие изменения термических свойств магмы. Тем не менее рис. 13.2 представляет удобную модель наипростейшего возможного равновесного состояния воды, которое может быть достигнуто в магматической колонне.

Отделение флюидной фазы от кристаллизующейся магмы

Чаще всего флюидная фаза начинает отделяться лишь после начала кристаллизации магмы. В таких условиях между двумя типами фаз может происходить сильное взаимодействие, которое должно оказывать большое влияние на начало отделения флюидной фазы. Эти соотношения можно проиллюстрировать на примере двухкомпонентной системы, состоящей из трех фаз — жидкой, газообразной и кристаллической [537]. Эту систему приближенно можно отобразить с использованием соотношения Гиббса — Дюгема [уравнение (1.7)], которое для каждой фазы может быть записано следующим образом:

$$\begin{aligned} -V^{\mathrm{V}}\,dP + S^{\mathrm{V}}\,dT + X^{\mathrm{V}}_{\mathrm{H_2O}}\,d\mu^{\mathrm{V}}_{\mathrm{H_2O}} + X^{\mathrm{V}}_{s}\,d\mu^{\mathrm{V}}_{s} = 0,\\ -V^{\mathrm{L}}\,dP + S^{\mathrm{L}}\,dT + X^{\mathrm{L}}_{\mathrm{H_2O}}\,d\mu^{\mathrm{L}}_{\mathrm{H_2O}} + X^{\mathrm{L}}_{s}\,d\mu^{\mathrm{L}}_{s} = 0,\\ -V^{\mathrm{C}}\,dP + S^{\mathrm{C}}\,dT + X^{\mathrm{C}}_{\mathrm{H_2O}}\,d\mu^{\mathrm{C}}_{\mathrm{H_2O}} + X^{\mathrm{C}}_{s}\,d\mu^{\mathrm{C}}_{s} = 0. \end{aligned} \qquad (13.5)$$

В этих уравнениях верхние индексы V, L и C соответственно означают газовую, жидкую и кристаллическую фазы.

Примем теперь несколько допущений, которые необходимы для упрощения проблемы. Допустим, что газовая фаза состоит из одной воды, а кристаллическая — из одного силикатного вещества, так что $X_s^V = X_{H_2O}^C = 0$, тогда как $X_{H_2O}^V = X_s^C = 1$. Следовательно, при равновесии $P = P_{H_2O}$, где P_{H_2O} — давление паров воды. Кроме того, в этом равновесии [1] $\mu_{H_2O}^V = \mu_{H_2O}^C$ и $\mu_s^V = \mu_s^L = \mu_s^C$. Тогда, исключив химические потенциалы, получим

$$\frac{dP}{dT} = \frac{S^V X_{H_2O}^L + S^C X_s^L - S^L}{V^V X_{H_2O}^L + V^C X_s^L - V_s^L}. \quad (13.6)$$

Кроме того, если принять, что $\overline{S}_{H_2O}^L$, $\overline{V}_{H_2O}^L$, $\overline{S}_s^L$ и $\overline{V}_s^L$ соответствуют парциальной молярной энтропии и объему воды и силикатной составляющей жидкости, то уравнение (13.6) можно записать следующим образом:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{S^V X_{H_2O}^L - \overline{S}_{H_2O}^L X_{H_2O}^L - (X_s^L \overline{S}_s^L - S^C X_s^L)}{V^V X_{H_2O}^L - \overline{V}_{H_2O}^L X_{H_2O}^L - (X_s^L \overline{V}_s^L - V^C X_s^L)}. \quad (13.7)$$

Это уравнение можно отобразить в виде

$$\frac{dP}{dT} = \frac{X_{H_2O}^L \Delta h_{H_2O} - X^L \Delta h_s}{T(X_{H_2O}^L \Delta V_{H_2O} - X_s^L \Delta V_s)}, \quad (13.8)$$

где Δh_{H_2O} и ΔV_{H_2O} — молярные теплота и объем испарения H_2O, а Δh_s и ΔV_s — молярные теплота и объем растворения силикатного вещества при заданных концентрациях $X_{H_2O}^L$ и X_s^L.

Знак dP/dT должен зависеть от относительных величин изменения теплоты и объема растворения по сравнению с величинами тех же параметров, характеризующих испарение. В общем величины Δh_{H_2O}, Δh_s, ΔV_{H_2O} и ΔV_s должны иметь положительный знак, и если величина $X_s^L \Delta h_s$ превышает величину $X_{H_2O}^L \Delta h_{H_2O}$, тогда как между величинами $X_{H_2O}^L \Delta V_{H_2O}$ и $X_s^L \Delta V_s$ существуют прямо противоположные соотношения, то давление паров будет возрастать по мере понижения температуры, т. е. будут наблюдаться прямо противоположные соотношения по сравнению с равновесием между жидкостью и паром в отсутствие кристаллов. Этим объясняется явление «точки вторичного вскипания», очень часто обсуждающееся в петрологической литературе.

Таттлом и Боуэном [787] детально исследована система $NaAlSi_3O_8$ — $KAlSi_3O_8$ — H_2O, имеющая важное петрологическое значение и аналогичная только что рассмотренной в общем виде системе. Однако, так как эта система трехкомпонентная, в ней появляется дополнительная степень свободы. При любых заданных общем давлении и температуре кристаллизация полевого шпата может начаться еще до того, как система будет насыщена в отношении воды. При дальнейшем охлаждении по мере уменьшения количества жидкости величина P_{H_2O} возрастает, приближаясь к уровню насыщения. Однако при достижении изобарического насыщения дальнейшее охлаждение продолжается вдоль этой изобары и кипение происходит лишь при слабо уменьшающейся температуре. В процессе непрерывного кипения жидкость слегка обогащается водой, но ее абсолютное количество уменьшается еще более резко вплоть до полного исчезновения при завершении

[1] Соотношения $\mu_{H_2O}^V = \mu_{H_2O}^C$ и $\mu_s^V = \mu_s^C$ выдерживаются даже при допущении $X_s^V = X_{H_2O}^C = 0$. Это положение вытекает из того, что единственным ограничивающим условием слабой растворимости могут быть лишь стехиометрические фазы.

кристаллизации. Бернем и Дейвис [95] недавно опубликовали очень детальный анализ системы $NaAlSi_3O_8 - H_2O$. До сих пор мы рассматривали здесь только воду, однако в процессах дифференциации магм участвуют и другие летучие компоненты. Так, имеется основание полагать, что летучие в базальтовой магме представлены почти равными долями H_2O, CO_2 и SO_2, с легким преобладанием последних двух соединений [592, 593]. Однако количества CO_2 и SO_2, видимо, уменьшаются по сравнению с H_2O по мере развития дифференциации. Этот эффект, вероятно, частично обусловлен растворимостью газовой фазы, а частично осаждением кристаллических фаз, в состав которых входят сера и углерод.

Иногда бывает трудно четко разграничить «летучие» и «тугоплавкие» вещества, однако растворимость последних в газовой составляющей флюидной фазы обычно крайне ограниченна [1]. Тем не менее применительно к любой реальной магме мы должны учитывать растворимость таких составляющих, как SiO_2 и MgO в газовой фазе, имея в виду важное значение явления газового переноса вещества. Любая реальная магма состоит из многих компонентов и, следовательно, обладает многими степенями свободы, однако эта проблема отчасти упрощается для случая насыщения, сопровождающегося кристаллизацией. Рассмотрим магму, из которой начали осаждаться оливин и пироксен. Если от такой магмы отделяется газовая фаза, то условия равновесия требуют, чтобы некоторое количество MgO, SiO_2 и т. д. переходило в газовую фазу, что можно отразить следующим образом:

$$\underset{\text{расплав}}{MgO} \rightleftharpoons \underset{\text{пар}}{MgO}, \tag{13.a}$$

$$\underset{\text{расплав}}{SiO_2} \rightleftharpoons SiO_2. \tag{13.b}$$

Как известно, такие реакции стимулируются высоким давлением паров (гл. 8), так что количество растворенного вещества будет зависеть от содержания воды, а также MgO и SiO_2 в магме. Однако, поскольку присутствуют также кристаллы, должны иметь силу следующие равновесия:

$$\underset{\text{оливин}}{Mg_2SiO_4} \rightleftharpoons \underset{\text{пар}}{2MgO} + \underset{\text{пар}}{2SiO_2}, \tag{13.c}$$

$$\underset{\text{пироксен}}{MgSiO_3} \rightleftharpoons \underset{\text{пар}}{MgO} + \underset{\text{пар}}{SiO_2}. \tag{13.d}$$

Если принять, что кристаллы имеют строго стехиометрический состав, то константы равновесия этих реакций можно представить таким образом:

$$K_{(c)} = P^2_{MgO} P_{SiO_2}, \tag{13.9}$$

$$K_{(d)} = P_{MgO} P_{SiO_2}. \tag{13.10}$$

Отсюда следует, что $K^2_{(d)}/K_{(c)} = P_{SiO_2}$, а $K_{(c)}/K_{(d)} = P_{MgO}$. Эти соотношения выдерживаются и в отсутствие магмы. Однако в магматических условиях для любого данного давления воды растворимости должны быть гораздо больше вследствие высоких температур.

Основываясь на тех же соображениях и фактах, которые были приведены в работе Мори и Хессельгессера [539], можно полагать, что магматическая газовая фаза должна нести различные тугоплавкие составляющие [2], особенно силикатные, например полевые шпаты, а также окислы металлов. Растворимость последних, конечно, должна сильно возрастать в присутствии HCl. Как известно, реакции H_2O и паров HCl с тугоплавкими окис-

[1] Эти соотношения уже отмечались при рассмотрении массопереноса при метаморфизме.

[2] Содержания тяжелых металлов в такой газовой фазе детально обсуждаются с использованием термохимических данных в работе Краускопфа [427].

лами обычно имеют эндотермический характер и в то же время могут уменьшать число газовых молекул. Таким образом, если в магматической колонне на глубине при относительно высоких температурах и давлениях образуются пузырьки газовой фазы, которые затем переносятся кверху в область пониженных температур и давлений, то в этой области должна проявляться противоположная тенденция в реакциях летучей фазы, приводящая к осаждению окислов. Отсюда следует, что концепция газового переноса, которую особенно отстаивал Феннер [214], вполне согласуется с современными знаниями в области физикохимии магм. Тем не менее в каждом конкретном случае необходимы доказательства проявления того или иного механизма дифференциации [1].

Кристаллизация и гетерогенная дифференциация магм

Общие положения. Со времени появления трудов Боуэна в качестве главных механизмов дифференциации магм широко приняты кристаллизация, парциальное плавление и реакции между кристаллами и жидкостями. Эти представления в значительной мере основываются на лабораторных экспериментах и физико-химических соображениях, хотя они также подкрепляются многочисленными данными полевых наблюдений. Многие из таких природных соотношений фактически также были приведены Боуэном [60]. Тем не менее многочисленные существующие данные еще не позволяют однозначно интерпретировать в деталях дифференциацию наиболее обычных магматических рядов даже без учета других осложняющих факторов. Однако в настоящее время эта проблема, по крайней мере в большинстве случаев, четко определена.

К числу классических проблем в магматической петрологии относится дифференциация базальтовой магмы с образованием таких рядов горных пород, как расслоенные габброидные комплексы, известково-щелочные серии орогенных регионов или другие не столь широко известные магматические ряды. В настоящее время считают, что одна фракционная кристаллизация не способна обеспечить разнообразие составов, наблюдающееся в какой-либо конкретной магматической серии. Тем не менее можно представить доказательства, что этот способ дифференциации играл ведущую роль по крайней мере в некоторых важных магматических провинциях. В любом случае фракционная кристаллизация базальтовой магмы представляет собой процесс, с которого удобно начать общее обсуждение кристаллизации и дифференциации магм в целом.

Прежде всего приведем перечень видов совершенно необходимой информации (табл. 13.1), без которой невозможно проследить эволюцию любой системы, претерпевающей кристаллизацию и дифференциацию, независимо от того, представляет ли эта система упрощенную искусственную модель или очень сложную природную магму.

Очень важно знать состав исходной (родоначальной) магмы, поскольку небольшие вариации ее состава оказывают сильное влияние на ход дифференциации и проявляются как в различных линиях вариаций состава производных магм, так и в особенностях состава отделяющихся кристаллов. Например, преобладание гиперстена в нижнем габброидном комплексе массива Стиллуотер, Монтана, можно объяснить высоким содержанием этого минерала в нормативном составе исходной магмы. Точно так же важно знать в деталях состав и кристаллографические особенности отделяющихся минеральных фаз, поскольку в каждый данный момент состав магмы непрерывно

[1] Сомнительно, например, проявление газового переноса *внутри* магмы. Вместе с тем имеется масса доказательств важной роли газового переноса в магматических контактах и после консолидации магмы.

Таблица 13.1

Сведения, необходимые для оценки хода кристаллизационной дифференциации

1. Исходный состав системы, включая содержание летучих компонентов в первичной магме; эти данные удобно отображать в виде нормативных минералов
2. Состав и количества всех минералов, выделяющихся из расплава на различных стадиях кристаллизации
3. Моменты появления и исчезновения в продуктах кристаллизации каждой фазы
4. Идентификация и определение состава (включая летучие) возможных жидкостей данной последовательности дифференциации независимо от того, чем они представлены в настоящее время — закаленными стеклами или полнокристаллическими породами
5. Температура и общее давление на каждой стадии кристаллизации, определенные экспериментально или выведенные, исходя из ассоциаций фаз

изменяется в результате суммарного эффекта отделения кристаллов или их резорбции. При стехиометрическом составе кристаллов, выделяющихся в процессе первичной кристаллизации, связанное с этим изменение состава магмы выражается на пространственной диаграмме прямой линией. Однако если отделяющиеся первичные кристаллы представляют собой твердые растворы, то эта линия (путь кристаллизации) будет кривой. В условиях равновесия путь кристаллизации зависит лишь от температуры, общего давления и состава системы (выраженного в виде концентраций и коэффициентов активности компонентов). Однако в случае фракционной кристаллизации путь кристаллизации также зависит от степени фракционирования. Лишь в случае совершенной фракционной кристаллизации такой неравновесный процесс протекает проще. В случае совершенной равновесной кристаллизации с участием твердых растворов кристаллизация в принципе оканчивается с исчезновением жидкости, которая претерпевает лишь небольшие изменения состава. Основанием для этого утверждения служат предполагаемые полные реакции и обмен веществом между жидкостями и кристаллами. Однако при фракционной кристаллизации, когда такой обмен недостаточно полон или в случае совершенной фракционной кристаллизации, когда этот обмен вообще отсутствует, состав жидкости может изменяться настолько сильно, что жидкость может оставаться до наименьших возможных в этой системе температур.

При рассмотрении состава кристаллов или сосуществующих с ними жидкостей приходится учитывать не только хорошо известные окислы, приводимые в химических анализах горных пород, но также летучие компоненты, которые могут удаляться в процессе консолидации магмы. При этом необходимо также обязательно учитывать степень окисления железа, а не только его суммарное содержание.

Конечно, если для данного ряда пород, возникших в едином процессе дифференциации, имеется вся информация, перечисленная в табл. 13.1, и эти данные характеризуют каждую стадию процесса, то их практически достаточно для понимания петрологии такой магматической серии. Однако в действительности столь обширная информация не может быть получена даже для наиболее детально изученных искусственных систем. Как правило, имеется возможность изучения состава кристаллов и жидкости, температуры и давления лишь в ограниченном количестве точек, а для остальных случаев эти величины приходится получать экстраполяцией и интерполяцией.

Дифференциация течения и Маскокский интрузив. Бхаттачарджи и Смит [44] провели эксперименты, продемонстрировавшие процесс дифференциации течения, и объяснили вертикальную зональность пород подводящей дайки Маскокского интрузива, Северо-Западные территории, Канада. В текущей магме, содержащей кристаллическую и флюидную фазы, может происходить сегрегация кристаллов с образованием кумулятов, что обусловлено присущими такой магматической смеси свойствами потока. Кумуляты накапливаются в сторону от стенок в направлении центральной оси магматического канала. Такой процесс сегрегации получил название дифференциации течения и был теоретически и экспериментально изучен Бхаттачарджи и Смитом [44], Бхаттачарджи [42], Бхаттачарджи и Неру [43], а также Комаром [412, 413].

Питающая дайка Маскокского интрузива характеризуется вертикальной зональностью: нориты слагают края, а пикриты — центральную часть. В направлении от краев к центру дайки увеличиваются размеры и количество зерен оливина, а также величина отношения Mg/Fe, тогда как содержание плагиоклаза в этом направлении уменьшается, но увеличиваются размеры его зерен, содержание анортитового компонента, а также степень упорядоченности. В своих опытах и принятой модели Бхаттачарджи и Смит [44] установили следующие положения:

1. При ламинарном течении твердые частицы отделяются от стенок и количество их постепенно возрастает в направлении к центру по мере того, как смесь флюида с твердым материалом перемещается вверх в подводящем канале интрузива.

2. В процессе перемещения от стенок к центральной части происходит вращение сферических и шестоватых частиц.

3. Увеличение концентрации твердых частиц в направлении к центру возрастает по мере увеличения скорости течения или градиента сдвига. Этот процесс ускоряется в участках сужения подводящего магматического канала.

4. Скорость восходящего движения твердых частиц одинаковой формы возрастает по мере увеличения их размера. Эти экспериментальные данные позволяют предполагать, что кристаллизующиеся на ранней стадии существенно магнезиальные оливины в текущей магме должны были мигрировать в сторону от стенок подводящего канала, что приводило к обеднению остаточного флюида магнием по сравнению с железом. Таким образом, по мере развития этого процесса позднее кристаллизующиеся зерна должны были обогащаться железом. В этом аспекте дифференциация течения аналогична гравитационной. Бхаттачарджи [42] в других опытах по экспериментальному моделированию отчетливо установил, что дифференциация течения должна быть важным количественным фактором, обусловливающим фракционирование разных типов пород и возникновение минералогической зональности, а также способствующим химической дифференциации в природе.

Система MgO — FeO — Fe_2O_3— SiO_2. Эта система уже рассматривалась выше в разделе, посвященном химизму планет и метеоритов (гл. 5 и 6). Ее важное значение для петрологии земных пород обусловлено преимущественно тем, что она представляет собой важную подсистему базальтовых магм. Муан и Осборн [545] и Осборн [610], изучившие главные соотношения в условиях ликвидуса при общем давлении в 1 атм, нашли удобным описывать эту систему с точки зрения следующих четырех идеализированных способов кристаллизации:

1. Равновесная кристаллизация при постоянном общем составе конденсированной системы.

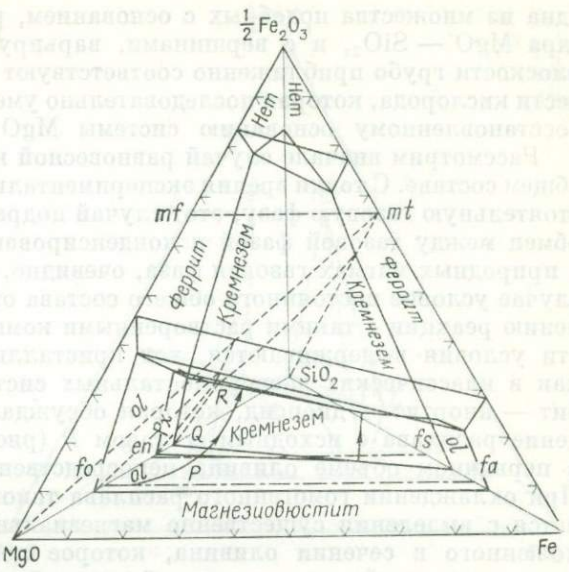


РИС. 13.3. Диаграмма фазового состава системы MgO — FeO — Fe_2O_3 — SiO_2 в молекулярных соотношениях [545, с изменениями].

На графике отображены пределы вариаций твердых растворов главнейших фаз и пути кристаллизации. Пунктирными линиями показана плоскость MgO—SiO_2—Fe_3O_4. Дальнейшее объяснение см. в тексте.

2. Фракционная кристаллизация при постоянном общем составе конденсированной системы.

3. Равновесная кристаллизация при постоянной летучести кислорода.

4. Фракционная кристаллизация при постоянной летучести кислорода.

Наиболее простые соотношения проявляются в первых двух из этих четырех способов кристаллизации, и, как будет показано далее, эти же два способа кристаллизации в наибольшей мере проявляются в естественных магмах.

На рис. 13.3 данная система графически отображена в пределах тетраэдра, основание которого представлено рассмотренной ранее системой MgO — — FeO — SiO_2 (гл. 5 и 6)[1]. Первичные фазовые объемы, или участки тетраэдра, в которых начинается кристаллизация данного минерала, на этом рисунке представляют собой неправильные полиэдры, подразделяющие весь тетраэдр на отдельные области. В каждой из таких областей присутствуют одна кристаллическая и одна жидкая фазы, а также газовая фаза, представленная смесью CO, CO_2, H_2 и H_2O. В экспериментальной системе эти газы представляют собой контролируемые смеси, которые определяют степень окисления и могут быть исключены при рассмотрении взаимоотношений конденсированных фаз. Внутри каждого участка тетраэдра имеются три степени свободы.

Первичные фазовые объемы разделяются поверхностями, соответствующими двум степеням свободы. В пределах этих поверхностей с жидкостью и газом сосуществуют две кристаллические фазы. В свою очередь эти поверхности пересекаются друг с другом, образуя моновариантные кривые, наиболее важные из которых протягиваются в нижней половине центральной части тетраэдра.

Здесь, в частности, соприкасаются первичные фазовые объемы оливина, пироксена, кремнезема и феррита. В правой части диаграммы три моновариантные кривые пересекаются с образованием четверной инвариантной точки *I*, в которой с жидкостью и газом сосуществуют все четыре кристаллические фазы.

Кроме того, на рис. 13.3 пунктирными линиями показана плоскость MgO — SiO_2 — Fe_3O_4, которая пересекает весь тетраэдр. Эта плоскость —

[1] Обзор исходных данных для систем, образующих другие грани тетраэдра, можно найти в работе Муана и Осборна [545].

одна из множества подобных с основанием, расположенным на ребре тетраэдра $MgO - SiO_2$, и с вершинами, варьирующими от $FeO_{3/2}$ до FeO. Эти плоскости грубо приближенно соответствуют поверхностям постоянной летучести кислорода, которая последовательно уменьшается в направлении к резко восстановленному основанию системы $MgO - FeO - SiO_2$.

Рассмотрим вначале случай равновесной кристаллизации при постоянном общем составе. С точки зрения экспериментальной системы, включающей самостоятельную газовую фазу, этот случай подразумевает условия, при которых обмен между газовой фазой и конденсированной системой невелик. Однако в природных магмах газовая фаза, очевидно, может отсутствовать, и в таком случае условие постоянного общего состава отвечает незначительному проявлению реакции с такими растворенными компонентами, как H_2O и CO. Если эти условия выдерживаются, ход кристаллизации должен быть таким же, как в классических экспериментальных системах, например в системе альбит — анортит — диопсид, которая обсуждалась в гл. 3. Рассмотрим поведение расплава с исходным составом P (рис. 13.3), который располагается в первичном объеме оливина непосредственно выше основания тетраэдра. При охлаждении гомогенного расплава такого состава кристаллизация начнется с выделения существенно магнезиального оливина состава *ol*, расположенного в сечении оливина, которое показано связанным с точкой P соответствующей соединительной линией. При дальнейшем охлаждении продолжается выделение оливина, и состав жидкости изменяется вдоль равновесной траектории PQ. Поскольку между жидкостью и кристаллами существует свободный обмен веществом, состав кристаллической фазы смещается по сечению оливина в направлении к конечному члену *fa*. Как и в случае трехкомпонентных систем, соединительная линия, которая соединяет составы жидкости и кристаллов, сосуществующих друг с другом, должна всегда проходить через точку P. Поскольку состав оливина всегда располагается в сечении *fo* — *fa*, кривая PQ должна лежать в плоскости, включающей как это сечение, так и точку P. Эта плоскость пересекает первичный фазовый объем пироксена в точке Q. После достижения составом жидкости точки Q непосредственно из расплава начинается кристаллизация пироксена, вместе с тем пироксен кристаллизуется в результате реакции растворенного в расплаве кремнезема с кристаллами оливина. Для упрощения диаграммы сечение пироксена не показано, однако поведение расплава в этом сечении точно такое же, как и в оливиновом. В точке Q ход кристаллизации прерывисто изменяется, и далее она следует по кривой QR, которая в точке R пересекается с другой моновариантной линией, после чего начинается осаждение феррита. С этого момента жидкость сосуществует с оливином, пироксеном и ферритом. Соединительные линии этих фаз образуют неправильный тетраэдр (не показаны на рис. 13.3), который непрерывно смещается вправо вдоль сечений, отдельно показанных на рис. 13.4. Последние капли жидкости будут исчерпаны и кристаллизация завершится в тот момент, когда треугольное основание этого тетраэдра достигнет точки P.

В случае фракционной кристаллизации при постоянном общем составе часть ранних кристаллов не вступает в реакцию с расплавом, в связи с чем эффективный состав всей системы несколько изменяется. Так, если кристаллизация начинается в точке P и магнезиальные оливины состава *ol* изолируются от расплава, эффективный состав системы уже более не отвечает точке P, а смещается вправо и вверх от этой точки. В результате не только составы жидкости смещаются по иной траектории, чем при равновесной кристаллизации, но также и состав конечных порций жидкости резко смещается в существенно железистую сторону диаграммы вдоль моновариантной линии. Фактически состав жидкости может смещаться до инвариантной точки I, в которой должен исчезнуть пироксен, или даже далее к точке тройной эвтек-

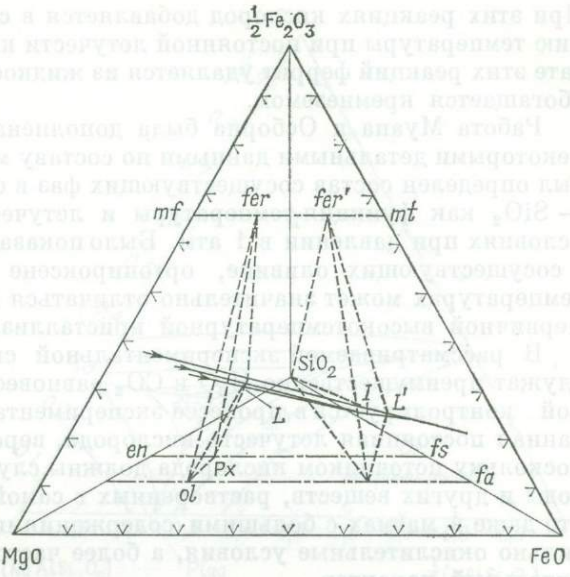


РИС. 13.4. Соотношения жидкостей и сосуществующих с ними фаз в системе MgO — FeO — Fe_2O_3 — SiO_2.

Показаны соединительные линии, как и на рис. 13.3; неправильные тетраэдры, которыми определяются сосуществующие фазы, обсуждаются в тексте.

тики на грани FeO — $FeO_{3/2}$ — SiO_2. На рис. 13.4 точка I' отражает состав этой конечной жидкости. Совершенно очевидно, что при такой очень резкой фракционной кристаллизации должно происходить чрезвычайно сильное обогащение железом по отношению к MgO.

На первой стадии кристаллизации, осуществляющейся по какой-либо траектории, подобной линии PQR, происходит увеличение отношения $FeO_{3/2}$/FeO в расплаве, но позднее, при достижении моновариантной линии, на которой начинается кристаллизация феррита, эта тенденция сменяется на обратную. Дальнейший ход кристаллизации фактически сопровождается последовательным уменьшением летучести кислорода, обусловленным падением температуры. Это и понятно, поскольку при любой данной летучести кислорода тенденция к окислению сильно возрастет по мере понижения температуры. Такие соотношения хорошо видны на диаграмме (рис. 5.4).

Рассмотрим кратко случаи кристаллизации в условиях постоянной летучести кислорода. При этом способе кристаллизации состав жидкости ограничен плоскостью (вернее, поверхностью) типа MgO — SiO_2 — Fe_3O_4 (которая упоминалась ранее). Однако точка, соответствующая точке P, которая отвечает общему составу, при кристаллизации должна удаляться от этой плоскости, поскольку кислород либо добавляется, либо вычитается. Эта точка валового состава движется вдоль «изосоставных линий», которые направлены из вершины кислорода тетраэдра Fe — Mg — Si — O. Система MgO — FeO — $Fe_{3/2}$ — SiO_2 образует в этом тетраэдре свой субтетраэдр. Очевидно, в этом случае жидкости не могут смещаться в направлении к грани FeO — $FeO_{3/2}$ — SiO_2 и, следовательно, не могут обогащаться FeO. Однако, если кристаллизация начинается, как и в рассмотренных выше случаях, в поле оливина или вообще в интервале составов базальтовых пород, жидкость в конечном счете будет смещаться в направлении к вершине SiO_2 и, следовательно, будет обогащаться кремнеземом. Подобное поведение контролируется следующими реакциями:

$$\underset{\text{расплав}}{3FeO} + \frac{1}{2}\underset{\text{газ}}{O_2} \rightleftharpoons \underset{\text{феррит}}{Fe_3O_4}, \qquad (13.e)$$

$$\underset{\text{расплав}}{2FeO} + \underset{\text{расплав}}{MgO} + \frac{1}{2}\underset{\text{газ}}{O_2} \rightleftharpoons \underset{\text{феррит}}{MgFe_2O_4}. \qquad (13.f)$$

При этих реакциях кислород добавляется в систему, что соответствует падению температуры при постоянной летучести кислорода. Возникший в результате этих реакций феррит удаляется из жидкости, и последняя соответственно обогащается кремнеземом.

Работа Муана и Осборна была дополнена Шпейделем и Осборном [739] некоторыми детальными данными по составу минералов. В этом исследовании был определен состав сосуществующих фаз в системе MgO — FeO — Fe_2O_3 — — SiO_2 как функция температуры и летучести кислорода в равновесных условиях при давлении в 1 атм. Было показано, что распределение Mg и Fe^{2+} в сосуществующих оливине, ортопироксене и магнетите при пониженных температурах может значительно отличаться от наблюдающегося в условиях первичной высокотемпературной кристаллизации.

В рассматриваемой экспериментальной системе источником кислорода служат преимущественно H_2O и CO_2 равновесной газовой фазы, состав которой контролируется в процессе эксперимента. В природе такая идеализированная постоянная летучесть кислорода, вероятно, никогда не реализуется, поскольку источником кислорода должны служить ограниченные количества воды и других веществ, растворенных в самой магме. Далее будет показано, что даже в магмах с большими содержаниями таких летучих создаются не сильно окислительные условия, а более часто они имеют довольно восстановительный характер.

Система $NaAlSi_3O_8$ — $CaAl_2Si_2O_8$ — $KAlSi_3O_8$ — SiO_2 — H_2O. Система альбит — анортит — ортоклаз — кремнезем — вода представляет собой не только важную подсистему базальтовых магм, но и играет особенно значительную роль по мере развития процесса дифференциации. При обсуждении этой системы в связи с кварц-полевошпатовыми метаморфическими породами приводилась тройная диаграмма субсолидусных соотношений полевых шпатов (рис. 9.11), отображающая важные явления несмесимости в этой группе минералов. В настоящем разделе также придется обращаться к этой диаграмме в связи с рассмотрением ликвидусных состояний.

Рассматривать эту систему удобно с использованием тетраэдра альбит — анортит — ортоклаз — кремнезем при некотором фиксированном давлении воды. На рис. 13.5 этот тетраэдр приведен для состояния насыщения водой

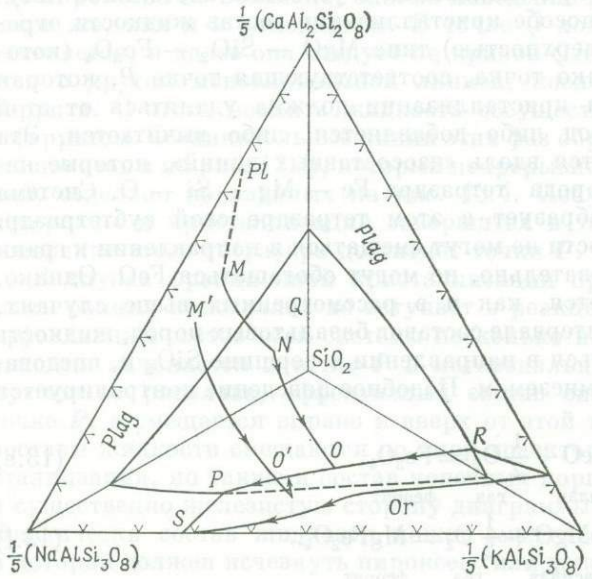


РИС. 13.5. Фазовая диаграмма системы $NaAlSi_3O_8$ — $CaAl_2Si_2O_8$ — $KAlSi_3O_8$ — SiO_2 — H_2O при давлении воды 5 кбар в молекулярных соотношениях компонентов.

Гипотетические фазовые объемы основаны на сходной диаграмме, приведенной в работе Бейтмана и др. [35]. Показаны возможные равновесия и направления фракционной кристаллизации, которые подробнее обсуждаются в тексте.

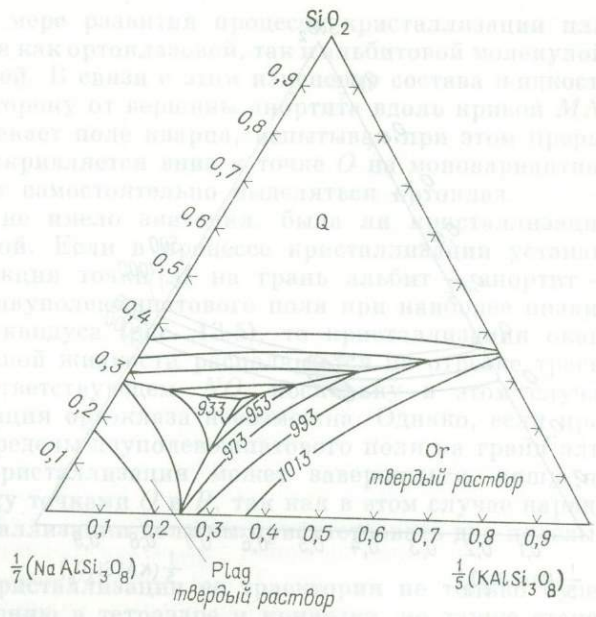


РИС. 13.6. Система $NaAlSi_3O_8$ — $KAlSi_3O_8$ — SiO_2 — H_2O при давлении воды 5 кбар в молекулярных соотношениях компонентов [485].
Температура в °К.

при давлении 5 кбар. Отображенные здесь соотношения основаны на существующих ограниченных экспериментальных данных [1]. В этом тетраэдре наиболее изучены базальная и фронтальная грани, которые отдельно показаны на рис. 13.6 и 13.7 [2]. Эти диаграммы необходимо также оценить в свете данных Таттла и Боуэна [787] по системе альбит — ортоклаз — кремнезем —

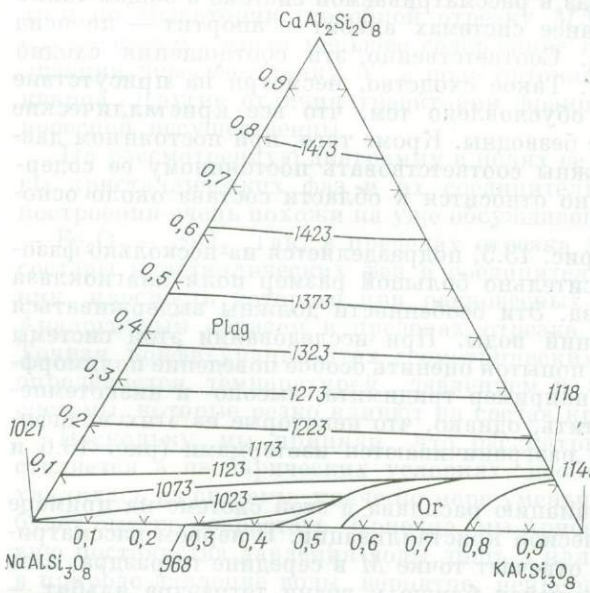


РИС. 13.7. Система $NaAlSi_3O_8$— $KAlSi_3O_8$ — $CaAl_2Si_2O_8$ — H_2O при давлении воды 5 кбар в молекулярных соотношениях компонентов [862].

[1] Для основания тетраэдра использованы материалы Лата и др. [484], для системы альбит — анортит — ортоклаз — данные из работы Йодера и др. [862], а сечение анортит — кремнезем приведено по Стюарту [746]. Некоторые границы фаз заимствованы из ранее упоминавшейся работы Бейтмана и др. [35], в которой также приведена сходная диаграмма.

[2] Такие диаграммы, соответствующие безводным проекциям в системах, насыщенных водой, называются «поверхностями насыщения» [787].

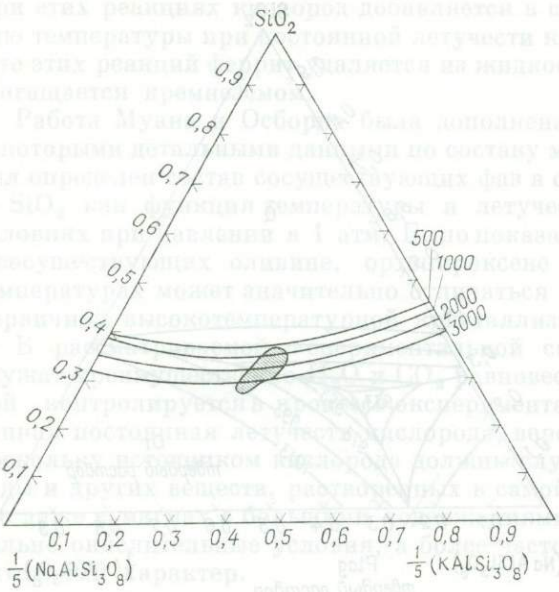


РИС. 13.8. Зависимость фазовой границы полевой шпат — кремнезем от давления воды в системе $NaAlSi_3O_8$ — $KAlSi_3O_8$ — SiO_2 — H_2O, представленной в молекулярных соотношениях компонентов [787].

Заштрихованный участок отображает область составов природных гранитов.

вода. В этой части тетраэдра особое внимание привлекает смещение составов в направлении вершины кремнезема, в частности смещение в этом направлении границы полевой шпат — кремнезем, а также появление поля лейцита при пониженных давлениях воды. На рис. 13.8 приведены положения фазовой границы полевой шпат — кремнезем при различных давлениях воды.

Качественные соотношения фаз в рассматриваемой системе в общем такие же, как и в обсуждавшихся ранее системах альбит — анортит — диопсид и MgO — FeO — $FeO_{3/2}$ — SiO_2. Соответственно эти соотношения сходно отображаются и на диаграммах. Такое сходство, несмотря на присутствие значительных количеств воды, обусловлено тем, что все кристаллические фазы в рассматриваемой системе безводны. Кроме того, при постоянном давлении воды эти диаграммы должны соответствовать постоянному ее содержанию в расплавах, что особенно относится к области состава около основания тетраэдра [787].

Тетраэдр, изображенный на рис. 13.5, подразделяется на несколько фазовых объемов. Характерен относительно большой размер поля плагиоклаза по сравнению с полем ортоклаза. Эти особенности должны выдерживаться и в условиях пониженных давлений воды. При исследовании этой системы не предпринималось каких-либо попыток оценить особое поведение полиморфных модификаций кремнезема, например тридимита, высоко- и низкотемпературного кварца. Можно заметить, однако, что некоторые из этих модификаций, вероятно, приближенно разграничиваются изотермами (рис. 13.6 и и 13.7).

Проиллюстрируем дифференциацию расплава в этой системе на примере двух различных путей изобарической кристаллизации. В первом рассматриваемом случае исходный состав отвечает точке M в середине тетраэдра, а во втором — точке M', располагающейся ближе к грани тетраэдра альбит — анортит — ортоклаз (рис. 13.5). Поскольку в обоих случаях точки исходного состава расплавов располагаются в поле плагиоклаза, первая часть путей кристаллизации должна быть довольно сходна с уже обсуждавшейся для системы альбит — анортит — диопсид (гл. 2). В начале кристаллизации состава M выделяется обогащенный анортитовым компонентом плагиоклаз, соответствующий точке pl, которая на диаграмме соединена с M пунктирной

соединительной линией. По мере развития процесса кристаллизации плагиоклаз начинает обогащаться как ортоклазовой, так и альбитовой молекулой, но преимущественно последней. В связи с этим изменение состава жидкости будет резко отклоняться в сторону от вершины анортита вдоль кривой MN. В точке N эта кривая пересекает поле кварца, испытывая при этом прерывистое изменение, а затем искривляется вниз к точке O на моновариантной кривой, после чего начинает самостоятельно выделяться ортоклаз.

До настоящего момента не имело значения, была ли кристаллизация равновесной или фракционной. Если в процессе кристаллизации устанавливается равновесие и проекция точки M на грань альбит — анортит — ортоклаз располагается вне двуполевошпатового поля при наиболее низких возможных температурах ликвидуса (рис. 13.5), то кристаллизация оканчивается, когда состав конечной жидкости располагается на отрезке траектории кристаллизации, соответствующем NO, поскольку в этом случае самостоятельная кристаллизация ортоклаза невозможна. Однако, если проекция точки M попадает в пределы двуполевошпатового поля на грани альбит — анортит — ортоклаз, кристаллизация может завершиться лишь на моновариантной кривой между точками O и P, так как в этом случае наряду с кварцем в продуктах кристаллизации должны присутствовать два полевых шпата.

В случае фракционной кристаллизации ее траектория не только будет отличаться по своему положению в тетраэдре и кривизне, но также станет значительно длиннее, как это уже было показано для других систем. Траектории MNO может соответствовать смещение состава жидкости вплоть до инвариантной точки P. В случае пониженного давления воды траектория кристаллизации при таком резком фракционировании должна достигать минимума, показанного на рис. 13.8.

Кристаллизация, начинающаяся в точке M', вначале будет осуществляться по траектории, подобной отрезку MN. Однако, поскольку в данном случае система имеет меньшее содержание кремнезема, траектория кристаллизации пересечет точку N' в поле ортоклаза раньше, чем точку O' в поле кварца. Другие отличия траектории фракционной кристаллизации от равновесной несущественны.

На рассмотренную диаграмму в целях ее упрощения не наносились составы кристаллических фаз и их соединительные линии, поскольку все эти построения очень похожи на уже обсуждавшиеся для системы MgO — FeO — Fe_2O_3 — SiO_2. Так, в пределах отрезка NO траектории кристаллизации, составы кристаллических фаз и соединительные линии образуют треугольник, плоскость которого при равновесных условиях пересекает точку M. Аналогичным образом в пределах отрезка OP коноды образуют тетраэдр. Точная конфигурация этих геометрических элементов, конечно, полностью определяется температурой, давлением и эффективным валовым составом системы, которые резко влияют на состав кристаллических фаз.

Поскольку мы приняли, что рассматриваемая кристаллизация осуществляется в изобарических условиях, необходимо, чтобы вода непрерывно удалялась из системы, иначе по мере уменьшения количества расплава P_{H_2O} будет быстро возрастать. Конечно, мы прибегли к идеализированному условию постоянства давления воды лишь в иллюстрационных целях, тогда как в природе давление воды, вероятно, непрерывно возрастает в процессе дифференциации. В конечном счете, однако, максимальная величина P_{H_2O} равна общему давлению или определяется проницаемостью вмещающей среды.

У рассматриваемой подсистемы имеется одна особенность, из которой вытекают некоторые важные петрологические выводы. Эта особенность заключается в том, что минимальные температуры ликвидуса, возможные в этой системе, вероятно, всегда располагаются в основании тетраэдра (рис. 13.5)

или его аналогов при других давлениях воды. Существуют, правда, четверные эвтектические точки, подобные показанной на рис. 13.6, а также минимум типа показанного на рис. 13.8. Вследствие этого жидкости, возникающие при дифференциации в поле плагиоклаза, могут достигать основания системы альбит — ортоклаз — кремнезем (анортит отсутствует) лишь в этой низкотемпературной области. И обратно, расплавы с небольшим содержанием анортитового компонента, располагающиеся в области существенно ортоклазовых составов диаграммы, не возникают в процессе дифференциации жидкостей, исходный состав которых располагается в поле плагиоклаза. Представляется, однако, что составы большинства пород общего гранитоидного характера проецируются в область близ тройного минимума, как это было показано Таттлом и Боуэном [787] (рис. 13.8).

Изотермическая и адиабатическая кристаллизация. Во многих магматических системах со значительными количествами воды возможна кристаллизация в изотермических условиях, возникающих при одновременной непрерывной утрате тепла этой системой. Более того, в некоторых системах кристаллизация может осуществляться даже в условиях, когда выделяющееся в ее процессе тепло не может удаляться из системы и фактически происходит повышение температуры. Такая кристаллизация, конечно, сопровождается удалением из расплава значительных количеств воды и соответствующим падением P_{H_2O}, в связи с чем температура ликвидуса возрастает быстрее, чем фактическая температура системы. Такое поведение особенно характерно для системы альбит — ортоклаз — SiO_2 — H_2O, очень детально рассмотренной Таттлом и Боуэном [787]. Подобные же соотношения, вероятно, проявляются в системе альбит — анортит — ортоклаз — SiO_2 — H_2O и даже в более сложных системах известково-щелочного и других магматических рядов.

Влияние воды на ликвидусные соотношения в магмах. При обсуждении экспериментальных данных по кварц-полевошпатовым системам было показано, что вода весьма значительно влияет на их поведение. Главная роль воды при этом, конечно, обычно сводится к понижению температуры ликвидуса, что эквивалентно увеличению растворимости полевых шпатов и кварца. Этот эффект вполне согласуется с данными, известными о реакциях между водой и расплавами с сильно полимеризованными кремнеземистыми структурами (гл. 12). В связи с этим нет ничего неожиданного и в том, что сходный эффект проявляется и в расплавах, соответствующих по составу естественным горным породам. Особенно интересно и важно для петрологических интерпретаций поведение базальта при варьирующем давлении воды, изученное Йодером и Тилли [863]. Из результатов экспериментов этих авторов с типичным толеитовым оливиновым базальтом (рис. 13.9) вытекает несколько положений:

1. Значительное понижение температуры ликвидуса определяется началом кристаллизации оливина.

2. Во всех опытах при любых давлениях воды первыми кристаллизующимися минералами были оливин и пироксен.

3. По мере повышения давления воды температура начала кристаллизации плагиоклаза сильно понижалась в связи с соответствующим увеличением растворимости этого вещества. Эти соотношения приводили к резкому расширению температурного интервала кристаллизации или плавления.

4. При повышенных давлениях воды непосредственно из расплава кристаллизовался амфибол и имела место реакция между плагиоклазом и железомагнезиальными минералами.

5. Область кристаллизации безводных базальтоидных или габброидных

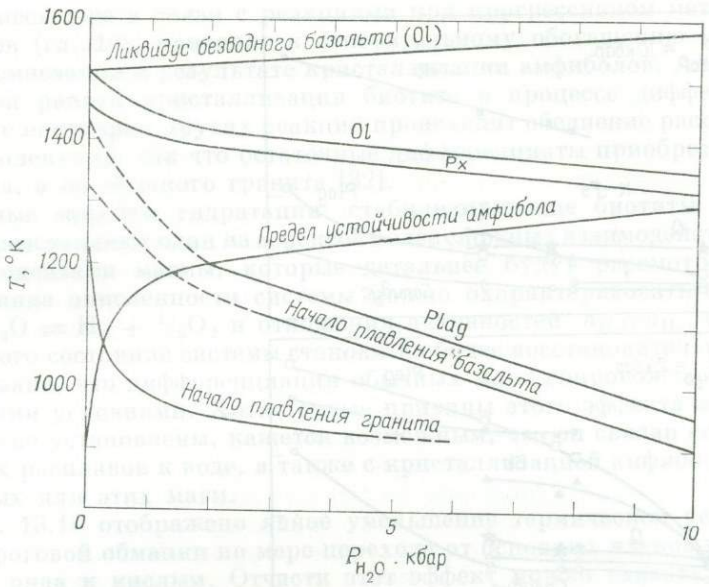


РИС. 13.9. Схематизированная диаграмма состояния природной системы оливиновый толеит — вода [863].

В связи с неопределенностью нижние границы по температуре пироксена и оливина и верхняя граница по температуре сфена не показаны.

минеральных ассоциаций фактически ограничивается давлениями воды менее 2000 бар.

Необходимо подчеркнуть, что температура кристаллизации плагиоклаза наиболее резко понижается в пределах первых 2000 бар P_{H_2O}, т. е. в условиях, когда амфибол неустойчив. Следует также отметить, что в конкретном экспериментально изученном Йодером и Тилли образце порядок начала кристаллизации оливина, пироксена и плагиоклаза был одинаковым при всех давлениях воды, однако это условие не всегда выдерживается. Йодер и Тилли [863] специальными опытами установили, что кристаллизация некоторых высокоглиноземистых базальтов при низких давлениях воды начинается с плагиоклаза, однако при давлении воды выше 2000 бар плагиоклаз кристаллизуется позже оливина и пироксена.

На рис. 13.9 показана также кривая начала плавления типичного гранита, установленная Таттлом и Боуэном [787]. Минимум этой кривой плавления хорошо совпадает с величинами T и P_{H_2O} тройного минимума в системе альбит — ортоклаз — SiO_2 — H_2O (рис. 13.8). Однако интервал плавления гранита значительно уже по сравнению с базальтом, поскольку в области ликвидуса отсутствуют такие тугоплавкие фазы, как пироксен и роговая обманка.

На рис. 13.10 отображены общие особенности плавления типичных пород известково-щелочного ряда. Эта диаграмма заимствована из работы Пивинского [624]. Из диаграммы видно, что повышение давления воды приводит в этой серии к таким же примерно результатам, как и в базальтовых расплавах. В частности, с увеличением P_{H_2O} заметно возрастает растворимость кварц-полевошпатовых компонентов по сравнению с железомагнезиальными.

Помимо прямого влияния воды и других летучих компонентов на растворимость минералов устанавливается и менее заметное влияние летучих на поля устойчивости минералов и их взаимоотношения. К числу наиболее важных из этих эффектов относятся сложные соотношения между составом растворенных летучих и состоянием окисленности и гидратированности системы,

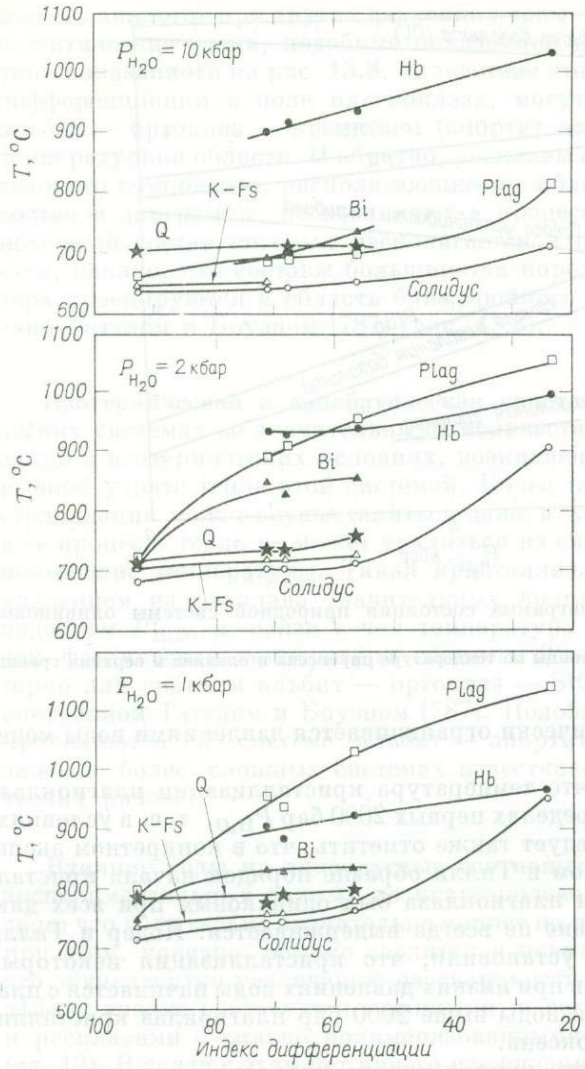


РИС. 13.10. Границы устойчивости типичных минеральных фаз пород известково-щелочной серии при различных давлениях воды [624].

На горизонтальной оси отложены составы горных пород известково-щелочной серии, выраженные в величинах индекса дифференциации, соответствующего сумме нормативных кварца, ортоклаза и альбита (в вес. %).

включая как расплав, так и сосуществующие с ним кристаллические фазы. Необходимо подчеркнуть, что в магмах эти состояния в сильной мере зависят друг от друга. Однако детально рассматривать эти эффекты удобнее после того, как будут охарактеризованы некоторые специфические типы горных пород, в которых установлены некоторые соотношения, проливающие свет на обсуждаемую проблему.

Кристаллизация амфиболов и слюд. Влияние кристаллизации этих минералов на направление дифференциации магмы уже давно и достаточно обстоятельно охарактеризовано Боуэном [60]. При обсуждении этих соотношений, как и в предыдущих случаях, будет использована информация о составе минералов, поскольку такие данные определяют характер и степень обеднения магмы элементами. Например, нередко амфиболы, выделяющиеся из магм плутонической известково-щелочной серии, обогащены нормативным анортитом по сравнению с альбитом и содержат меньше кремнезема, чем полевые шпаты или пироксены. Такие особенности стехиометрии,

обсуждавшиеся уже в связи с реакциями при прогрессивном метаморфизме амфиболитов (гл. 10), приводят к относительному обогащению магмы альбитом и кремнеземом в результате кристаллизации амфиболов. Аналогичным образом при ранней кристаллизации биотита в процессе дифференциации в результате некоторых других реакций происходит обеднение расплава ортоклазовой молекулой, так что остаточные дифференциаты приобретают состав трондьемита, а не обычного гранита [32].

Эти явные эффекты гидратации, стабилизирующие биотиты и роговые обманки, представляют один из аспектов более сложных взаимодействий с летучими компонентами магмы, которые детальнее будут рассмотрены ниже. Так, состояние окисленности системы можно охарактеризовать с помощью реакции $H_2O \rightleftharpoons H_2 + {}^1/_2O_2$ и отношения активностей a_{H_2O}/a_{H_2}, с уменьшением которого состояние системы становится более восстановительным. Далее будет показано, что дифференциация обычных магм сопровождается восстановительными условиями. Хотя точные причины этого эффекта экспериментально еще не установлены, кажется возможным, что он связан со сродством силикатных расплавов к воде, а также с кристаллизацией амфиболов и слюд, характерных для этих магм.

На рис. 13.10 отображено явное уменьшение термической устойчивости биотита и роговой обманки по мере перехода от основных членов известково-щелочного ряда к кислым. Отчасти этот эффект можно связать с увеличением отношения Fe/Mg в этих минералах, поскольку их железистые разности, как известно, менее устойчивы термически по сравнению с магнезиальными. Вместе с тем этот эффект можно объяснить и следующим образом. В случае равновесия биотита с расплавом для флогопитового его компонента получаем следующие соотношения:

$$\underset{\text{флогопит}}{KMg_3AlSi_3O_{10}(OH)_2} \rightleftharpoons KO_{1/2} + 3MgO + \underset{\text{расплав}}{AlO_{3/2}} + 3SiO_2 + H_2O.$$

Соответствующее уравнение равновесия можно записать:

$$(X^{Bi}_{Mg})^3 K = X^{L}_{KO_{1/2}} (X^{L}_{MgO})^3 X^{L}_{AlO_{3/2}} (X^{L}_{SiO_2})^3 P_{H_2O} \phi (P, T, X),$$

где X — мольные фракции составных частей, обозначенных соответствующими символами, а $\phi (P, T, X)$ — произведение коэффициентов активности. Аналогичные соотношения приложимы также и к железистым членам минералов. Из химических анализов горных пород, имеющих индекс дифференциации от 60 до 95, явствует, что возрастание $X^{L}_{KO_{1/2}}$, $X^{L}_{AlO_{3/2}}$ и $X^{L}_{SiO_2}$ при увеличении содержания соответствующих компонентов происходит гораздо медленнее по сравнению со скоростью уменьшения X^{L}_{MgO}. Подобные же соображения применимы к CaO, которая определяет устойчивость роговой обманки. Эти соотношения выявляются при рассмотрении таблицы отношений компонентов в двух массивах — тоналитовом интрузиве Картридж-Пасс (T) и интрузиве биотитового гранита Динки-Крик (G) [623]:

Компоненты	T/G
MgO	2,5/0,10
FeO	3,62/0,64
CaO	5,92/1,0
SiO_2	59,14/75/4
$AlO_{3/2}$	18,23/13,5
$KO_{1/2}$	2,19/4,6

Следует также отметить, что X^{M}_{Mg} и X^{M}_{Fe}, подверженные наибольшим изменениям, в уравнении равновесия присутствуют в третьей степени. Таким обра-

зом представляется, что уменьшение термической устойчивости железомагнезиальных минералов в последовательности от основных к кислым магмам по крайней мере частично обусловлено понижением концентрации их наиболее характеристичных компонентов в расплаве.

Сопоставим рассмотренный эффект с дифференциальным увеличением растворимости кварц-полевошпатовых и железомагнезиальных составных частей в зависимости от давления воды (гл. 14). Хотя давление воды стабилизирует железомагнезиальные минералы сравнительно с полевыми шпатами в области ликвидуса, темноцветные минералы подвергаются интенсивному фракционированию и удаляются из магмы. Такое фракционирование в свою очередь приводит к уменьшению концентрации MgO, FeO, CaO и т. д. в гранитном расплаве и в конечном счете — к термической дестабилизации железомагнезиальных минералов, в состав которых входят эти компоненты.

Парциальное плавление (анатексис). Дифференциация может осуществляться не только в процессе кристаллизации, но также и при парциальном, или дифференциальном, плавлении или растворении уже существующих пород. После такого плавления, или анатексиса, образовавшаяся жидкость может отделяться от кристаллического остатка, перемещаться на различные расстояния и внедряться во вмещающие породы. Лишь в редких случаях новообразованный расплав остается на месте, поскольку на него всегда воздействуют различные силы, по крайней мере гравитационные.

Вероятно, анатексис играет важную роль в генерации базальтовых магм в условиях больших глубин, однако наиболее часто он обсуждается в связи с образованием гранитных расплавов, поскольку лишь они могут легко возникать при температурах, свойственных земной коре. При этом требуется решить вопрос, за счет каких пород — магматических или осадочных — может возникать гранитный расплав.

Так же как и в случае кристаллизации, необходимо отличать плавление при равновесных и неравновесных условиях. Равновесное плавление, как и равновесная кристаллизация, по существу, представляет собой идеализированный процесс. Появление и исчезновение кристаллических фаз должны происходить строго в обратном порядке по сравнению с равновесной кристаллизацией той же системы. Следовательно, первые капли жидкости должны иметь такой же состав, как последняя порция расплава, кристаллизующегося при тех же температурах и давлениях. Так же как и при кристаллизации, состав, температура и давление исходного анатектического расплава в сильной мере определяются валовым составом системы. Например, в системе альбит — ортоклаз — SiO_2 — H_2O (рис. 13.6) состав первой жидкости, появляющейся при повышении температуры, будет совпадать с четверным минимумом лишь в том случае, если валовой состав системы располагается в пределах одного из трех треугольников, в котором состав первой жидкости также совпадает с этим минимумом. При любом другом валовом составе, располагающемся дальше от этого минимума, равновесное плавление может начаться лишь при несколько более высокой температуре. Это положение иллюстрируется различными температурами начала плавления гранита и базальта (рис. 13.9). Такие же соотношения должны выдерживаться практически в любой системе, представляющей интерес для петрологии, поскольку они определяются свойствами повсеместно присутствующих твердых растворов [1]. При неравновесном плавлении масса по своему структурному состоянию или составу не соответствует температуре и давлению, при которых проявляется плавление. Подобные соотношения наблюдаются, например, в случае плавления зонального плагиоклаза или кристалла низкотемпературного микро-

[1] См. также работу Пресналла [629], посвященную геометрическому анализу процесса парциального плавления.

клина, прежде чем в результате диффузии они достигнут истинной гомогенности или соответствующего структурного состояния. В случае неравновесного структурного состояния вещества трудно определить, начнется ли плавление при пониженных или при повышенных температурах по сравнению с равновесными условиями.

Влияние состава на условия появления анатектических жидкостей отчасти можно априорно предполагать, исходя из данных о минеральных ассоциациях подвергающихся плавлению пород. Так, в нормальном габбро, сложенном в основном гомогенным плагиоклазом и железомагнезиальными минералами, будет в небольших количествах присутствовать нормативный ортоклаз в твердом растворе с гораздо большими количествами альбитового и анортитового компонентов. Несмотря на присутствие легкоплавких нормативных компонентов, плавление в такой породе может начаться лишь при гораздо более высокой температуре по сравнению с температурами выплавленных нормальных гранитных кварц-полевошпатовых жидкостей (рис. 13.9). В том случае, если габбро того же валового химического состава представляет собой продукт неравновесной кристаллизации, в процессе которой сегрегировались гранитные компоненты либо в виде зональных кристаллов, либо в форме интерстиционных симплектитов, плавление, очевидно, может начаться при температурах, соответствующих гранитным расплавам. Однако, если после появления начальной жидкости в этой породе начнется реакция в направлении к гомогенному равновесному состоянию, эта жидкость вновь может исчезнуть.

Таттл и Боуэн [787] довольно детально обсудили образование анатектических гранитных расплавов и некоторые условия их миграции. Значительное внимание уделял анатексису также Винклер [839]. К числу наиболее важных факторов, способствующих образованию анатектических расплавов, относится наличие воды. Если ее содержание ограничено количествами, входящими в состав присутствующих в породе водных минералов, то возникают определенные соотношения между этой водой, ее растворимостью в расплаве и количеством возникающего расплава. Например, в массе гранита Q может присутствовать некоторая доля воды X_{H_2O}, связанной лишь в неустойчивых водных минералах. При анатектическом плавлении такого гранита с образованием расплава в количестве q доля воды в этом расплаве при данных температуре и давлении составит $X^M_{H_2O}$. Эти величины будут связаны следующим соотношением:

$$QX_{H_2O} = qX^M_{H_2O}.$$

Поскольку при повышенных давлениях воды $X^M_{H_2O} = 0{,}10$, то при $X_{H_2O} = 0{,}001$ (как это имеет место во многих обезвоженных породах) отношение q/Q составит 10^{-2}. Таким образом, в рассматриваемых условиях может выплавиться гранитный расплав, составляющий только 1% объема исходного субстрата. Конечно, количество расплава может возрасти, если содержание слабо связанной воды в исходной породе будет больше. Однако количество анатектического расплава может быть и меньше, если вода входит в состав водных минералов, устойчиво сосуществующих с расплавом.

Следует также рассмотреть еще один фактор состава, влияющий на парциальное плавление,— возможное образование существенно водного флюида, занимающего промежуточное положение между магмами и разбавленными водными (так называемыми «гидротермальными») растворами. В системе альбит — ортоклаз — SiO_2 — H_2O такие флюиды предположительно могут возникать при гораздо меньших температурах, чем расплавы (поверхности насыщения). Однако Таттл и Боуэн [787] показали, что эти флюиды могут возникать лишь в системе с избытком щелочей, т. е. при соотношении [(K +

$+ Na)/Al] > 1$. Из рассмотрения химического состава нормальных осадочных и магматических пород следует, что подобные соотношения проявляются очень редко, а следовательно, нельзя ожидать и частого появления таких флюидов.

Относительно небольшие количества анатектических расплавов, которые обычно возникают при отсутствии значительного перегрева, а также уменьшения растворимости воды с понижением всестороннего давления, позволяют предполагать, что перемещение таких расплавов в земной коре в верхние ее уровни должно происходить лишь в незначительных масштабах. Таким образом, анатексис может играть важную роль в образовании плутонических мигматитовых масс, однако вряд ли с ним можно связывать формирование крупных гранитных интрузивов и массовое излияние кислых лав.

Тем не менее вполне вероятно, что многие обычные и даже редкие типы магм систематически возникают в результате анатексиса в пределах верхней мантии Земли. В особенности это относится к андезитовым магмам. Можно считать установленным, что подобным путем возникают и базальтовые магмы, как будет показано в следующем разделе.

Дифференциация при высоких давлениях. До последних лет магматическая дифференциация рассматривалась преимущественно с точки зрения минералов, закономерно появляющихся на ликвидусах, отвечающих условиям земной коры. Обсуждение преимущественно было сконцентрировано вокруг полевых шпатов, пироксенов, кварца и оливина, и меньше внимания уделялось шпинелидам, роговой обманке, слюдам. Несомненно, эти минералы под влиянием давлений, отвечающих ко́ровым условиям, несколько видоизменяются, хотя такого рода превращения не всегда еще ясны. В этом разделе, однако, будут рассмотрены более значительные превращения, в результате которых возникают очень необычные минеральные ассоциации, лишь крайне редко появляющиеся на земной поверхности.

Ключом к пониманию такого рода превращений послужили некоторые широко известные регионально-метаморфические минералы с высокой плотностью. Исходя из простой аналогии, было предположено, что при глубинном магматизме должны кристаллизоваться аналоги таких высокоплотных минералов. Подтверждение этому находили в наличии включений эклогитов в некоторых базальтах и других базитовых породах, которые рассматривались как образовавшиеся в мантии. Поскольку такие минеральные ассоциации, состоящие из граната и пироксенов, резко отличались по составу от полевых шпатов, пироксенов и оливинов ко́ровых магматических пород, предполагалось, что их появление в области ликвидуса прямо определялось ходом магматической дифференциации на больших глубинах. В той мере, в которой состав мантийных магматических минералов, кристаллизующихся при высоких давлениях, может быть выведен по имеющейся информации, можно также предсказывать ход дифференциации и последовательность кристаллизации или парциального плавления. При обсуждении этих проблем, однако, впервые возникает новая трудность, заключающаяся в отсутствии сведений о валовом химическом составе подкорового вещества, не считая наиболее общих сведений. На основании очень общих геофизических данных можно лишь предполагать, что подкоровое вещество состоит преимущественно из MgO, FeO, CaO, SiO_2 и Al_2O_3 с малыми количествами Na_2O, K_2O и других элементов и, вероятно, имеет более основной состав, чем базальтовые магмы, достигающие поверхности Земли. Кроме того, можно предполагать, что базальт представляет собой составную часть этого вещества. Такое предположение зиждется на гипотезе образования базальтов в результате проявляющегося в глобальном масштабе парциального плавления подкорового вещества. Попытку детально вывести состав мантии одним из первых предпринял

Рингвуд [669]. Для этого гипотетического состава он предложил название «пиролит», под которым подразумевалась смесь трех частей перидотита и и одной части базальта. Предполагалось, что в результате парциального плавления пиролита должны возникать базальтовые магмы. Позже были предложены другие многочисленные составы мантии, однако все эти построения имеют гипотетический характер.

Таким образом, пока мы можем строить только грубые догадки о валовом составе подкоровых зон. Тем не менее сведения о минералах высокого давления, полученные прямыми наблюдениями в строго контролируемых экспериментах, позволяют прийти к довольно определенным важным заключениям, хотя бы о наиболее общих направлениях глубинной дифференциации. В последние годы действительно было выполнено большое количество экспериментальных исследований с породами и искусственными смесями, соответствующими предполагаемому мантийному веществу и его дифференциатам. В другой группе экспериментов исследовались классические фазовые равновесия в водных магмах с участием фаз, соответствующих известково-щелочной или другим магматическим сериям при условиях, соответствующих глубинам 30—60 км. В частности, к последней группе работ относятся эксперименты, выполненные Йодером и Тилли [863], Пивинским и Уилли [625], а также Пивинским [624] и посвященные базальтам и породам известково-щелочного ряда. Этими работами было установлено, что по мере повышения давления воды в магмах возрастает растворимость кварц-полевошпатовых составных частей. Вероятно, эти соотношения имеют критическое значение для возникновения пород известково-щелочной серии в условиях земной коры (гл. 14). Повышение давления воды прежде всего стабилизирует водные минералы — биотит и роговую обманку. Однако при более высоких давлениях и температурах эти минералы вновь становятся неустойчивыми. Верхний предел их существования определяется давлением 20 кбар. Предполагается, что при таких давлениях должны генерироваться первичные базальтовые, а, по мнению некоторых исследователей, также андезитовые магмы. При более высоких давлениях в расплавах, составы которых колеблются от перидотита до андезита, на ликвидусах как в безводных, так и насыщенных водой жидкостях кристаллизуются преимущественно пироксены (ромбические и моноклинные), оливин и гранат (рис. 13.11). К настоящему времени эти данные подтверждены многочисленными экспериментами, например работами Грина и Рингвуда [278], Грина [275], Миллхоллена и Уилли [516], Николса [585]. В частности, в работе Грина и Рингвуда [178] показано, что кварц в качестве ликвидусной фазы при высоких давлениях появляется в безводных расплавах только дацитового и риодацитового состава.

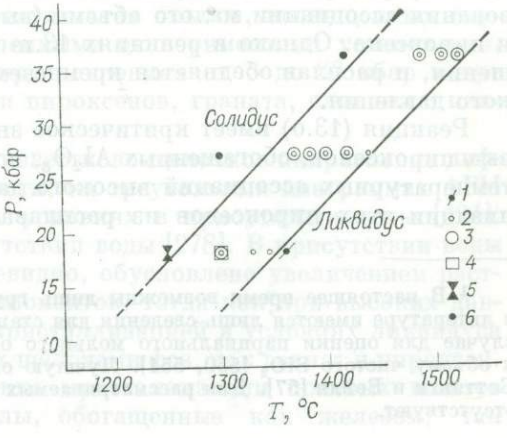


РИС. 13.11. Приблизительное положение кривых ликвидуса и солидуса, а также стабильных фаз для составов высокоглиноземистого кварцевого толеита в отсутствие воды [278].

1 — состояние выше ликвидуса; фазы, сосуществующие с жидкостью: *2* — клинопироксен; *3* — гранат; *4* — плагиоклаз; субсолидусные ассоциации: *5* — пироксен + гранат + плагиоклаз; *6* — пироксен + гранат + кварц.

Один из важнейших компонентов, поведение которого на глубине необходимо уяснить,— это кремнезем. Реакцию поведения SiO_2 на изменение давления можно предполагать, исходя из того, что минеральные ассоциации, кристаллизующиеся при высоком и низком давлении, заметно различаются по содержанию этого компонента. Такие взаимоотношения можно проиллюстрировать следующими реакциями:

$$\underset{\text{плагиоклаз}}{NaAlSi_3O_8} \rightleftharpoons \underset{\text{пироксен}}{NaAlSi_2O_6} + \underset{\text{расплав}}{SiO_2}, \quad (13.g)$$

$$\underset{\text{плагиоклаз}}{CaAl_2Si_2O_8} + 4\underset{\text{пироксен}}{(Mg, Fe)SiO_3} \rightleftharpoons \underset{\text{пироксен}}{Ca(Mg, Fe)Si_2O_6} + \underset{\text{гранат}}{(Mg, Fe)_3Al_2Si_3O_{12}} + \underset{\text{расплав}}{SiO_2}, \quad (13.h)$$

$$2\underset{\text{плагиоклаз}}{CaAl_2Si_2O_8} + \underset{\text{пироксен}}{Ca(Mg, Fe)Si_2O_6} + 2\underset{\text{пироксен}}{(Mg, Fe)SiO_3} \rightleftharpoons$$

$$\rightleftharpoons \underset{\text{гранат}}{Ca_3Al_2Si_3O_{12}} + \underset{\text{гранат}}{(Mg, Fe)_3Al_2Si_3O_{12}} + \underset{\text{расплав}}{2SiO_2}, \quad (13.i)$$

$$\underset{\text{плагиоклаз}}{CaAl_2Si_2O_8} \rightleftharpoons \underset{\text{пироксен}}{CaAl(AlSi)O_6} + \underset{\text{расплав}}{SiO_2}, \quad (13.j)$$

$$\underset{\text{плагиоклаз}}{NaAlSi_3O_8} + \underset{\text{оливин}}{(Mg, Fe)_2SiO_4} \rightleftharpoons \underset{\text{пироксен}}{NaAlSi_2O_6} + 2\underset{\text{пироксен}}{(Mg, Fe)SiO_3}, \quad (13\,k)$$

$$\underset{\text{плагиоклаз}}{CaAl_2Si_2O_8} + \underset{\text{оливин}}{(Mg, Fe)_2SiO_4} + 2\underset{\text{пироксен}}{(Mg, Fe)SiO_3} \rightleftharpoons$$

$$\rightleftharpoons \underset{\text{пироксен}}{Ca(Mg, Fe)Si_2O_6} + \underset{\text{гранат}}{(Mg, Fe)_3Al_2Si_3O_{12}}, \quad (13.l)$$

$$\underset{\text{оливин}}{(Mg, Fe)_2SiO_4} + \underset{\text{расплав}}{SiO_2} \rightleftharpoons 2\underset{\text{пироксен}}{(Mg, Fe)SiO_3}, \quad (13.m)$$

$$\underset{\text{плагиоклаз}}{CaAl_2Si_2O_6} + 2\underset{\text{оливин}}{(Mg, Fe)_2SiO_4} + \underset{\text{расплав}}{SiO_2} \rightleftharpoons \underset{\text{пироксен}}{Ca(Mg, Fe)Si_2O_6} + \underset{\text{гранат}}{(Mg, Fe)_3Al_2Si_3O_{12}}, \quad (13.n)$$

$$\underset{\text{расплав}}{Al_2O_3} \rightleftharpoons \underset{\text{пироксен}}{Al_2O_3}. \quad (13.o)$$

В приведенных выше реакциях Mg и Fe объединены для упрощения. Однако при любом количественном рассмотрении конечных членов твердых растворов эти компоненты следует разграничивать, что удвоит число реакций, в которых они принимают участие. Все приведенные реакции записаны здесь таким образом, что объем фаз уменьшается слева направо [1]. Так, в первых четырех реакциях кремнезем высвобождается в расплав по мере образования ассоциации малого объема (высокого давления) с участием граната и пироксена. Однако в реакциях 13.m и 13.n имеют место обратные соотношения, и расплав обедняется кремнеземом с образованием ассоциации высокого давления.

Реакция (13.o) имеет критическое значение для образования субкальциевых пироксенов, обогащенных Al_2O_3, которые очень характерны для высокотемпературных ассоциаций высокого давления [278]. В результате кристаллизации этих пироксенов из расплава или образования расплава за счет

[1] В настоящее время возможны лишь грубые оценки изменения объема, поскольку в литературе имеются лишь сведения для стандартных температур и давлений. В данном случае для оценки парциального мольного объема SiO_2 в расплаве можно прибегнуть к объему чистого SiO_2 [550, 551]. Лучшую оценку можно получить по данным работы Боттинги и Вейля [57]. Для рассматриваемых же высоких давлений какие-либо сведения отсутствуют.

пород, в состав которых входят такие пироксены, происходит обогащение расплава кремнеземом. Этот эффект, однако, менее заметен в тех случаях, когда пироксен сосуществует с гранатом [278], поскольку глинозем входит в гранат в соответствии с реакцией

$$Mg_2Si_2O_6 + MgAl_2SiO_6 \rightleftarrows Mg_3Al_2Si_3O_{12}. \qquad (13.p)$$

В результате проявления этого равновесия [841] содержание Al в ортопироксене, сосуществующем с гранатом, возрастает по мере повышения температуры, но уменьшается при данной температуре по мере повышения давления (см. также гл. 11).

Кроме того, кристаллизация граната препятствует распределению железа между твердыми фазами и расплавом. Распределение железа между пироксенами и базальтовыми магмами приводит к резкой концентрации этого элемента по сравнению с магнием в жидкости (гл. 14). Гораздо слабее этот эффект проявляется при кристаллизации граната [278]. Однако, поскольку пироксен обычно сосуществует с гранатом в условиях ликвидуса, расплавы, образующиеся в мантии, все-таки должны относительно обогащаться железом по сравнению с кристаллическим остатком.

Из приведенных реакций должно быть ясно, что высокое давление благоприятствует появлению пироксена, относительно обогащенного натрием, кальцием и алюминием, а также прогрессивному возрастанию доли граната. Эти изменения минерального состава будут приводить к обогащению или обеднению кремнеземом, что вытекает из стехиометрических соотношений фаз. Так, если в условиях низких давлений система настолько обогащена кремнеземом, что вместо оливина кристаллизуется пироксен, это означает, что при высоких давлениях в ней будут осуществляться реакции, обусловливающие обогащение кремнеземом расплава (первые четыре из приведенных выше). В области субсолидуса этим соотношениям отвечает превращение оливинового базальта в кварцевый эклогит. Если же расплав относительно недосыщен кремнеземом применительно к ассоциациям низкого давления, это означает, напротив, что при высоких давлениях магма будет обедняться кремнеземом.

Конечный эффект в любой серии, претерпевшей дифференциацию, будет определяться суммарным результатом реакций типа рассмотренных выше. Возможно, например, что в результате реакции (13.o) в относительно обедненных кремнеземом породах содержание этого компонента может несколько возрасти, так что начнут осуществляться реакции типа (13.m) и (13.n).

Из рассмотрения всех этих реакций следует вывод, что они должны осуществляться в пределах значительного интервала давления и температуры при сосуществовании ассоциаций высоких и низких давлений [550]. Этот вывод главным образом основан на результатах опытов, посвященных изучению твердых растворов. Многочисленными экспериментами установлено, что между ликвидусом и солидусом при давлениях от 5 до 30 кбар могут сосуществовать различные комбинации пироксенов, граната, оливина и плагиоклаза.

Интересно отметить, что типичное известково-щелочное направление дифференциации, отображенное, в частности, на треугольных диаграммах AFM (гл. 14), проявляется как в ко́ровых условиях в присутствии воды [624], так и в мантийных условиях при отсутствии воды [278]. В присутствии воды это направление дифференциации, очевидно, обусловлено увеличением растворимости кварц-полевошпатовых компонентов, тогда как при высоких давлениях этот эффект, видимо, вызван кристаллизацией в условиях ликвидуса таких высокожелезистых и обедненных щелочами фаз, как гранат и пироксен. В обоих случаях происходит задержка кристаллизации полевых шпатов и выделяются темноцветные минералы, обогащенные как железом, так

и магнием, а не резко магнезиальные фазы. Все это приводит к более быстрому накоплению в расплаве щелочей по сравнению с габброидным типом дифференциации.

К одной из наиболее важных дискуссионных проблем, обсуждавшихся в последние годы, относится проблема возникновения андезитовых магм в результате прямого парциального плавления мантийного вещества, а не при дифференциации базальтовой магмы. Грин и Рингвуд [278] показали, что в мантийных условиях при отсутствии воды андезит представляет собой наиболее легоплавкий состав в пределах насыщенного кремнеземом известково-щелочного ряда. Вместе с тем было установлено, что при плавлении таких недосыщенных кремнеземом пород, как перидотиты, жидкости также имеют андезитовый состав [443, 585]. Представляется, что в последнем случае появление андезитовой жидкости вместо недосыщенной кремнеземом в сильной мере зависит от парциального давления воды. Андезитовые жидкости могут сосуществовать с кристаллами магнезиального оливина лишь в том случае, если давление воды не превышает 10 кбар, тогда как при более высоком давлении воды в равновесии с оливином могут находиться лишь недосыщенные кремнеземом расплавы [585]. Полагают, что эти последние данные противоречат представлениям о происхождении андезитов в результате плавления мантийных перидотитов в висячих блоках зон Беньофа, которым приписывается очень важная роль в современной глобальной тектонике.

Влияние давления на процессы плавления и дифференциации подкорового вещества и базальтовой магмы также широко обсуждалось в связи с простыми искусственными системами, при изучении которых, по существу, в расширенном виде были воспроизведены классические опыты по фазовым равновесиям. В частности, было показано, каким образом увеличение давления смещает котектические троги и термальные барьеры [596, 598], подобные обсуждавшимся в связи с рис. 13.6, 13.7 и 13.8. Смещения такого рода могут приводить к кардинальным изменениям в отношении возможности парциального плавления мантийного вещества некоторого данного состава с образованием недосыщенных кремнеземом магм.

Из упомянутых экспериментов вытекает, что в результате парциального плавления вещества, сходного с пиролитом, могут возникать базальтовые магмы различных типов. В деталях природа выплавляющейся базальтовой магмы (толеитовой, щелочно-базальтовой или более основной) может быть функцией различных факторов, обусловленных вариациями состава исходного мантийного субстрата, изменениями PT-условий плавления или таких преобразующих факторов, как содержание летучих [374].

Становится также ясным, что андезитовые жидкости могут возникать в результате парциального плавления различного по составу субстрата. Так, если при давлении 10 кбар в присутствии воды пиролит расплавляется на 28%, возникает расплав, соответствующий магнезиальному андезитобазальту с нормативным кварцем [268], однако при расплавлении того же материала на 33% получается жидкость, отвечающая кварцевому толеиту. Аналогичным образом, как уже было показано выше [585], андезитовые жидкости могут сосуществовать с перидотитовым материалом. Из всех этих экспериментов, однако, не вытекает, что андезиты соответствуют важной родоначальной магме. Эксперименты Грина [268] скорее свидетельствуют о тенденции их образования в результате фракционной кристаллизации более основных расплавов. Тем не менее возможно, что некоторые андезитовые расплавы образуются в результате прямого плавления подкорового вещества. Следует, однако, все время помнить, что вследствие меньшей плотности андезитовых расплавов по сравнению с базальтовыми должна проявляться тенденция к преимущественной локализации андезитов ближе к земной поверхности, тогда как базальты и габбро должны тяготеть к большим глубинам.

Диаграммы вычитания и вариационные диаграммы

Выше рассматривались преимущественно физико-химические основы различных механизмов магматической дифференциации. При этом мало что было сказано о количественных изменениях химического и минерального состава, которые точно определяют степень дифференциации. Важно, например знать, какая доля магмы данного состава должна закристаллизоваться, чтобы возникла другая магма некоторого определенного состава при условии, что обе эти жидкости участвуют в едином процессе дифференциации. Не менее важно знать, каким образом изменяется содержание породообразующих компонентов в едином процессе дифференциации.

На поставленные выше вопросы легко можно получить ответ при изучении искусственных систем, когда определяются как составы фаз, так и ход кристаллизации [60]. Однако такого рода информацию трудно получить для природных магм. В этом случае приходится совместно рассматривать все имеющиеся данные о составе минералов в горных породах, которые возникли в результате интересующего нас процесса дифференциации, и прибегать к наиболее правдоподобным допущениям относительно эволюции этих пород. Например, если допустить, что две такие породы отвечают чистым жидкостям одной и той же линии дифференциации, и если при этом мы можем судить о характере продуктов кристаллизации, возникавших в интервале между этими двумя составами, то можно не только рассчитать количество каждой осадившейся кристаллической фазы, но также и количество первой магмы, которое должно было закристаллизоваться, чтобы возникла вторая из двух упомянутых магм. Результаты таких расчетов обычно отображают графически в виде так называемых диаграмм вычитания.

Проиллюстрируем только что сказанное на примере двух вулканических пород провинции Каскейд. Одна из этих пород представлена оливиновым базальтом, а другая — андезито-базальтом, при этом допускается, что составы пород располагаются на одной линии эволюции расплава при дифференциации. Химические анализы этих пород впервые были приведены Уильямсом [836], а позднее были использованы Осборном [610] для такого же рода иллюстраций, как приведенная нами в табл. 13.2. В третьей и пятой колон-

Таблица 13.2

Химический состав характерных пород вулканической провинции Каскейд*

Компоненты	L_1 — оливиновый базальт		L_2 — андезито-базальт	
	вес.%	мол.%	вес.%	мол.%
SiO_2	50,7	46,5	55,8	52,5
$^1/_2Al_2O_3$	18,0	19,8	18,0	19,9
CaO	9,7	9,7	7,4	7,4
MgO	7,6	10,6	5,1	7,2
FeO	7,0	5,5	4,1	3.2
$^1/_2Fe_2O_3$	1,6	1,1	2,6	1,9
$^1/_2Na_2O$	2,7	4,9	3,6	6,5
$^1/_2K_2O$	0,7	0,8	1,2	1,4

* См. также рис. 13.12. Анализы заимствованы из работ Уильямса [836] и Осборна [610].

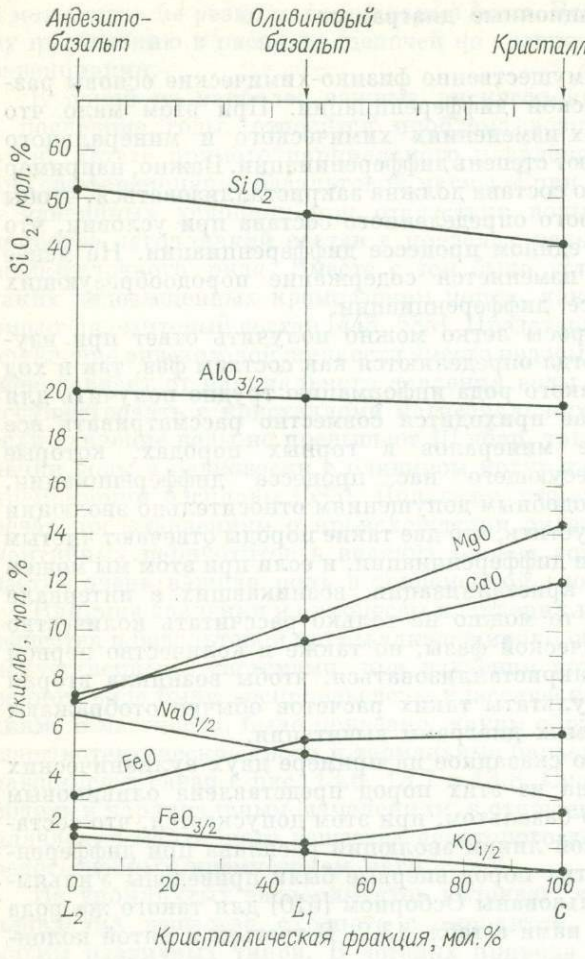


РИС. 13.12. Диаграммы вычитания для двух вулканических пород провинции Каскейд [836, 610].

Пояснения см. в тексте.

ках этой таблицы приведены содержания компонентов в обеих породах в молекулярных процентах. По этим данным построена диаграмма (рис. 13.12) с использованием следующего метода. Поскольку андезито-базальт по составу мало отличается от оливинового базальта, можно предположить, что продукты кристаллизации не содержат $KO_{1/2}$. Сделаем также второе, в данном случае совершенно условное, допущение о том, что продукты кристаллизации состоят лишь из плагиоклаза, кальциевого пироксена, оливина и магнетита. Первое допущение относительно окиси калия позволяет установить горизонтальный масштаб графика посредством проведения между содержанием $KO_{1/2}$ в андезито-базальте и нулевой точкой справа прямой линии, соответствующей продуктам кристаллизации. Прямая условно подразделяется на 100 единиц, которые отвечают молекулярным процентам закристаллизованности оливин-базальтового расплава. Конкретное численное значение этой величины можно найти, отложив содержание $KO_{1/2}$ в базальте на прямую $KO_{1/2}$, а затем спроецировав эту точку на горизонтальную ось. Эта операция показывает, что базальт закристаллизовался приблизительно на 47%. Как только мы установили графически положение оливинового базальта, с помощью прямолинейных графиков на правой оси получаем содержание окислов в кристаллическом продукте. Исключение составляет лишь FeO, которую следует представить в виде магнетита. Количество последнего минерала определяется общим содер-

жанием FeO + MgO, остающихся в избытке после связывания в оливине и пироксене [1].

Наиболее важный вывод, который можно получить при таких пересчетах, заключается в том, что даже при небольших изменениях состава магмы, обусловленных кристаллизационной дифференциацией, должна затвердевать большая доля исходного расплава. К сожалению, этот метод нельзя распространить на поздние члены серии дифференциации, поскольку в этом случае уже несправедливо допущение относительно $KO_{1/2}$. Тем не менее при общей экстраполяции выведенных соотношений становится ясным, что для возникновения остаточных расплавов состава дацита или риолита должна закристаллизоваться очень большая часть исходной базальтовой магмы. Этот вывод тем более справедлив, что в последних продуктах кристаллизации присутствуют большие количества щелочей.

В петрологической литературе также широко используются диаграммы зависимости содержаний нескольких компонентов от непрерывно варьирующего содержания какого-либо одного компонента, например SiO_2. Такие диаграммы получили название «вариационных» (или «диаграмм Харкера»). Эти диаграммы были критически рассмотрены Боуэном [60], который показал, что форма вариационной кривой каждого окисла может быть связана с соответствующими деталями хода кристаллизации лишь в том случае, когда рассматриваемые на диаграмме породы все располагаются на единой линии вариаций состава расплава. Как и в случае диаграмм вычитания, вариационные диаграммы можно строить, используя различные параметры. Например, Ларсен [453] вместо SiO_2, параметра, используемого на хорошо известных диаграммах Харкера, прибегал к другому параметру $^1/_3SiO_2$ в дополнение к K_2O — FeO — MgO — CaO (вес.%). Поскольку содержание SiO_2 обычно представляет почти линейную функцию параметра Ларсена, вариационные кривые компонентов на диаграммах обоих типов очень похожи.

Интересный тип вариационных диаграмм предложен Торнтоном и Таттлом [774], которые использовали так называемый индекс дифференциации (DI). DI определяется как сумма весовых процентов нормативного кварца, ортоклаза, альбита, нефелина, лейцита и кальсилита. Эти нормативные компоненты относятся к «остаточной петрогенной системе» и накапливаются в расплаве в процессе дифференциации или в результате анатексиса. Поскольку ни в одном случае в нормативных составах не появляется более трех из перечисленных минералов, индекс дифференциации DI попросту представляет собой сумму содержаний трех нормативных минералов. Так, в граните в эту сумму войдут ортоклаз + альбит + кварц, а в фонолите ортоклаз + + альбит + лейцит. Преимущество вариационных диаграмм с использованием индекса дифференциации заключается в том, что на них совершенно единообразно сопоставляются все химические компоненты (в том числе и кремнезем). На этих диаграммах четко проявляются различия поведения компонентов в насыщенных и недосыщенных кремнеземом сериях дифференциации.

Действенность вариационных диаграмм как инструмента петрологических исследований иногда оспаривалась, тем не менее было показано, в особенности Ларсеном, что различия вариационных кривых для разных геологических провинций и этапов магматизма в одной провинции имеют важное значение. Так, породы вулканической провинции Сан-Хуан в Колорадо [457], вариационные диаграммы для которых приведены на рис. 13.13, обычно обогащены K_2O по сравнению с другими известково-щелочными сериями. Конечно, значительная часть неопределенностей на таких диаграммах может быть связана

[1] При другом способе построения диаграмм вычитания количество данного окисла наносится на горизонтальную шкалу. Этим способом Боуэн [60] и другие авторы находили содержание SiO_2, используя его как удобный показатель дифференциации.

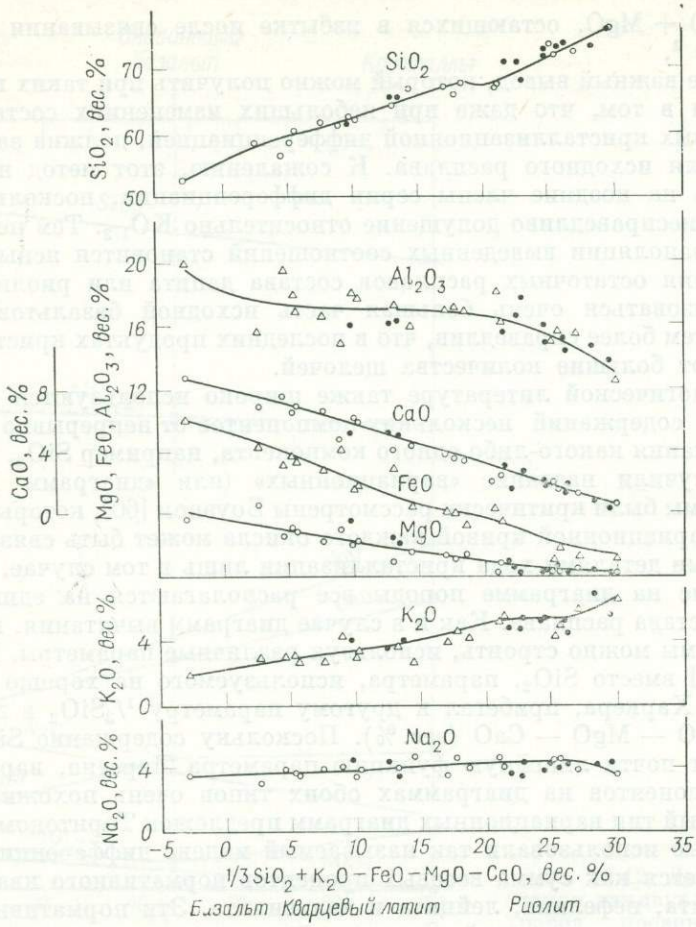


РИС. 13.13. Вариационная диаграмма кварцевых латитов Конехос [457].
Треугольники и светлые кружочки — составы пород, точки — основная масса, линиями показаны вариационные кривые вулканической серии Потоси.

с ошибками химических анализов. Боуэном [60], однако, было показано, что на характер этих диаграмм также сильно влияет присутствие примесей кристаллов, в связи с чем состав пород отклоняется от возможной кривой вариации состава чистой жидкости. В случае присутствия различного количества таких примесей у вариационных кривых будет наблюдаться тенденция к прямолинейности, свойственной диаграммам вычитания. Вместе с тем Боуэн показал, что вариационные кривые, соответствующие истинной эволюции состава расплава в процессе дифференциации, должны обладать вполне определенной кривизной. Так, например, кривая Na_2O должна изгибаться книзу, а кривая K_2O должна иметь выпуклость кверху в риолитовом конце вариационной диаграммы.

На рис. 13.13 можно видеть несколько других интересных особенностей вариационных диаграмм. К числу наиболее важных из них относится возможность выявления соотношений между составом данной породы и составом ее основной массы. На диаграмме видно, что валовые составы породы и ее основной массы обычно располагаются на одной и той же кривой или вблизи нее. Эти соотношения прямо свидетельствуют не только о линейных изменениях состава жидкости, но и об образовании обычных кристаллических фаз в результате нормальной кристаллизационной дифференциации.

14. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ И СПОСОБЫ ФОРМИРОВАНИЯ МАГМАТИЧЕСКИХ ПЛУТОНОВ

Поля состава магматических пород

Общие положения. В этой главе рассматриваются физико-химические особенности магматических пород и магм, а также геолого-структурные характеристики крупных интрузивных тел, описанных в литературе. Прежде всего, однако, желательно обсудить пределы вариаций химического состава в таких плутонических массивах. Доминирующая роль состава, которая уже подчеркивалась при рассмотрении метаморфических пород, побуждает и здесь вначале рассмотреть вопрос о полях состава, определяющих устойчивость магматических минералов, а затем уже обсуждать роль температуры и давления. Преимущественное внимание в этой главе к плутоническим породам обусловлено не только их более важным значением в эволюционной схеме, но также тем, что они гораздо точнее, чем вулканиты, фиксируют физико-химическую обстановку глубинных зон, в которых проявляется дифференциация.

Очень трудно дать краткое обобщение вариаций состава даже наиболее обычных магматических пород, тем не менее это можно приближенно сделать с использованием диаграмм, на которых наглядно изображены стехиометрические соотношения, соответствующие изменениям состава горных пород. Выше, когда приводилась простая схема классификации магматических пород (табл. 4.3), уже предпринималась попытка в этом направлении. Эта схема, основанная на вариациях содержаний кварца, полевых шпатов и фельдшпатоидов, слишком узка для разграничения многих важных типов пород, отличающихся по содержаниям Al_2O_3, K_2O, Na_2O, CaO и других компонентов. На рис. 14.1 приведена схематическая треугольная диаграмма состава, которая может быть полезной в качестве дополнения к рис. 4.3. На эту диаграмму нанесены в молекулярных соотношениях составы обычных породообразующих минералов. Из-за необходимости отображения более широкой области составов, пришлось объединить некоторые одно- и двухвалентные катионы. Большинство точек состава на диаграмме отвечает формулам минералов в обычных нормативных пересчетах, однако нанесены и некоторые другие минералы, например мелилит.

Рис. 14.1 иллюстрирует степень насыщенности не только кремнеземом, но и Al_2O_3. Критическая линия недосыщенности глиноземом соответствует биссектрисе угла у вершины SiO_2, так как большинство составов породообразующих минералов с K + Na = Al располагаются на этой линии и лишь минералы с недостатком Al попадают в поле выше этой линии. Для пород промежуточных составов с существенными содержаниями CaO, MgO, FeO и т. д. имеется своя область недосыщенности в отношении Al_2O_3, расположенная между только что упомянутой биссектрисой и плагиоклазовым сечением альбит — анортит, поскольку обогащенные глиноземом фазы обычно образуются лишь после того, как вся имеющаяся CaO будет связана в анортите. Вне этой области, однако, насыщенность Al_2O_3 проявляется в виде

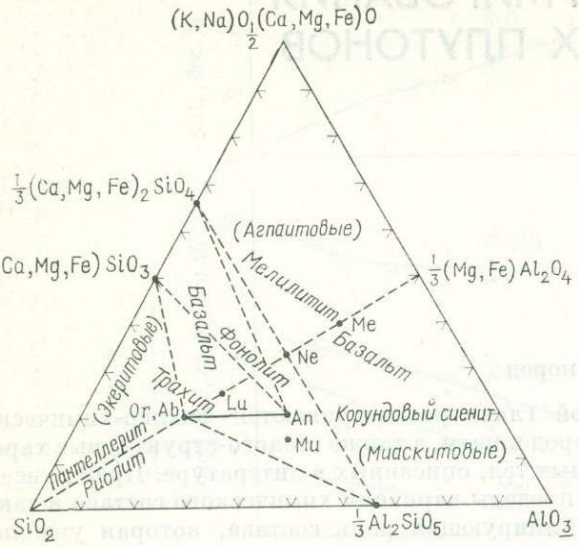


РИС. 14.1. Диаграмма состава магматических минералов.

Фигуративные точки отражают состав нормативных минералов в молекулярных соотношениях. Диаграмма иллюстрирует степень пересыщения или недосыщенности в отношении SiO_2 и Al_2O_3. Остальные окислы сгруппированы совместно.

присутствия модального корунда в некоторых сиенитах, а также андалузита, силлиманита или мусковита в более кремнеземистых породах, например гранитах. В области, располагающейся выше линии K + Na = Al, существует дефицит глинозема, в связи с чем при пересчетах химических анализов появляется нормативный акмит, а в реальном минеральном составе фиксируются Na-Fe^{3+}-пироксены и амфиболы.

В связи с важной ролью Al_2O_3 и SiO_2, в сильной мере определяющих минеральный состав магматических пород, некоторые авторы нашли целесообразным выделять на диаграмме (рис. 14.1) следующие специфические области состава:

экеритовую — с дефицитом алюминия при насыщенности кремнеземом или его избытке;

миаскитовую — с дефицитом кремнезема при насыщенности глиноземом или его избытке;

агпаитовую — с дефицитом как кремнезема, так и глинозема.

Происхождение этих названий обсуждалось Бартом [32].

Составь базальтов. На рис. 14.2 приведена широко известная тетраэдрическая диаграмма, на которой в молекулярных соотношениях отображен состав обычных базальтоидов. На ней хорошо фиксируется и степень насыщенности кремнеземом. Насыщенность кремнеземом определяется плоскостью альбит — диопсид — энстатит: правее этой плоскости располагаются составы с нормативным кварцем, отвечающие обычному типу базальтовых пород, известному под названием «кварцевых толеитов» (эти породы часто рассматриваются как пример состава родоначальной магмы, см. гл. 12). Несмотря на то что нормативный состав этих пород отвечает насыщению кремнеземом, в вулканических породах такого состава часто присутствуют вкрапленники оливина, поскольку этот минерал не успевает полностью прореагировать и раствориться в условиях быстрой кристаллизации. Аналогичным образом в породах, состав которых попадает левее рассматриваемой плоскости, т. е. в нормативно недосыщенных кремнеземом базальтах, в случае достаточно интенсивной фракционной кристаллизации может присутствовать свободный кремнезем. Здесь, однако, в большей мере придется рассматривать толеитовые магмы, а не породы, поскольку эти магмы в процессе дифференциации дают наиболее распространенные известково-щелочные и габброидные комплексы.

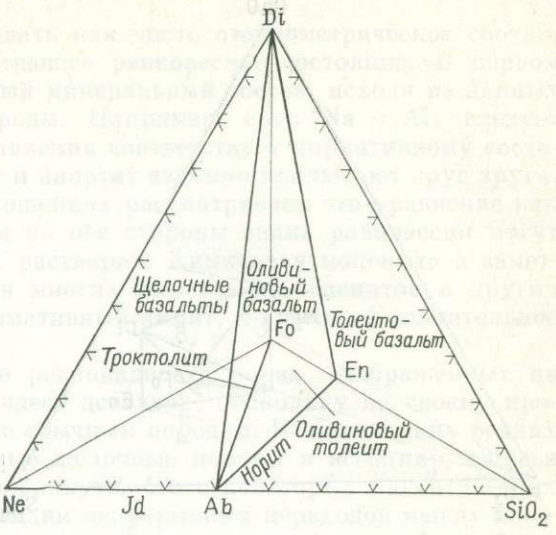


РИС. 14.2. Соотношения наиболее обычных минералов в базальтовой системе в молекулярных величинах.

Диаграмма иллюстрирует насыщенность и недосыщенность кремнеземом. Насыщенности отвечает плоскость альбит — диопсид — энстатит. Плоскость альбит — диопсид — форстерит соответствует критической недосыщенности кремнеземом, поскольку в составе пород, фигуративные точки которых располагаются левее этой плоскости, присутствует нефелин.

Плоскость альбит — диопсид — форстерит на рис. 14.2 иногда называют «поверхностью критической недосыщенности» в отношении кремнезема, поскольку для составов, расположенных левее ее, характерен нормативный нефелин. Природные аналоги этих составов представлены щелочными базальтами, пикритами, базанитами и т. д., т. е. породами, в которых присутствуют плагиоклаз, нефелин и железомагнезиальные силикаты. При дифференциации таких магм могут, конечно, возникать и еще более щелочные и резко недосыщенные кремнеземом породы.

Для иллюстрации роли вариаций содержаний глинозема в магме можно воспользоваться стехиометрическими соотношениями нормативных минералов. Например, если к типичному толеитовому базальту, состав которого располагается близ плоскости альбит — диопсид — энстатит, добавить Al_2O_3, то возможны следующие стехиометрические превращения:

$$\underset{\text{диопсид}}{CaMgSi_2O_6} + Al_2O_3 + \underset{\text{кварц}}{SiO_2} \rightarrow \underset{\text{анортит}}{CaAl_2Si_2O_8} + \underset{\text{энстатит}}{MgSiO_3}, \qquad (14.a)$$

$$\underset{\text{диопсид}}{CaMgSi_2O_6} + Al_2O_3 + \underset{\text{энстатит}}{MgSiO_3} \rightarrow \underset{\text{анортит}}{CaAl_2Si_2O_8} + \underset{\text{форстерит}}{Mg_2SiO_4}. \qquad (14.b)$$

Реакции (14.a) и (14.b), которые следует распространять на насыщенный и недосыщенный кремнеземом расплавы соответственно, показывают, что нормы безглиноземистых фаз резко изменяются в случае добавления или удаления Al_2O_3. Графически этот эффект отображен на рис. 14.3 стрелкой *A*.

В поле щелочных или сильно недосыщенных мелилитовых базальтов вариации содержания Al_2O_3 или CaO приводят к стехиометрическим превращениям, которые представляют собой следующую за реакциями (14.a) и (14.b) ступень изменения состава базальтоидов, сопровождающуюся исчезновением нормативного анортита:

$$\underset{\text{анортит}}{2CaAl_2Si_2O_8} \rightarrow \underset{\text{мелилит}}{Ca_2Al_2SiO_7} + Al_2O_3 + 3SiO_2, \qquad (14.c)$$

$$CaO + \underset{\text{анортит}}{CaAl_2Si_2O_8} \rightarrow \underset{\text{мелилит}}{Ca_2Al_2SiO_7} + SiO_2, \qquad (14.d)$$

$$CaO + \underset{\text{диопсид}}{CaMgSi_2O_6} \rightarrow \underset{\text{мелилит}}{Ca_2MgSi_2O_7}. \qquad (14.e)$$

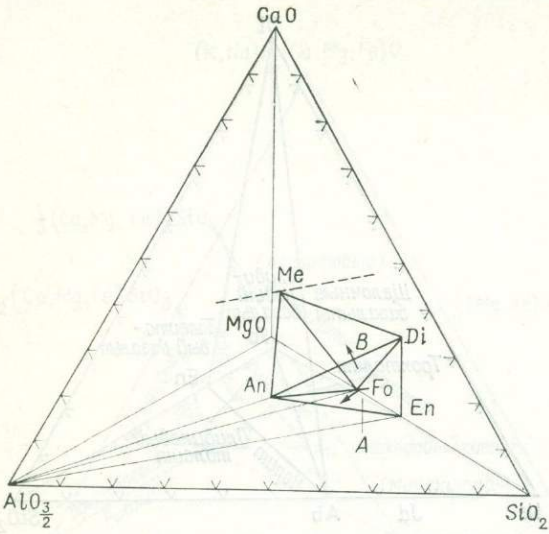


РИС. 14.3. Некоторые соотношения нормативных минералов в системах щелочных и мелилитовых базальтов в молекулярных величинах.
Объяснение см. в тексте.

В соответствии с приведенными уравнениями мелилитовые породы могут возникать в результате либо увеличения содержания CaO, либо при понижении содержаний Al_2O_3 и SiO_2. На рис. 14.3 этот эффект иллюстрируется стрелкой *B*. Аналогичные превращения с участием нефелина хорошо видны на рис. 14.2.

Одно из наиболее важных следствий, которое вытекает из приведенных выше стехиометрических соотношений, состоит в том, что вариации состава базальтовых или габброидных магм могут осуществляться различными путями и не обязательно сопровождаются удалением или поступлением обычных реальных минералов. Исходя из рассмотрения химических анализов и сопоставления их с модальными составами, можно заключить, что окислы обычно варьируют независимо. Причины таких вариаций могут быть очень сложными, и это фактически возвращает нас к вопросу о происхождении родоначальной базальтовой магмы.

Составы кислых и щелочных пород. Содержание Al_2O_3 в магмах в сильной мере определяет состав пород при не очень большом содержании CaO, поскольку в этом случае буферный эффект анортита не столь значителен или отсутствует. Один из наиболее очевидных результатов вариаций Al_2O_3 в таких кислых и обогащенных щелочами породах заключается в появлении нормативного и модального акмита, о чем упоминалось ранее. Этот минерал может возникать лишь в условиях недосыщенности глиноземом. В стехиометрических соотношениях эффект можно отобразить следующим образом:

$$\underset{\text{альбит}}{NaAlSi_3O_8} + \frac{1}{2}\underset{\text{гематит}}{Fe_2O_3} \rightarrow \underset{\text{акмит}}{NaFeSi_2O_6} + \frac{1}{2}\underset{}{Al_2O_3} + \underset{\text{кварц}}{SiO_2}. \qquad (14.f)$$

Очевидно, что если Al_2O_3 удаляется из системы или его содержание будет изначально низким, то реакция должна смещаться вправо. В обедненных кремнеземом породах это приводит к появлению эгириновых или Na-Fe^{3+}-амфиболовых сиенитов, тогда как в обогащенном кремнеземом или «экеритовом поле» возникнут эгириновые граниты или пантеллеритовые вулканиты.

При несколько повышенном содержании CaO и MgO вероятны соотношения, которые можно отразить следующей реакцией:

$$\underset{\text{альбит}}{2NaAlSi_3O_8} + \underset{\text{гематит}}{Fe_2O_3} + \underset{\text{диопсид}}{CaMgSi_2O_6} + \underset{\text{форстерит}}{Mg_2SiO_4} \rightleftharpoons$$

$$\rightleftharpoons \underset{\text{акмит}}{2NaFeSi_2O_6} + \underset{\text{анортит}}{CaAl_2Si_2O_8} + \underset{\text{энстатит}}{3MgSiO_3}. \qquad (14.g)$$

Реакцию (14.d) можно рассматривать как чисто стехиометрическое соотношение и как уравнение, определяющее равновесное состояние. В первом случае оно определяет нормативный минеральный состав, исходя из данных химического анализа горной породы. Например, если Na = Al, следует принимать, что левая сторона уравнения соответствует нормативному составу, поскольку нормативные акмит и анортит взаимно исключают друг друга. Однако если мы при тех же соотношениях рассматриваем это уравнение как реакцию равновесия, то все фазы по обе стороны знака равновесия могут вполне сосуществовать в твердых растворах. Акмитовая молекула в заметных количествах входит в состав многих пироксенов, сиенитов и других пород, в которых отсутствует нормативный акмит, но имеется значительное количество анортита.

Наиболее крайние химические разновидности пород, отображенных на рис. 14.1, не будут обсуждаться здесь детально, поскольку по своему происхождению они аналогичны более обычным породам. К числу таких редких пород относятся бесполевошпатовые щелочные породы и ассоциирующиеся с ними карбонатиты. Следует подчеркнуть, что в некоторых магматических провинциях обнаруживаются признаки непрерывных переходов между известково-щелочными и щелочными магмами. Впервые такие соотношения были установлены Ларсеном [454] на обширной площади в петрографической провинции центральной Монтаны. Ларсен установил, что в пределах нескольких субпровинций породы независимо от того, относятся ли они к известково-щелочному или щелочному ряду, образуют на вариационных диаграммах плавные кривые. Это легче всего объяснить преимущественной принадлежностью составов пород к единым вариационным линиям изменения состава магмы в процессе дифференциации. Ларсен также полагал, что родоначальные магмы этих субпровинций имели общее происхождение. Следовательно, рассматривая дифференциацию наиболее распространенных габброидных и известково-щелочных комплексов, мы должны также иметь в виду, что такого рода чисто магматические процессы могут быть привлечены к объяснению генезиса более редких пород.

Общие факторы дифференциации базальтовых магм

Перед обсуждением дифференциации в конкретных плутонических комплексах целесообразно сопоставить наиболее общие особенности дифференциации в двух главных магматических рядах — габброидном и известково-щелочном (табл. 14.1). Следует, однако, предостеречь от полного и резкого разграничения этих рядов друг от друга, поскольку нередко между ними наблюдаются вполне постепенные переходы.

Как можно видеть из табл. 14.1, между характеристиками рассматриваемых серий пород существует тесная взаимосвязь. В гл. 13 уже было показано особенно важное значение состава родоначальной магмы, который определяет ход дифференциации. В этом плане главнейшая особенность известково-щелочных магм заключается в их обогащенности водой, что, видимо, оказывает влияние как на ранние, так и поздние члены этого магматического ряда. Пока еще не ясно, свойственно ли было высокое содержание воды известково-щелочным магмам в момент их образования (предположительно в верхней мантии) или вода поступила в них во время восходящего движения. Независимо от этого представляется, что повышенное содержание воды не только определяет ход дифференциации, но и накладывает сильный от-

Таблица 14.1

Сравнительная характеристика крупных магматических дифференцированных комплексов

Параметры, характеристики	Габброидная серия	Известково-щелочная серия
Интрузивные формы	Стратифицированные силлы, лополиты или воронкообразные интрузивы	Сложные батолиты, состоящие из ряда плутонов с крутыми стенками, куполов или грибовидных тел
Тектоническая обстановка становления	Неорогенная; проявляются преимущественно дизъюнктивы	Орогенная; характерны как складчатые, так и разрывные нарушения
Количество интрузивов	Один или несколько	Много
Водосодержание магмы	Низкое	Высокое
Температуры дифференциации	От высоких до умеренных	От умеренных до низких
Минеральный состав	Безводный габброидный	Водный кварц-полевошпатовый
Тип дифференциации	Абсолютное обогащение железом, отсутствие обогащения кремнеземом	Относительное обогащение железом, резкое обогащение кремнеземом
Контактовое воздействие	Умеренное термическое	Умеренное до интенсивного, термическое и метасоматическое

печаток на структурно-динамический стиль массивов известково-щелочного ряда, становление которых сопровождается региональной деформацией и приуроченностью крупных всплывающих гранодиоритовых массивов к крутым надвигам. В противоположность этому тяжелые, обогащенные железом тела габброидов обнаруживают тенденцию к проседанию, поскольку они обычно оказываются более плотными, чем окружающая их среда. Исключение из этого правила составляют крупные сегрегации плагиоклаза, возникающие в анортозитовых массивах. Такие плагиоклазовые тела, видимо, имеют настолько пониженную плотность, что подвержены воздействию сил выталкивания и могут перемещаться вверх [493].

Отсутствие летучих в составе родоначальных магм габброидных комплексов часто удается достоверно установить, поскольку кристаллизация этих массивов в обстановке покоя благоприятна для сохранения закаленных краевых зон. Отсутствие таких оторочек в известково-щелочных комплексах обусловлено многими факторами, в том числе синкинематической деформацией, небольшими температурными градиентами, а также интенсивным локальным метасоматозом и др. Несмотря на эти осложнения, обнаруживаются многочисленные признаки образования крупных известково-щелочных батолитов в результате эволюции исходных базальтовых магм, немногим отличающихся от магм, из которых образовались габброидные массивы. Некоторые из этих признаков имеют структурно-текстурный характер, и по ним судят о жидкостном характере магм габброидных интрузивов. Однако основным доказательством существования жидкой габброидной магмы служит разброс фигуративных точек в базитовой части вариационных диаграмм. Полагают, что такой разброс характерен для кристаллических кумулятов, возникающих в наиболее базитовых жидкостях известково-щелочного ряда.

Поскольку в габброидных сериях в процессе дифференциации почти не происходит обогащения кремнеземом, обычные диаграммы Харкера и Ларсена не позволяют наглядно сопоставлять их химизм с известково-щелочными породами. По существу, активность кремнезема остается около 0,7 [738]. Один из наиболее информативных способов сопоставления химизма двух

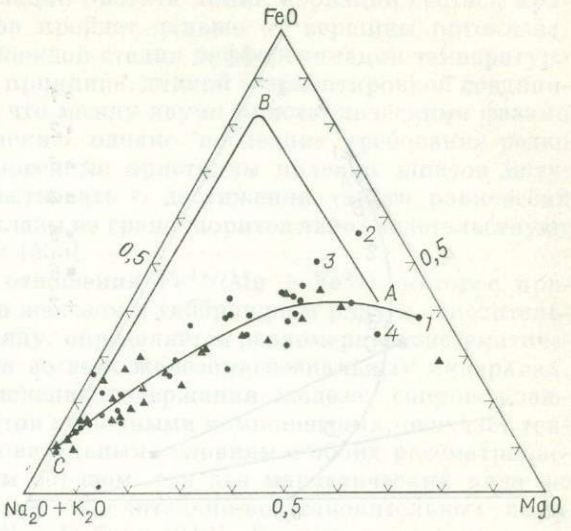


РИС. 14.4. Направления фракционирования в батолитах Южно-Калифорнийском и Айдахо (кривая AC) и в Скергаардском расслоенном комплексе (кривая ABC).

Кружочками обозначены составы пород Южно-Калифорнийского батолита, а треугольниками — батолита Айдахо. Цифры при точках соответствуют номерам анализов табл. 14.5.

серий — треугольные диаграммы состава типа показанной на рис. 14.4. На ней сопоставляются вариации состава батолитов Южно-Калифорнийского и Айдахо со Скергаардским габброидным комплексом путем изображения вариаций содержания MgO и FeO в зависимости от главных окислов остаточных расплавов. Из анализа литературных данных вытекает, что кривая типа AC характеристична по своей форме и положению для большинства крупных и небольших известково-щелочных комплексов всего мира. Вместе с тем и кривая Скергаардского плутона (ABC) по своей крутизне и направленности к вершине FeO весьма представительна для габброидных комплексов. Следует иметь в виду, однако, что породы Скергаардского плутона слегка недосыщены кремнеземом, тогда как для типичных габброидных и известково-щелочных родоначальных магм скорее характерна насыщенность или пересыщенность SiO_2.

На рис. 14.4 видно, что, несмотря на заметные различия двух кривых ABC и AC, они тем не менее отличаются лишь количественно, будучи качественно однотипными. Кривая ABC фиксирует абсолютное обогащение железом в сегменте AB, поскольку вплоть до точки B происходит небольшое обогащение щелочами. По тем же соображениям кривая AC, наоборот, демонстрирует отсутствие абсолютного обогащения железом. Однако при тщательном рассмотрении последовательных точек пересечения этой кривой с линиями постоянного содержания щелочей можно видеть, что в известково-щелочных сериях по мере дифференциации все-таки происходит относительное обогащение железом по сравнению с MgO. Эта особенность, отражающаяся выпуклостью кривой в направлении вершины Fe, характерна для жидкостей, из которых выделяются кристаллы с последовательно возрастающей величиной отношения $Fe^{2+}/(Mg + Fe^{2+})$. Таким образом, должно существовать полное семейство кривых между AC и ABC.

В гл. 13 уже было показано, что в таких безводных системах, как габброидные комплексы, подсистемы MgO — FeO — Fe_2O_3 — SiO_2 и Ab — An — — Or — SiO_2 в значительной степени независимы. Вместе с тем ясно, что в известково-щелочных рядах эти подсистемы должны быть сильнее связаны друг с другом посредством реакций между оливином, пироксеном и полевыми шпатами с образованием роговой обманки и биотита. Если изолированно рассматривать систему анортит — альбит — ортоклаз, то обнаруживается много сходства в ее поведении в двух рассматриваемых сериях, хотя и имеются различия в деталях. Такие соотношения иллюстрируются графически

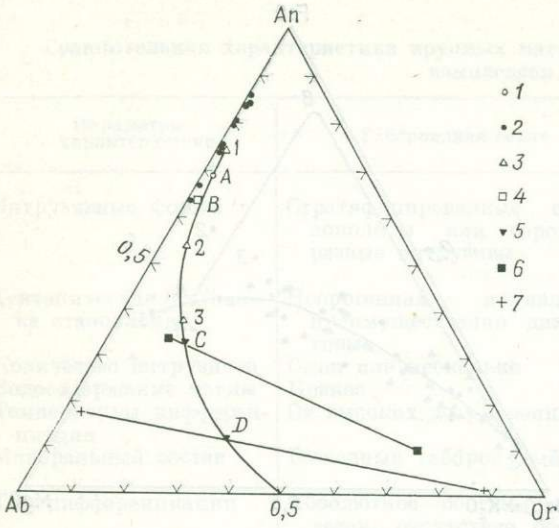


РИС. 14.5. Направление фракционирования в полевошпатовой подсистеме в различных комплексах.

Фигуративные точки 1, *A* и *B*, как полагают, отвечают составу первичных магм (табл. 14.2) Бушвелдского, Стиллуотерского и Скергаардского базитовых комплексов соответственно. Точка *C* — йотунит из Квебека, а точка *D* характеризует Южно-Калифорнийский батолит.

1 — краевая фация, Стиллуотерский массив [334]; *2* — кристаллы, Стиллуотерский массив [334]; *3* — краевая фация, Бушвелдский комплекс [334]; *4* — краевая фация, Скергаардский массив [802]; *5* — йотунит [609]; *6* — кристаллы из йотунита [609]; *7* — кристаллы из гранодиорита Вудсон-Маунтин [456].

соответствующей диаграммой состава с использованием содержаний нормативных полевых шпатов (рис. 14.5). Эту диаграмму следует рассматривать в соответствии с рис. 9.11 и гл. 9. В левой верхней части диаграммы располагаются нормативные составы полевых шпатов закаленных краевых фаций Бушвелдского, Стиллуотерского и Скергаардского габброидных комплексов. Предполагается, что эти составы соответствуют первичным магмам (1, *A* и *B*). По составу такие магмы не сильно отличаются от магм известково-щелочных рядов. Левее почти на стороне треугольника анортит — альбит располагаются точки состава кристаллов плагиоклаза из ранних дифференциатов Стиллуотерского комплекса. Опять-таки они похожи на ранние полевые шпаты известково-щелочных дифференциатов. Можно полагать, что наиболее обогащены анортитовым компонентом плагиоклазы, кристаллизующиеся из исходной магмы *A* первыми.

Интересно рассмотреть дифференциацию в условиях возрастающего содержания воды в магме, что предполагается для известково-щелочного ряда. В этом случае тройной полевошпатовый сольвус последовательно пересекается на все более низких уровнях и полевые шпаты более резко различаются по составу в отличие от полевых шпатов высокотемпературных вулканических пород [104]. Наиболее ранние этапы дифференциации могут быть представлены закаленными краевыми фациями Бушвелдского комплекса (точки 1, 2 и 3). Составы расплавов промежуточных стадий дифференциации, соответствующие уже более высоким содержаниям воды, иллюстрируются сегментом 3 — *C* — *D*. Около точки *C* содержание компонента щелочного полевого шпата в кристаллизующихся полевых шпатах повышается настолько, что это приводит к самостоятельному выделению двух полевошпатовых фаз, что иллюстрируется на диаграмме парой точек состава полевых шпатов в йотуните из Квебека. Еще более значительное обогащение щелочами полевошпатовой системы происходит в точке *D*, которая соответствует более низким температурам. Этой точке отвечают составы пары полевошпатовых фаз гранодиорита из Южно-Калифорнийского батолита. Ход кристаллизации в этом батолите в целом аналогичен представленному на рис. 14.5. Таким образом, в результате резкой фракционной кристаллизации сильно обедненной щелочами исходной магмы, могут возникнуть обогащенные щелочами дифференциаты. Однако в деталях ход дифференциации может в значительной мере определяться парными реакциями, рассмотренными выше. Так, если существует достаточно высокое давление воды, типичное для известково-щелочных

магм, то в результате кристаллизации биотита линия вариаций состава кристаллизующихся полевых шпатов пройдет дальше от вершины ортоклаза. Как уже отмечалось (гл. 13), на каждой стадии дифференциации температура определяется, по крайней мере в принципе, длиной и ориентировкой соединительных линий (при допущении, что между двумя кристаллическими фазами достигнуто равновесие). К сожалению, однако, последние требования редко удовлетворяются. Так, если гомогенные кристаллы полевых шпатов йотунита как будто могут свидетельствовать о достижении такого равновесия [619], то резко зональные плагиоклазы из гранодиоритов явно свидетельствуют об отсутствии такого равновесия [455].

Систематическое увеличение отношения $Fe^{2+}/(Mg + Fe^{2+})$, которое приводит к абсолютному обогащению железом в габброидном ряду и относительному — в известково-щелочном ряду, определяется равномерным систематическим изменением этого параметра во всех железомагнезиальных минералах. Как будет показано, такое изменение содержания железа, сопровождающееся обогащением полевых шпатов щелочными компонентами, означает тенденцию в направлении к восстановительным условиям в обоих рассматриваемых магматических рядах. Таким образом, эти два магматических ряда не удается разграничить по признаку окислительно-восстановительных явлений, как полагали Кеннеди [400] и Осборн [610]. Различия, как указывал много лет назад Боуэн [58], заключаются в особенностях проявления других физико-химических процессов, которые, с одной стороны, обеспечивают почти постоянное отношение полевых шпатов к железомагнезиальным минералам, а с другой стороны, обусловливают накопление кварц-полевошпатовых компонентов в расплаве.

Дифференцированные габброидные комплексы

Общие особенности. Мы уже привели краткий обзор характеристик, по которым можно сопоставлять габброидные и известково-щелочные комплексы. В этом разделе мы остановимся на особенностях, которые наиболее характерны для габброидов, но слабо проявляются у известково-щелочных пород.

В настоящее время, после детального изучения таких массивов, как Скергаардский, стало очевидным, что габброидные плутоны формируются преимущественно в результате проявления химических процессов, заключающихся в соосаждении плагиоклаза и железомагнезиальных силикатов из медленно охлаждающегося расплава базальтового состава. Кристаллы осаждаются в виде слоев преимущественно в результате процесса механической седиментации, по крайней мере частично стимулирующегося конвекционными течениями. Как указывали Уэйджер и Дир [812], таким конвекционным течениям должны благоприятствовать относительно малая вязкость расплавов (гл. 12) и преимущественное охлаждение магмы через кровлю. Механическое послойное осаждение кристаллического вещества возможно лишь в очень спокойной обстановке, которая и могла создаваться в неорогенных условиях, типичных для рассматриваемых комплексов. При таком контролируемом конвекционными течениями осаждении кристаллов возникает *ритмическая расслоенность* (rhythmic layering), выражающаяся в чередовании слоев, обогащенных темными тяжелыми железомагнезиальными минералами, и слоев, сложенных лейкократовыми минералами (преимущественно полевыми шпатами). Эта расслоенность в общем напоминает градационную слоистость в субаквальных осадках. В каждом слое наблюдается постепенное уменьшение содержания железомагнезиальных кристаллов от подошвы к кровле. Кроме того, у кристаллов таблитчатой формы, например полевошпатовых, проявляется тенденция к расположению длинными

осями параллельно плоскостям расслоенности. Такого рода магматическая трахитоидность (igneous lamination) проявляется в участках наиболее интенсивных горизонтальных потоков, которые обусловливали преимущественную ориентировку кристаллических зерен в направлении течения.

Агрегаты механически отложившихся кристаллов называются *кумулятами* и характеризуются пористостью от 10 до 30%. Конечно, поры заполнены жидкой магмой, которая либо равновесна с кристаллами, либо нет, что определяется скоростью кристаллизации по сравнению со скоростью диффузии и изменениями состава жидкости. В конечном счете по́ровая жидкость отвердевает с образованием *интеркумулятивных* кристаллов.

Как вертикальные, так и горизонтальные размеры дифференцированных слоев очень изменчивы и определяются в свою очередь размерами и эволюцией магматического комплекса. В таких относительно небольших массивах, как Скергаардский, мощность отдельных пластов варьирует незначительно при наибольшей мощности, измеряемой метрами. Однако в более крупных массивах некоторые члены, например горизонты почти мономинеральных анортозитов, достигают по мощности нескольких сот метров.

На ритмическую расслоенность налагаются более тонкие вариации состава, названные Уэйджером и Диром [812] «скрытой расслоенностью» (cryptic layering), которая состоит в прогрессивном или ритмическом изменении минерального состава в вертикальном направлении по мере обогащения железом. На некотором данном стратиграфическом уровне массива обогащение железом достигает критической величины, что приводит к исчезновению одних и появлению новых фаз. Поскольку интеркумулятивные кристаллы в мелком масштабе повторяют дифференциацию комплекса в целом, новые кристаллические фазы в интеркумулятивных ассоциациях появляются на более низких стратиграфических уровнях комплекса, чем в кумулятах.

При наличии скрытой расслоенности абсолютное обогащение железом приводит к последовательному увеличению вверх по разрезу массива плотности горных пород и магм. Таким образом, хотя расслоенность и отвечает тенденции к установлению гравитационной устойчивости, реализующейся посредством осаждения кристаллов, тем не менее конечные продукты оказываются гравитационно неустойчивыми и их плотность выше плотности располагающихся ниже слоев.

Сразу после внедрения крупных тел базальтовой магмы начинается закалка подошвы, стенок и кровли интрузива. Вместе с тем в результате теплового воздействия магмы и удаления из нее летучих происходит заметный метаморфизм вмещающих пород. Закалка внешних оторочек магматического тела обычно сопровождается понижением температуры ниже солидуса, так что валовой состав пород краевых зон приблизительно соответствует исходной магме, лишенной летучих компонентов. В крупных лополитах внедрение магмы и ее дифференциация происходят в течение значительных периодов времени. В связи с этим в краевой зоне по направлению от подошвы к кровле интрузива может присутствовать целая серия закаленных пород, характеризующих жидкие дифференциаты. Подобные соотношения, вероятно, отражает наличие трех типов пород в краевой зоне Бушвелдского массива. Однако в некоторых мелких интрузивах, например в Скергаардском, в кровле и боковых контактах наблюдаются четкие признаки отложения из последовательной серии расплавов в направлении от краевой зоны к центру интрузива наряду с наличием расслоенной серии, формировавшейся в направлении от подошвы к кровле. Таким образом, в целом возникает структура, образуемая последовательно вложенными друг в друга полностью замкнутыми оболочками (box-within-a-box structure).

После того как завершается закалка небольшой краевой зоны в контакте с вмещающими породами, градиенты температуры значительно уменьшаются и происходит дальнейшее более медленное охлаждение внутренней массы магматической камеры. На этой стадии скорость охлаждения и температура, очевидно, должны в определенной мере регулироваться высвобождающейся скрытой теплотой кристаллизации. Такие соотношения могут установиться лишь после того, как на подошву камеры осадились первые кумулятивные кристаллы. Пока мы достоверно не знаем, откуда поступает главная масса таких кристаллов, хотя наиболее часто предполагают, что они возникают непосредственно ниже кровли, а затем попадают на дно камеры в результате спокойного осаждения или приносятся сюда конвекционными течениями. В любом случае характер этих первых кристаллических фаз позволяет хотя бы грубо судить о термодинамических свойствах и особенностях химического состава исходной магмы. Допустив для этой начальной стадии кристаллизации состояние равновесия, можно получить коэффициенты распределения между различными фазами.

Одна из наиболее интересных особенностей расслоенных габброидных комплексов заключается в присутствии в них мощных зон почти мономинеральных пород, например анортозитов. Далее будет показано, что возникновение таких слоев можно объяснить процессами нормальной фракционной кристаллизации. Эти проявления анортозитов приходится, однако, сопоставлять с гораздо более крупными их телами, приуроченными к докембрийским толщам, например с Адирондакским анортозитовым массивом, в которых габброидные породы присутствуют в подчиненных количествах и обычно обнаруживаются признаки интенсивной деформации. Представляется, что в этих крупных анортозитовых телах сегрегация плагиоклаза происходила не только вследствие фракционирования кристаллов, но и под воздействием сил всплывания [493].

Скергаардский габброидный комплекс, восточная Гренландия. Преимущественно благодаря фундаментальным исследованиям Уэйджера и Дира [812] [1], Скергаардский интрузив представляет собой в настоящее время наиболее хорошо изученный и самый известный дифференцированный базитовый плутон. Этот массив овальной формы и горизонтальными размерами примерно 5 на 10 км располагается прямо на морском побережье и очень хорошо вскрыт эрозией. Таким образом, в связи с доступностью и относительно небольшими размерами этот массив — благоприятный объект для изучения. Вместе с тем небольшие размеры интрузива обусловили некоторые его особенности, которые не обнаруживаются или по крайней мере сильно затушеваны в более крупных лополитах подобного состава.

Массив имеет третичный возраст и внедрился в более древние гнейсы и в стратифицированную толщу осадков и базальтовых потоков третичного возраста. Интрузив сечется региональными базальтовыми дайками. На рис. 14.6 приведен схематический поперечный разрез массива, который можно отнести к типу воронкообразных интрузивов. На разрезе приведено приблизительное положение массива в момент внедрения, для чего исключены региональный наклон и изгибание толщ. В пределах плутона эрозией обнажены три крупные структурные единицы:

1. Боковая краевая группа, сформировавшаяся в результате закалки и аккреции магмы на вмещающих породах.

2. Расслоенная серия, преимущественно седиментационно-магматического происхождения.

3. Верхняя краевая группа, по происхождению близкая к краевой, но формировавшаяся более сложным путем.

[1] Данный раздел в основном основывается на этой работе.

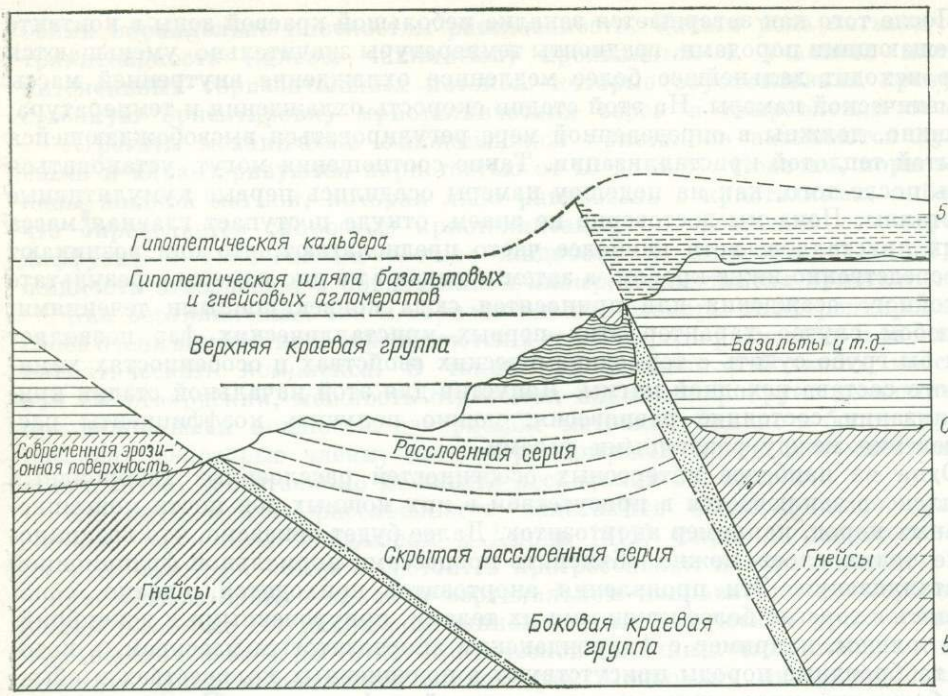


РИС. 14.6. Схематический поперечный разрез Скергаардского плутона, восточная Гренландия [802].

Четвертая группа пород массива, скрытая расслоенная серия, лишь предполагается, исходя из общей формы интрузива и сопоставлений его состава в целом с составом закаленной краевой зоны, который, как полагают, соответствует исходной магме (табл. 14.2 и 14.3).

Считается, что размер и форма интрузива оказывали значительное влияние на способ и скорость охлаждения его различных частей, а также на особенности кристаллизации и магматической седиментации. Показано, например, что у верхней краевой зоны и в верхних частях боковых контактов мощность пород с признаками закалки больше по сравнению с подошвой, что соответствует относительно быстрой потере тепла (рис. 14.6). В результате исследования расслоенной серии обнаружились очень характерные текстуры, подобные сложенным в стопку блюдцам, а также трогообразная полосчатость, фиксирующаяся корытовидными ритмическими слоями, которые, видимо, соответствовали былым каналам, радиально расходящимся от центра воронки. Последняя связывается с отложением кристаллов на подошве интрузива из горизонтальных, направленных внутрь ветвей конвекционных ячеек в магматическом расплаве. Подобная интерпретация подтверждается расположением таблитчатых кристаллов плагиоклазов параллельно осям трогов.

Ритмические слои в троговой полосчатости выклиниваются в сторону от оси трогов в пределах интервалов в немногие метры. Вместе с тем обычная ритмическая расслоенность часто непрерывно прослеживается в горизонтальном направлении на несколько километров. Хорошо дифференцированные слои, мощность которых обычно составляет около 10 см, иногда отделяются друг от друга более мощными слоями недифференцированных «средних пород». Это свидетельствует, что временами воздействие сил, обусловливавших образование дифференцированных слоев, приостанавливалось, в связи с чем полевой шпат и железомагнезиальные минералы отлагались совместно.

Таблица 14.2

Химический состав закаленных краевых фаций магмы габброидных комплексов, вес.%

	Скергаардский [812]	Стиллуотерский [334]	Бушвелдский [145]
SiO_2	47,92	50,68	51,45
Al_2O_3	18,87	17,64	18,67
Fe_2O_3	1,18	0,26	0,28
FeO	8,65	9,88	9,04
MgO	7,82	7,67	6,84
CaO	10,46	10,47	10,95
Na_2O	2,44	1,87	1,83*
K_2O	0,19	0,24	0,24*
H_2O^+	0,41	0,42	0,34
H_2O^-	0,10	0,06	0,03
P_2O_5	0,07	0 09	0,09
TiO_2	1,40	0,45	0,34
Cr_2O_3	0,00	0,04	—
MnO	0,11	0,15	0,47
CO_2	0,06	—	—
S	0,27	—	—
ZrO_2	0,00	—	—
SrO	0,20	—	—
BaO	0,02	—	—
CuO	0,007	—	—
NiO	0,00	0,04	—
Сумма	100,21	99,96	100,57

* По Хессу [334], с исправлениями.

Таблица 14.3

Нормативный минеральный состав закаленных краевых фаций магмы габброидных комплексов, вес.% [334]

		Скергаардский		Стиллуотерский		Бушвелдский	
Кварц		0,0		0,0		2,76	
Плагиоклаз	ортоклаз	1,11	61,55	1,39	56,17	1,11	57,82
	альбит	20,69		15,72		13,62	
	анортит	39,75		39,06		43,09	
Диопсид	волластонит	4,99	9,74	5,04	9,95		8,47
	энстатит	2,90		2,60			
	ферросилит	1,85		2,31			
Гиперстен	энстатит	7,50	11,92	16,70	31,82		29,52
	ферросилит	4,42		15,12			
Оливин	форстерит	6,37	10,96	—		—	
	фаялит	4,59					
Магнетит		1,86		0,46		0,46	
Ильменит		2,66		0,91		0,61	

Сопоставление структурных особенностей массива позволило воссоздать картину магматической камеры с многочисленными симметрично расположенными конвекционными ячейками, верхние направленные во внешние стороны горизонтальные ветви которых резко обогащались кристаллами в результате охлаждения в прикровельной части камеры. Этот поток магмы со взвешенными кристаллами подворачивался вниз вдоль боковой границы,

а затем вновь двигался к центральной части камеры вдоль ее дна, и на всем этом пути из него осаждались кристаллы. Такая интерпретация подтверждается более тонкой расслоенностью пород у боковых стенок.

В своей монографии Уэйджер и Дир привели доказательства, что в процессе нисходящего течения магмы увеличение давления с избытком компенсировало возрастание температуры, так что температуры ликвидуса увеличивались быстрее, чем фактическая температура расплава. В связи с этим в процессе нисходящего течения кристаллизация могла даже усиливаться. Эти соотношения можно объяснить следующим образом. Прежде всего допустим, что в процессе конвекции скорость изменения температуры с высотой dT/dh близка к адиабатической. Тогда легко можно показать, что в любой точке магмы сохраняются соотношения

$$\frac{\partial T}{\partial h} = \frac{\alpha g T}{C}, \qquad (14.1)$$

где α — коэффициент термического расширения (см. уравнение 1.5), g — ускорение силы тяжести, а C — удельная теплоемкость. Для жидкого базальта $C \cong 0{,}3$ кал(г·°К$^{-1}$), или приблизительно 10^7 эрг(г·°К), тогда как $\alpha = 44 \cdot 10^{-6}$. Для целей нашего обсуждения достаточно принять какую-либо одну температуру, например 1400 °К. Теперь можно найти, что

$$\frac{\partial T}{\partial h} \cong 0{,}4° \text{ К/км}.$$

Однако выше (гл. 2) уже было показано, что температура ликвидуса возрастает примерно на несколько десятков градусов в пределах вертикального интервала в километр. Эти соотношения подтверждены многочисленными прямыми экспериментами. Таким образом, рассматриваемое положение Уэйджера и Дира явно подтверждается.

Свидетельства магматической дифференциации в Скергаардском массиве особенно четко проявлены в систематическом изменении минерального состава по стратиграфическому разрезу плутона, как это можно видеть на рис. 14.7. Последовательное увеличение содержания альбитового компо-

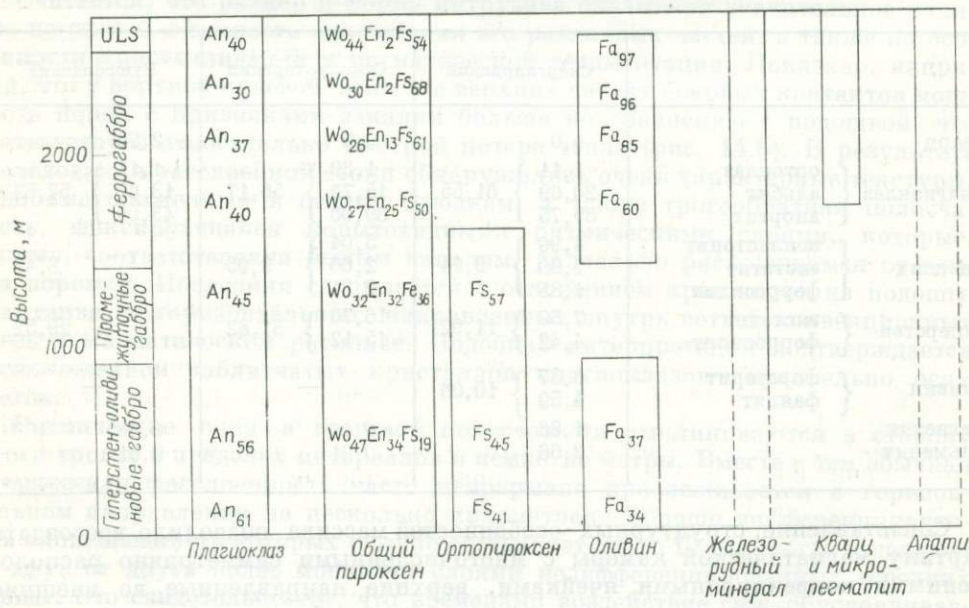


РИС. 14.7. Вариации минерального состава в стратиграфическом разрезе Скергаардского комплекса [802].
ULS — неполосчатые породы расслоенной серии.

нента в плагиоклазе вверх по разрезу сменяется на обратные соотношения лишь в верхней краевой группе близ кровли массива. Это вполне понятно, если учесть, что породы верхней краевой группы образовались в результате направленной внутрь аккреции кристаллов в кровле камеры. Изменение состава полевого шпата сопровождается закономерным увеличением $Fe^{2+}/(Mg + Fe^{2+})$ во всех железомагнезиальных минералах, включая ильменит и магнетит [807]. При обсуждении фазовых соотношений в системе $FeO—MgO—Fe_2O_3—SiO_2$ в гл. 13 было показано, что такая эволюция магматических расплавов сопровождается устойчивым уменьшением летучести кислорода. Этот общий вывод четко подтверждается характером эволюции скергаардской магмы, в поздних дифференциатах которой при отсутствии падения летучести кислорода по мере охлаждения следовало бы ожидать кристаллизации значительных количеств гематита. Детальное обсуждение активностей кремнезема, кислорода и железа в Скергаардском массиве приводится в работе Уильямса [838].

Обогащение железом темноцветных минералов оказывает важное влияние на условия их устойчивости. Например, реакция

$$\underset{\text{пироксен}}{2FeSiO_3} \rightleftharpoons \underset{\text{оливин}}{Fe_2SiO_4} + \underset{\text{расплав}}{SiO_2}, \qquad (14.h)$$

вероятно, смещается вправо во всем рассматриваемом интервале температур, так что при достижении некоторого предела железистости пироксена этот минерал становится неустойчивым по отношению к оливину. В Скергаардском массиве такие соотношения проявляются приблизительно на высоте около 1500 м, где ромбический пироксен имеет состав Fs_{60}. Труднее объяснить исчезновение оливина в промежуточном горизонте габбро. Подобный перерыв в кристаллизации оливина наблюдался в экспериментальной системе $MgO—FeO—SiO_2$ [61] для составов, располагающихся ближе к кремнеземистому концу системы. Однако эти соотношения нельзя с уверенностью экстраполировать на сложную последовательность кристаллизации, проявившуюся в магме Скергаардского массива.

Неопределенным также остается статус железотитановых окислов на схеме (рис. 14.7). Уэйджер и Дир [812], исходя из структурных соотношений минералов, предположили, что первичное осаждение железотитановых окислов началось в верхней части горизонта оливин-гиперстеновых габбро, когда содержание TiO_2 и Fe_2O_3 в расплаве достигло соответственно 2,5 и 3 вес.%. Установлено [807, 85], что эти окислы первоначально были представлены сосуществующими твердыми растворами $Fe_2TiO_4—Fe_3O_4$ (ульвошпинель — магнетит) и $FeTiO_3—Fe_2O_3$ (ильменит — гематит). Исходя из правила фаз и по данным прямых экспериментов [85], можно видеть, что состав этих двух твердых растворов позволяет оценивать температуру и летучесть кислорода. Следует, однако, здесь отметить, что наличие реакционных каемок между пироксеном и железорудными минералами может служить признаком проявления реакции пироксен + магнетит → оливин + O_2, которая уже рассматривалась в гл. 5 (реакция 5.s). В этой реакции, возможно, участвует интерстиционная жидкость, но в основном она, вероятно, должна осуществляться в субсолидусных условиях. Баддингтон и Линдсли [85] нашли, что состав железотитановых окислов в сильной мере зависит от широко проявляющихся реакций в твердом состоянии, так что по их составам никогда не удается установить температуру выше 1173 °K.

Вариации состава минералов и текстурные наблюдения над расслоенными породами Скергаардского массива свидетельствуют о том, что его отвердевание происходило как в результате аккреции на стенках, так и вследствие гравитационной аккумуляции кристаллов на подошве камеры. Консолидация первого типа представлена боковой и верхней краевыми группами, тогда как процесс отвердевания второго типа представлен расслоенной

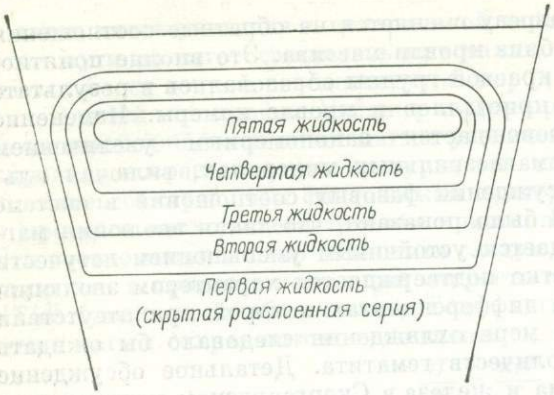


РИС. 14.8. Концентрическая (box-within-box) магматическая структура Скергаардского массива.

серией. В конечном счете в результате проявления обоих этих процессов в Скергаардском массиве сформировалась структура, показанная на рис. 14.8. Из этого рисунка ясно, что если нам удастся оценить объемы и состав последовательно отложившихся оболочек, то соответственно можно будет определить составы последовательных дифференциатов магмы. Такую последовательность можно получить, рассматривая кристаллические осадки, начиная с последней (шестой) жидкости и кончая первой жидкостью, состав которой непосредственно эквивалентен закаленной краевой фации. В табл. 14.4 приведены результаты подобного анализа, выполненного Уэйджером и Диром.

На основе структурно-текстурных наблюдений Уэйджер и Дир пришли к выводу, что скрытая часть массива составляет приблизительно 60% его объема. Эти соображения в комбинации с данными по составу обнаженной части массива и составу исходной магмы позволяют рассчитать состав скрытой части массива. Результаты такого расчета по Уэйджеру и Диру приведены в последней колонке табл. 14.4.

Особенности минеральных парагенезисов, их изменения вверх по разрезу массива, а также главные особенности валового химического состава пород и жидких дифференциатов (табл. 14.4) — все это непосредственно связано с составом исходной магмы(табл. 14.1), хотя последний также несколько изменялся в процессе кристаллизации.

В отличие от базальтовых магм магма Скергаардского плутона обеднена K_2O, но по содержанию SiO_2 ее можно отнести к типичной недосыщенной оливин-толеитовой магме. Вместе с тем скергаардская магма значительно обогащена глиноземом. Содержания Na_2O, TiO_2 и Fe_2O_3 в ней примерно отвечают средним для базальтов. Исходная магма явно не имела аномально повышенных содержаний FeO, как можно было бы думать, исходя из состава поздних дифференциатов. По сравнению с магмами Стиллуотерского и Бушвелдского плутонов исходная магма Скергаардского массива отличается относительно высоким содержанием Fe_2O_3 и TiO_2, что несомненно благоприятствовало раннему появлению железотитановых окислов. Весьма вероятно, что низкое содержание K_2O в первичной магме отчасти обусловило обогащение щелочами поздних дифференциатов (рис. 14.4). Полагают, что наиболее поздние дифференциаты представлены секущими гранофирами. Однако в Скергаардском массиве, а именно в его краевых зонах, присутствуют линзовидные включения гранофиров, которые возникли в результате некоторой ассимиляции обогащенных щелочами вмещающих пород. Возможно, именно этот процесс оказал влияние на состав поздних дифференциатов [1].

[1] Такие линзовидные включения гранофиров интерпретировались Холгейтом [354] как примеры несмесимости жидкостей.

Таблица 14.4

Химический и нормативный минеральный составы жидких дифференциатов и скрытой части Скергаардского плутона, вес.% [812]

Химические компоненты и нормативные минералы	Последовательные жидкости дифференцирующейся магмы					Валовой состав скрытых пород
	первая	вторая	третья	четвертая	пятая	
SiO_2	47,92	46,7	45,7	46,1	49,8	48,7
Al_2O_3	18,86	15,3	12,7	11,5	13,7	21,2
Fe_2O_3	1,18	2,9	3,4	3,4	5,67	0,0
FeO	8,66	12,9	18,2	21,3	15,37	5,8
MgO	7,82	5,9	3,5	1,2	0,87	9,0
CaO	10,46	9,9	8,3	8,3	6,57	10,8
Na_2O	2,44	2,83	3,16	2,87	3,23	2,2
K_2O	0,18	0,29	0,44	0,51	1,08	0,10
TiO_2	1,35	2,18	2,36	2,10	1,32	0,80
MnO	0,10	0,16	0,22	0,29	0,31	0,05
P_2O_5	0,07	0,42	0,92	1,57	0,77	—
Кварц	—	—	—	—	5,28	—
Ортоклаз	1,11	1,67	2,8	3,34	6,67	0,56
Альбит	20,69 } 61,55	23,58 } 53,65	26,7 } 48,7	24,10 } 44,40	27,25 } 53,38	18,34 } 66,72
Анортит	39,75	28,40	19,2	16,96	19,46	47,82
Диопсид: волластонит	4,99	7,66	7,1	6,26	3,48	2,44
Диопсид: энстатит	2,90 } 9,74	3,40 } 15,28	1,8 } 14,6	0,60 } 13,20	0,30 } 7,34	1,60 } 4,70
Диопсид: ферросилит	1,85	4,22	5,7	6,34	3,56	0,66
Гиперстен: энстатит	7,50	4,7	3,1	2,40	1,90	11,00
Гиперстен: ферросилит	4,42 } 11,92	5,7 } 10,40	9,5 } 12,6	27,06 } 29,46	18,35 } 20,25	4,22 } 15,22
Оливин: форстерит	6,37	4,6	2,7	—	—	7,00
Оливин: фаялит	4,59 } 10,26	6,3 } 10,9	9,0 } 11,7	—	—	2,86 } 9,86
Ильменит	2,66	4,0	4,6	3,95	2,43	1,52
Магнетит	1,86	4,2	5,3	4,87	8,35	—
Апатит	0,20	1,0	2,0	3,70	2,02	—

В более поздней работе Уэйджера и Брауна [813] некоторые первоначальные положения Уэйджера и Дира [812], касающиеся структуры и петрологии Скергаардского интрузива, были несколько видоизменены. Так, например, слегка изменилась оценка состава исходной магмы и было сделано предположение о несколько большей мощности скрытой расслоенной зоны. Кроме того, более детально было изучено поведение элементов-примесей в процессе фракционирования магмы. Однако все эти дополнения и изменения не оказали сколько-нибудь серьезного влияния на первоначальные выводы и в свою очередь сами подвергаются дальнейшему пересмотру [113].

К сожалению, одна из наиболее важных характеристик исходной магмы, ее водосодержание, не поддается оценке, поскольку вода может утрачиваться или, наоборот, поступать в магму. Тем не менее, исходя из общих критериев, этот тип дифференциации позволяет полагать, что содержание воды в расплаве должно было быть небольшим.

Очень характерное абсолютное обогащение железом в процессе эволюции скергаардской магмы, графически отображенное на рис. 14.4, в равной мере явствует и из табл. 14.4. Эта таблица также указывает на относительное постоянство величины отношения кварц-полевошпатовых компонентов к железомагнезиальным в расплавах. Лишь в пятой жидкости, которая соответствует секущим гранофирам, кварц-полевошпатовые компоненты начинают сильно преобладать. Интересно сопоставить по этому показателю скергаардскую магму с известково-щелочными дифференциатами.

Общие особенности минералов, присутствующих в породах Скергаардского массива, свидетельствуют о том, что их кристаллизация обычно происходила в условиях, весьма далеких от равновесных. Прежде всего это можно установить по наличию зональности в кристаллах плагиоклаза и железомагнезиальных минералах. Кроме того, кристаллы пироксена в интеркумулятивной фракции часто резко обогащены железом по сравнению с кумулятивными оливинами. Таким образом, наблюдаются четкие различия состава кумулятивных и интеркумулятивных минералов.

Контактовое воздействие Скергаардского интрузива на вмещающие породы в общем невелико, и заметные признаки контактового метаморфизма обнаруживаются лишь в пределах зоны шириной в первые метры. Однако в некоторых крупных включениях габброидов, полностью погруженных в магму, на расстояние до 50 м от контакта наблюдается затушевывание первичной офитовой структуры.

Стиллуотерский габброидный комплекс, Монтана. Стиллуотерский массив представляет собой разновидность стратифицированных габброидных плутонов, отличающуюся от Скергаардского по некоторым важным аспектам. Главная причина этих различий заключается в гораздо больших первичных размерах Стиллуотерского интрузива, однако важную роль играл также и различный состав исходных магм в этих двух случаях, как уже отмечалось при рассмотрении табл. 14.2.

Стиллуотерский массив — эрозионный остаток крупного плутона. Длина его достигает 60 км, он располагается в горном районе с резко рассеченным рельефом, в котором интенсивно проявились тектонические процессы [389]. Несмотря на то что этот интрузив имеет докембрийский возраст и принял участие в горообразовательных движениях, он находится в прекрасной сохранности. В отличие от Скергаардского интрузива в Стиллуотерском массиве эрозия вскрывает примерно нижнюю его половину, что соответствует нашим интересам. Судя по составу пород и минералов, стратиграфический разрез Стиллуотерского плутона кончается приблизительно в точке, с которой начинается разрез Скергаардского массива.

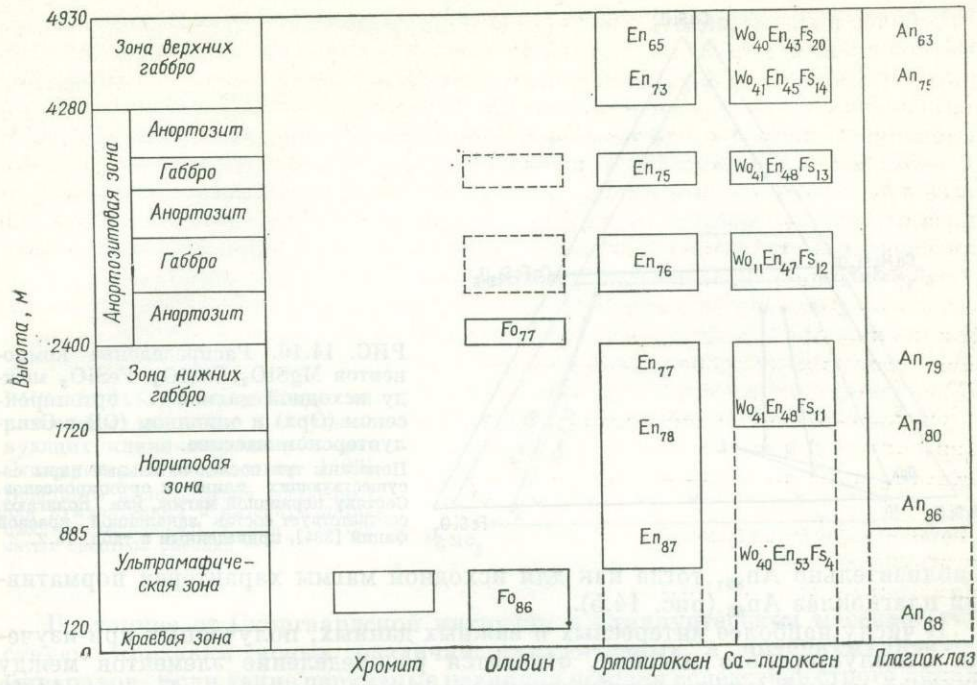


РИС. 14.9. Вариации минерального состава в стратиграфическом разрезе Стиллуотерского массива, Монтана [334].

В рассматриваемом комплексе обнаруживаются типичные хорошо развитые ритмическая и скрытая расслоенности, а также четкая магматическая трахитоидность. Однако в этом случае практически отсутствуют признаки линейности, которые можно было бы приписать проявлению интенсивных горизонтальных конвекционных течений.

Единственная краевая зона массива, хорошо вскрытая эрозией, относится к его контакту с подошвой. Породы, слагающие эту зону, резко отличаются от краевых фаций Скергаардского массива. Прежде всего следует отметить, что они очень похожи на контактовые роговики; эти два типа пород при полевых наблюдениях трудно отличить друг от друга. Вторая особенность пород рассматриваемой краевой зоны заключается в том, что кверху они постепенно переходят в более медленно охлаждавшиеся породы, в которых присутствуют обильные осадившиеся кумулятивные кристаллы железомагнезиальных минералов.

На рис. 14.9 показаны изменения минерального состава Стиллуотерского массива по вертикали. На этом рисунке можно видеть, что, хотя первой кумулятивной фазой в условиях медленного охлаждения был оливин, вскоре содержание нормативного гиперстена сильно возросло (рис. 14.3), так что в целом в ультрамафической зоне преобладающей фазой оказался ортопироксен. В отличие от этого кальциевые пироксены появляются лишь в качестве интеркумулятивных фаз нижнего горизонта габбро. Однако выше этой границы кальциевые пироксены обнаруживаются как в кумулятивной, так и в интеркумулятивной фазах пород. Необходимо отметить, что плагиоклаз в ультрамафической зоне встречается лишь в виде интеркумулятивной фазы, чем и объясняется относительно небольшое содержание здесь анортитового компонента. Осаждение плагиоклаза начинается в основании вышележащей норитовой зоны, в которой состав наиболее ранних кристаллов отвечает

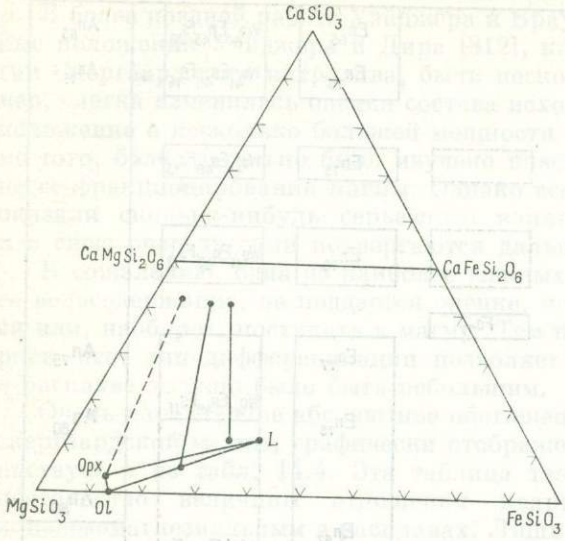


РИС. 14.10. Распределение компонентов $MgSiO_3$, $CaSiO_3$, $FeSiO_3$ между исходной магмой (L), ортопироксеном (Opx) и оливином (Ol) в Стиллуотерском массиве.

Показаны три последовательные пары сосуществующих клино- и ортопироксенов. Составу первичной магмы, как полагают, соответствует состав закаленной краевой фации [334], приведенный в табл. 14.2.

приблизительно An_{86}, тогда как для исходной магмы характерен нормативный плагиоклаз An_{68} (рис. 14.5).

К числу наиболее интересных и важных данных, полученных при изучении Стиллуотерского массива, относится распределение элементов между исходной магмой и первичными кристаллическими осадками. На рис. 14.10 оно показано графически для системы $CaSiO_3$—$MgSiO_3$—$FeSiO_3$. Здесь можно видеть, что по величине отношения $Fe^{2+}/(Mg + Fe^{2+})$ различия состава кристаллических фаз и исходной магмы превышают 0,25. Эти соотношения нельзя объяснить обогащением железом, наблюдавшимся в таких магмах. Они имеют важное значение для объяснения происхождения первичной магмы в результате анатексиса и переноса железа в верхние части земной коры. Из этих соотношений явствует, что за счет парциального плавления существенно магнезиального кристаллического субстрата могут возникать сильно обогащенные железом расплавы, при этом содержание железа должно возрастать в направлении кверху. Отсюда вытекает еще один важный вывод о непрерывно возобновляющейся в результате внедрения таких магм гравитационной неустойчивости земной коры.

Очень высокая величина отношений Fe^{2+}/Fe^{3+} в исходной стиллуотерской магме (табл. 14.2) свидетельствует о ее значительно более восстановленном состоянии по сравнению с обычными базальтовыми расплавами. Это нашло отражение в первичных кристаллических осадках, в которых отсутствуют какие-либо другие свободные окислы, кроме хромита. При этом для стиллуотерских хромитов характерно очень незначительное содержание Fe_3O_4 [502].

Реакцию

$$\underset{\text{пироксен}}{2MgSiO_3} + {}^2/_3\underset{\text{хромит}}{Fe_3O_4} \rightleftharpoons \underset{\text{оливин}}{Mg_2SiO_4} + \underset{\text{оливин}}{Fe_2SiO_4} + {}^1/_3\underset{\text{флюид}}{O_2}$$

можно использовать для оценки P_{O_2}, принимая во внимание величину обеднения хромита железом. Экспериментальное изучение системы хромита было выполнено Хиллом и Рёддером [349]. В результате этой работы было установлено, что величина P_{O_2} при формировании хромитового горизонта ультрамафической зоны, вероятно, была по крайней мере на несколько порядков ниже, чем при осаждении чистого Fe_3O_4. Такое сравнительно восстановленное состояние магмы, возможно, было следствием глубинной плутонической обстановки, в которой осуществлялась дифференциация.

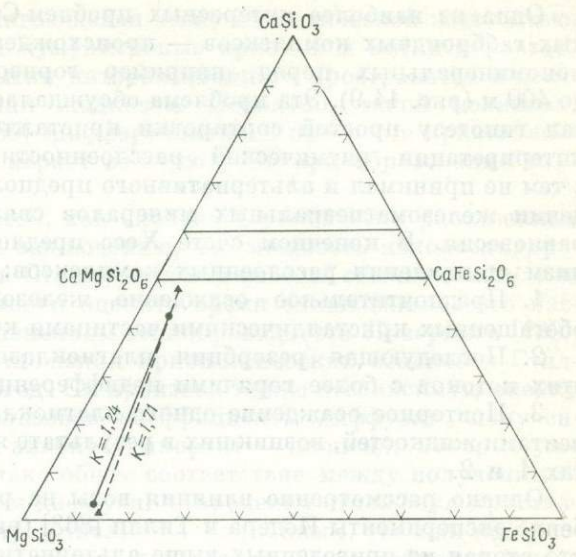


РИС. 14.11. Распределение пироксеновых молекул в сосуществующих клино- и ортопироксенах Стиллуотерского массива [492]. Константы распределения составляют: для кумулятивных и интеркумулятивных кристаллов — 1,24, для пластинчатых сростков распада — 1,71.

В отличие от Скергаардской интрузии в Стиллуотерском массиве отсутствуют признаки ясных различий кумулятивных и интеркумулятивных минералов. Если такие первичные различия исчезли вследствие строго локальной перекристаллизации или реакций кристаллов и интерстиционной жидкости, то следует ожидать, что каждый локальный состав должен быть промежуточным между кумулятивной и интеркумулятивной фракциями, а степень обогащения такого состава железом должна зависеть от количественных соотношений этих двух фракций. Так, в слоях, обогащенных кумулятивным пироксеном, валовой состав должен быть близок к составу первичного пироксенового осадка на данном стратиграфическом уровне массива. Напротив, в анортозитовых слоях, в которых интеркумулятивный пироксен резко преобладает над кумулятивным, может проявляться значительное обогащение железом [334]. В породах Стиллуотерского массива действительно обнаруживаются такого рода соотношения, однако они проявляются в гораздо меньшей мере, чем можно было бы ожидать для случая упомянутых выше локализованных реакций. Отсюда следует, что наблюдающиеся соотношения, очевидно, обусловлены наложением нескольких процессов. Например, представляется, что скорость накопления кумулятивных кристаллов была настолько медленной, что между интерстиционной жидкостью и расположенной выше в камере магмой в результате диффузии происходил обмен веществом, в связи с чем между кумулятивной и интеркумулятивной фракциями достигалось некоторое подобие равновесия. Однако, видимо, осуществлялись также реакции между магмой и первичными кумулятивными кристаллами, о чем в особенности может свидетельствовать метасоматическое замещение кумулятивного оливина пироксеном [376]. Конечным результатом таких процессов оказалось довольно упорядоченное распределение главных компонентов, как это можно видеть на рис. 14.10 и 14.11 [см. 698, с. 48]. На рис. 14.11 отдельно показаны составы сосуществующих пар кумулятивных и интеркумулятивных кристаллов и составы двух фаз в сростках распада. Различное распределение в этих двух пироксеновых парах свидетельствует об их образовании в разное время. В частности, величина константы распределения в сростках распада позволяет считать, что они образовались при температурах гораздо ниже ликвидусных и соответствующих метаморфизму высокой ступени.

Одна из наиболее интересных проблем Стиллуотерского и других крупных габброидных комплексов — происхождение мощных слоев практически мономинеральных пород, например горизонтов анортозитов мощностью до 400 м (рис. 14.9). Эта проблема обсуждалась Хессом [334], который отвергал гипотезу простой сортировки кристаллов, обычно привлекаемую для интерпретации ритмической расслоенности. Этот исследователь вместе с тем не принимал и альтернативного предположения, что перерывы в осаждении железомагнезиальных минералов связаны со смещениями фазового равновесия. В конечном счете Хесс предложил довольно сложный механизм становления расслоенных комплексов:

1. Предпочтительное осаждение железомагнезиальных минералов из обогащенных кристаллическими частицами конвекционных потоков.

2. Последующая резорбция плагиоклазовых частиц при смешивании этих потоков с более горячими недифференцированными жидкостями.

3. Повторное осаждение одного плагиоклаза из обогащенных его компонентами жидкостей, возникших в результате явлений, перечисленных в пунктах 1 и 2.

Однако рассмотрение влияния воды на растворимость силикатов и особенно эксперименты Йодера и Тилли [863] (рис. 13.9) свидетельствуют о том, что вторая из приведенных выше альтернативных концепций, связывающая ритмическую расслоенность со смещениями фазового равновесия, не только возможна, но и представляется гораздо более простой по сравнению с механизмом резорбции Хесса. Если, например, при довольно высокой концентрации компонентов плагиоклаза в расплаве, что имело место при становлении Стиллуотерского массива, и при низком давлении воды плагиоклазы начинают кристаллизоваться раньше, чем железомагнезиальные минералы, то это, возможно, связано именно с понижением давления воды и со смещением равновесия из поля одновременной кристаллизации плагиоклаза и темноцветных минералов в поле кристаллизации одного плагиоклаза. Такой процесс схематически отображен на рис. 14.12.

Установлено, что в Стиллуотерском массиве при образовании анортизитов плагиоклаз был единственным осаждавшимся из расплавов минералом. Однако даже отложения мономинерального кумулята еще недостаточно для образования конечной мономинеральной породы, поскольку в интерстиционной жидкости должны были присутствовать не только полевошпатовые, но и железомагнезиальные компоненты. По мнению Хесса, такие породы могли быть следствием процесса, исключающего различия состава кумулятивных и интеркумулятивных кристаллов. Такого рода процесс уже упоминался выше в связи с диффузионным обменом веществом между интерсти-

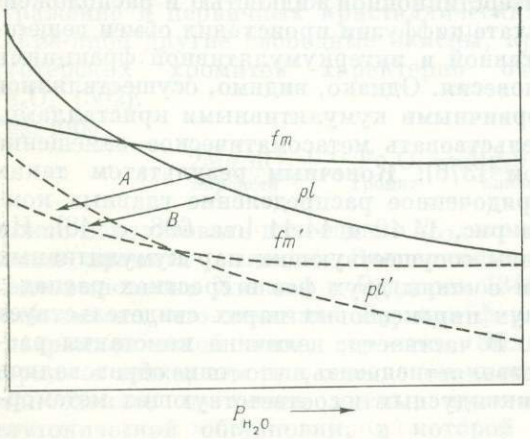


РИС. 14.12. Два типа гипотетических базальтовых ликвидусов.

Линии *fm* и *pl* соответствуют ликвидусам железомагнезиальных минералов и плагиоклазов. Линии *fm'* и *pl'* — ликвидусы тех же компонентов после некоторой дифференциации магмы. *A* и *B* — возможные направления кристаллизации.

ционными жидкостями и располагающейся выше магматической жидкостью. При реализации этого процесса кумулятивные кристаллы могли дорастать вплоть до окончательного закрытия интерстиционного пространства и соответственно полного исчезновения жидкости. Вероятно, такой механизм, названный одним из авторов [550] «дифференциацией при росте кристаллов» (crystal growth differentiation), играет важную роль при образовании глубинных магматических пород.

Такие структурные особенности, как оползни в ритмически расслоенных породах, привели Хесса [334] к заключению, что мощность неконсолидированной кристаллической каши в Стиллуотерском массиве обычно составляла около метра. Хесс также попытался оценить время охлаждения всего массива, прибегнув для этого к уравнениям теплопроводности Ловеринга [480]. По расчетам Хесса, скорость отложения кристаллических осадков в Стиллуотере составляла около 10 см/год. Он произвел также независимую оценку эффективности диффузии, использовав коэффициенты диффузии, полученные Боуэном [59], для системы альбит — анортит — диопсид, которые уже упоминались ранее (гл. 13). Однако общее соответствие между полученными Хессом эффективным расстоянием диффузии и временем отложения кристаллической каши мощностью 1 м представляется случайным, так как при расчетах теплопроводности делаются многие допущения. О случайности такого совпадения говорит и то, что данные Боуэна относятся к гораздо более высоким температурам по сравнению с вероятным термическим режимом кристаллизации Стиллуотерского комплекса. Вместе с тем, как уже было показано расчетами в гл. 13, коэффициенты диффузии, полученные Боуэном, слишком высоки для базальтовых магм. Можно полагать, что в типичной базальтовой магме эффективное расстояние диффузии значительно меньше 1 см/год, так что скорость отложения кристаллических осадков 10 см/год должна была резко превалировать над эффективностью диффузии, и связь между погребенными в кристаллическом осадке и располагающимися выше над осадком расплавами должна была быстро прекратиться. Таким образом, признаки существования такой связи в породах Стиллуотерского массива, видимо, свидетельствуют о том, что скорость отложения кристаллов здесь была гораздо меньшей.

Полагают, что верхняя часть Стиллуотерского комплекса скрыта под налегающей палеозойской толщей. Хесс, однако, показал, что можно вычислить, какая часть общего объема комплекса приходится на долю погребенных пород. Известно, например, что общий состав обнаженной части массива характеризуется гораздо большим содержанием MgO по сравнению с закаленными краевыми частями массива, которые рассматриваются как соответствующие исходной магме. Если условно принять, что обнаженная часть массива содержит весь MgO и что в скрытой его части этот компонент вовсе отсутствует, то в результате простого графического построения получается, что минимальный объем скрытой части массива составляет 28%. Далее, рассматривая вариации состава плагиоклаза, Хесс рассчитал также вероятный максимальный объем скрытой части комплекса, составляющий около 50%. Истинная величина, следовательно, должна располагаться между этими двумя крайними значениями. Она была оценена приблизительно в 40%. Исходя из полученной величины объема скрытой части комплекса, довольно просто вычислить ее состав, опираясь при этом на составы пород краевой зоны и обнаженной части массива. Как и следовало ожидать, состав скрытой части оказался очень близок к феррогаббро Скергаардского массива.

Бушвелдский габброидный комплекс, Трансвааль. Этот крупный докембрийский интрузив протягивается в наибольшем измерении приблизительно на 500 км и во многом напоминает Стиллуотерский комплекс. Однако

по сравнению с последним он гораздо лучше сохранился и до сих пор имеет форму типичного лополита. Бушвелдский массив изучали многие исследователи [145, 307, 476]. Интересный сравнительный анализ Бушвелдского, Стиллуотерского и других расслоенных интрузивов провел Хесс.

В Бушвелдском комплексе обнаруживается характерная стратиграфическая последовательность типов пород от закаленных краевых фаций, похожих на стиллуотерские (табл. 14.3), в эту последовательность входят гарцбургиты, нориты, дуниты и анортозиты. Массив перекрыт мощным разрезом средних и кислых пород, которые одними исследователями рассматриваются в качестве дифференциатов этого комплекса, а по мнению других, имеют более сложное происхождение. Особенно интересна особенность Бушвелдского лополита — вариации химического состава его закаленных краевых фаций и их секущие взаимоотношения. Очевидно, по мере проявления дифференциации магма поступала последовательно в участки, все более удаленные от ее источника [334]. Исчерпывающий обзор Бушвелдского и близких к нему расслоенных интрузивов содержится в отдельной публикации трудов симпозиума, посвященного Бушвелдскому магматическому комплексу (1969 г.).

К сожалению, мы больше не можем останавливаться на описании габброидных комплексов. Однако, видимо, уже достаточно полно были показаны их наиболее характерные черты, которые будут в дальнейшем использованы для сопоставлений с другими типами плутонических дифференциатов.

Крупные известково-щелочные плутонические комплексы

Общая характеристика. Крупные известково-щелочные интрузивные комплексы, или батолиты, представляют большой интерес по многим причинам. Во-первых, они явно отражают последовательность дифференциации, резко отличающуюся от наблюдаемой в габброидных комплексах. Такая дифференциация не может быть объяснена на основе классических исследований фазовых равновесий в безводных системах. Во-вторых, известково-щелочные комплексы достаточно велики, чтобы в них могли проявиться более или менее полные ряды дифференциатов. И в-третьих, они, несомненно, представляют очень важную особенность эволюции континентов и земной коры в целом.

Особое внимание, которое мы уделяем здесь комплексам батолитовых размеров, отнюдь не означает, что между ними и относительно мелкими штоками и другими телами, внедрившимися в земную кору, не существует более или менее полных взаимных переходов. Не означает это также и того, что при изучении относительно мелких интрузивов нельзя получить интересной информации. Представляется, однако, что обсуждение природы мелких интрузивов может быть более плодотворным на основе опыта изучения процессов, протекавших в крупных батолитовых телах.

Благодаря относительно молодому возрасту и расположению в доступных сильно рассеченных горных районах с хорошей обнаженностью наиболее интенсивно были изучены мезозойские батолиты западной части Северной Америки. Распределение и структурная эволюция этих батолитов, играющих важную роль в планетарном масштабе, широко известны, так что нет необходимости детально останавливаться здесь на этих вопросах. Следует лишь подчеркнуть часто наблюдающееся тесное соответствие многих структурных элементов батолитов региональным направлениям.

Специальное внимание в этом разделе будет уделено Южно-Калифорнийскому батолиту, поскольку именно при его изучении были решены важные минералого-химические проблемы, проливающие свет на условия кристаллизации. Наиболее существенный вклад в эти исследования был внесен

Ларсеном и его сотрудниками. Менее полные сравнительные данные по другим батолитам будут использованы в основном для оценок пределов вариаций валового химического состава и структурной обстановки становления батолитов.

Существуют особенности, которые характерны для большинства крупных батолитов, например Южно-Калифорнийского, Айдахо и Сьерра-Невада:

1. Отличаясь друг от друга в деталях, все эти батолиты состоят из многочисленных интрузивов, возникших в результате многократных внедрений магмы, колеблющейся по составу от габброидной до гранитной.

2. Наиболее крупные площади в батолитах занимают средние породы типа тоналита (Южно-Калифорнийский батолит), кварцевого монцонита (батолит Айдахо) и гранодиорита (батолит Сьерра-Невада), тогда как на долю габбро и гранитов в целом приходится менее 10% общей площади.

3. Магматические плутоны сложены хорошо определимыми гомогенными породами, петрографические типы которых легко распознаются в пределах обширных районов.

4. В этих плутонах часто обнаруживаются гнейсовидные оторочки с так называемыми полосчатостью и линейностью течения.

5. В средних породах часто присутствуют включения базитового характера, которые, по-видимому, находятся в родственной связи с ними и относятся к ранним членам той же магматической серии.

6. Для магматических пород батолита в целом обнаруживаются систематические вариации валового химического и минерального составов, которые на вариационных диаграммах могут быть отображены плавными кривыми. Кроме того, в некоторых плутонах иногда обнаруживается характерная зональность по составу с расположением наиболее поздних дифференциатов в центральных частях массивов.

В общих руководствах не всегда указывается, что батолиты представляют собой продукты сложного сочетания магматических и метаморфических процессов. В прошлом подчеркивалась преимущественно магматическая природа их, так что у читателей оставалось впечатление, что батолиты всегда состоят из вполне четких плутонических тел с крутопадающими резкими контактами, в которых вмещающие породы лишь локально метаморфизованы до «роговиков». В действительности, однако, части батолитов, магматический характер которых был недостаточно ясен и которые не укладывались в простую классификацию, часто систематически исключались из исследований. Такие породы были рассмотрены лишь в немногих относительно мало известных работах. К категории таких неопределенных образований относятся породы, развитые в северо-восточной части Южно-Калифорнийского батолита, а также породы, слагающие большие участки на северо-западной окраине батолита Айдахо. Последние были изучены Хиетанен [343], на работы которой мы в дальнейшем будем ссылаться.

Вначале ограничим наше обсуждение лишь явно магматическими частями батолитов, тогда как более сложные метаморфические их участки рассмотрим в заключительном разделе главы.

Южно-Калифорнийский батолит. Южно-Калифорнийский батолит верхнемелового возраста представляет северное продолжение гораздо более крупной магматической массы, с перерывами обнажающейся до южного конца Калифорнийского залива в Мексике [1]. Мы ограничимся рассмотрением батолита лишь на площади планшетов Корона, Эльсинор и Сан-Луи-Рей, которые были детально исследованы Ларсеном [455]. По данным Ларсена, сред-

[1] На территории Мексики этот батолит изучен слабо, но, видимо, здесь представлены такие же породы, как в южной Калифорнии [833].

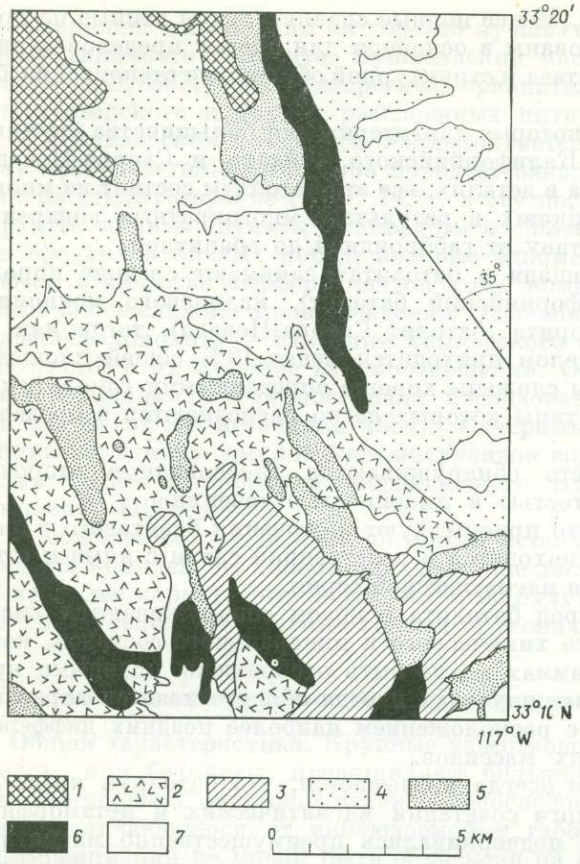


РИС. 14.13. Часть Южно-Калифорнийского батолита, закартированная Ларсеном [455]. Стрелка направлена приблизительно параллельно побережью и главным региональным структурам.

1 — лейкогранодиорит Индиан-Маунтин; *2*—гранодиорит Вудсон-Маунтин; *3* — гранодиорит Лейк-Вулфорд; *4* — тоналит Бонсал; *5* — габбро Сан-Маркос; *6* — добатолитовые породы; *7* — послебатолитовые отложения.

ний состав магматических пород в этой части батолита отвечает тоналиту при следующем распределении площадей, занятых породами разного состава (%): габбро—7, тоналит—68, гранодиорит—28, гранит—2. В рассматриваемом районе батолит имеет сложное строение и представлен более чем 20 обособленными интрузивами. На рис. 14.13 показан типичный участок этого региона. Как видно из приведенной карты, конфигурация плутонов грубо соответствует границе побережья, направление которой показано стрелкой.

При полевых исследованиях установлено, что контакты между отдельными интрузивами довольно резкие, а внедрение их происходило в последовательности габбро — тоналит — гранодиорит — гранит. Интрузивы содержат крупные ксенолиты сильно деформированных вмещающих пород, метаморфизованных до состояния амфиболитов. Хотя детальные исследования метаморфизма этих ксенолитов не производились, известно, однако, что в них иногда присутствует силлиманит. Довольно важное значение имеет то обстоятельство, что наиболее ранний член этой серии, габбро Сан-Маркос, нередко наблюдается в непосредственном контакте с метаосадочными и метавулканическими породами или интрудирует их. Эти данные интересны в связи с тем, что упомянутые ранее габброиды возникли за счет горячей водной магмы, которая была наиболее способной из всех магм этого батолита к ассимиляции вмещающих пород.

Как и ксенолиты, располагающиеся внутри интрузивов батолита, так и вмещающие породы на внешних контактах этих интрузивов детально не исследовались. Хотя Ларсен [454] в своих описаниях и указывал, что даже

в пределах немногих футов от гранитоидов метаморфизм был «слабым», лучше отложить окончательное суждение по этому поводу до тех пор, когда будут проведены более детальные исследования.

Важная особенность средних пород — обычно присутствие в них базитовых включений. Имеются признаки родственного характера этих включений, показывающие, что они отвечают наиболее раннему члену магматической серии, габбро Сан-Маркос. Обычно такие включения имеют резкие угловатые очертания, хотя в массивных породах они почти изометричны, а в более гнейсовидных — несколько вытянуты. По мере ассимиляции магмой базитовые включения постепенно утрачивают свою четкость.

Особенности химизма и минерального состава пород Южно-Калифорнийского батолита отображены в табл. 14.5, 14.6 и 14.7, а также на рассмотренном ранее рис. 14.4. В этих таблицах первые шесть колонок характеризуют состав габброидов Сан-Маркос. Предпочтение, отданное габброидам, отчасти обусловлено большой изменчивостью их состава, а отчасти связано с тем, что их считают более близкими к исходной магме всей магматической серии батолита. С целью лучшей иллюстрации вариаций состава габброидов на рис. 14.4 у соответствующих фигуративных точек поставлены цифровые индексы, отвечающие колонкам таблиц.

По данным Миллера [515], специально изучавшего эти габброиды, троктолит (табл. 14.5, колонка 1) представляет собой непосредственно продукт отвердевания жидкой магмы. Этот вывод основан на характерной мозаичной структуре породы и отсутствии зональности по составу, что вполне отличает ее от кристаллических кумулятов. Кроме того, очень близкие породы встречаются в этом регионе в виде даек тонкозернистых лампрофиров. Если это заключение справедливо, то сопоставление рассматриваемых пород с обычными базальтами (табл. 4.1), а также закаленными краевыми фациями габброидных комплексов (табл. 14.2) показывает, что исходная магма в данном случае имела наиболее кальциевый и глиноземистый состав из всех зарегистрированных. Кроме того, из табл. 14.6 и 14.7 видно, что фактически весь кальций связан в анортите. Для габброидов Сан-Маркос очень характерно высокое содержание нормативного полевого шпата.

Необходимо подчеркнуть, что в нормативном составе троктолита присутствует оливин, а не кварц. Это создает трудности для предположений о том, что эта порода соответствует консолидированной исходной магме Южно-Калифорнийского батолита, поскольку в соответствии с обычными представлениями такая недосыщенная магма не может дать обогащенные кремнеземом дифференциаты. Возможно, в изученном образце присутствовало некоторое количество кумулятивного оливина, который не мог сильно повлиять на положение фигуративной точки его состава на рис. 14.4, поскольку отношение Mg/Fe в оливине данного комплекса не отличалось сколько-нибудь значительно от этого отношения в других силикатных минералах. Не исключено, что исходная магма по составу была ближе к среднему габбро Сан-Маркос, насыщенному кремнеземом (табл. 14.5).

Другая важная характеристика троктолита, выдерживающаяся в габброидах Сан-Маркос в целом, — очень низкое содержание K_2O, очевидно обусловленное особенностью состава первичной магмы. Ларсен [454] на своих вариационных диаграммах показал, что даже в промежуточных и поздних членах этой серии содержание K_2O систематически несколько понижено по сравнению со многими другими известково-щелочными комплексами. Следует также отметить, что при высоком содержании Al_2O_3 во всех габброидных породах комплекса ни в ранних, ни в более поздних его дифференциатах в нормативном составе не появляется корунд. Рассмотренные особенности химизма пород Южно-Калифорнийского батолита не позволяют предполагать, что при его становлении происходила интенсив-

Таблица 14.5

Химический состав пород Южно-Калифорнийского батолита, вес.%

Компоненты	1	2	3	4	5	6	7	8	9
SiO_2	42,86	45,78	47,22	48,16	52,12	50,78	55,14	72,58	73,60
TiO_2	0,18	5,13	1,60	0,76	0,33	0,77	0,93	0,30	0,18
Al_2O_3	24,94	15,59	18,18	19,66	20,88	20,40	17,82	14,12	13,84
Fe_2O_3	2,13	1,89	6,14	1,53	0,34	1,75	2,07	0,65	0,63
FeO	6,14	10,92	7,80	5,06	6,52	6,20	6,59	2,36	1,43
MnO	0,06	0,17	0,18	0,14	0,09	0,09	0,09	0,02	0,04
MgO	9,28	7,20	4,93	7,59	6,90	6,49	4,16	0,07	0,29
CaO	13,08	11,96	10,46	13,46	10,14	10,24	7,46	2,44	1,34
Na_2O	0,76	1,00	2,74	1,88	2,40	2,20	3,10	3,91	3,74
K_2O	0,09	0,42	0,13	0,31	0,25	0,45	1,36	2,84	4,27
H_2O^-	—	0,03	0,46	—	—	—	0,01	—	0,06
H_2O^+	0,78	0,36	—	1,48	0,22	0,65	0,75	0,32	0,17
P_2O_5	Не обн.	сл.	—	0,11	Не обн.	0,05	0,11	Не обн.	0,02
S	0,03	—	0,38	0,08	Не обн.	0,04	0,15	0,07	—
CO_2	—	—	Не обн.	Не обн.	—	—	Не обн.	Не обн.	Не обн.
BaO	—	—	—	—	—	—	0,04	—	0,08
SrO	—	—	—	—	—	—	Не обн.	—	Не обн.
ZrO_2	—	—	—	—	—	—	—	0,05	—
Сумма	100,33	100,45	100,22	100,22	100,19	100,11	99,78	99,73	99,82

1 — Троктолит, обр. SLRM 354; 2 — известково-роговообманковое габбро, обр. El 303; 3 — роговообманковый норит, обр. SLR 218; 4 — роговообманковый норит, обр. SLRM 299; 5 — норит, обр. SLR 334; 6 — средний состав габбро Сан-Маркос; 7 — тоналит Бонсал, обр. SLR 1016; 8 — гранодиорит Вудсон, обр. Ra 135; 9 — гранит Рубидокс, обр. El 167.
Все анализы заимствованы из работы Ларсена [454].

Таблица 14.6

Нормативный минеральный состав пород Южно-Калифорнийского батолита, вес.%

Нормативные минералы	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Кварц	—	2,28	1,38	—	1,26	3,18	6,96	32,10	31,20
Ортоклаз	0,56	2,72	0,56	1,67	1,11	2,22	8,34	16,68	25,38
Альбит	6,29	8,38	23,06	16,24	20,44	18,34	26,20	33,01	31,44
Анортит	64,22	36,97	36,97	44,20	45,59	41,98	30,58	12,23	6,95
Корунд	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Диопсид	0,68	18,30	12,17	17,38	3,76	7,20	4,80	3,50	—
Гиперстен	4,09	19,40	13,12	9,18	26,53	21,42	17,01	—	2,55
Оливин	20,09	—	—	6,01	—	—	—	—	—
Ильменит	0,46	9,73	3,04	1,52	0,61	1,52	1,67	0,61	0,30
Магнетит	3,02	2,78	8,82	2,09	0,46	2,55	3,02	0,93	0,93
Апатит	—	—	—	0,34	—	0,33	0,34	—	
Пироксен	—	—	0,24	0,12	—	—		—	

Названия пород (здесь обозначены цифрами 1—9) см. в табл. 14.5.

ная контаминация магмы пелитовыми метаосадочными или кислыми метавулканическими вмещающими породами. Наоборот, они скорее подтверждают представления Ларсена и других исследователей о том, что дифференциация осуществлялась преимущественно посредством фракционной кристаллизации.

Магматическая природа пород, охарактеризованных в табл. 14.5—14.7, обнаруживается как в разнообразном минеральном составе, так и в

Таблица 14.7

Модальный состав пород Южно-Калифорнийского батолита

Минералы	1	2	3	4	5	7	8	9
Кварц	—	Сл.	1	—	Сл.	12	30	33
Калишпат	—	—	—	—	Сл.	—	21	32
Плагиоклаз	67	47	61	51	65	53	42	34
Биотит	—	—	1	1	Сл.	14	5	2
Роговая обманка	10	34	12	42	1	18	1	1
Са-пироксен	—	5	10	5	4	—	1	—
Ортопироксен	2	6	8	—	28	—	—	0,5
Оливин	18	—	—	—	—	—	—	—
Окислы железа *	1	8	8	2	2	+	+	+
Шпинель	1,5	—	—	—	—	—	—	—
Содержание анортитового компонента в полевом шпате	93	86	59	70	64	47	25	21

Названия пород, обозначенных цифрами, см. в табл. 14.5 (колонка 6 — средний состав габбро — в этой таблице опущена).

* Магнетит и железотитановые рудные минералы; плюс означает, что фаза присутствует.

только что отмеченных особенностях валового химического состава, а также в крупных структурах массивов. Многие обогащенные роговой обманкой габброиды на первый взгляд кажутся похожими на метаморфические амфиболиты, но в деталях минеральный состав их отличен от состава метаморфических пород. Например, из табл. 14.7 видно, что при высоком содержании модальной роговой обманки в породах часто присутствует много плагиоклаза, резко обогащенного анортитовым компонентом. В гл. 10 было показано, что в амфиболитах, образовавшихся при метаморфизме габброидных или базальтовых пород, кальциевая роговая обманка или эпидот обычно сопровождаются довольно натровым плагиоклазом. Если роговая обманка относительно рано выделялась из магмы в виде кристаллического осадка, то могли возникать кумулятивные породы с участием соосажденного или интерстиционного кальциевого плагиоклаза. Для роговых обманок рассматриваемых пород довольно трудно установить их первичную природу по идиоморфизму кристаллов или их зональному характеру, однако эти особенности хорошо проявляются у плагиоклазов. Обычно роговые обманки находятся в пойкилитовых срастаниях с плагиоклазом; такие структуры, возможно, обусловлены взаимными нарастаниями. Кроме того, как правило, в одной и той же породе присутствуют несколько амфиболов. Представляется, что буро-зеленая роговая обманка возникла в результате первичной магматической кристаллизации, тогда как бледные волокнистые и голубовато-зеленые амфиболы образовались в результате позднего замещения оливина и пироксена.

Если снова обратиться к вариационной диаграмме (рис. 14.4), то можно увидеть, что большинство фигуративных точек габбро располагается довольно далеко от общей кривой, которая предположительно отражает путь изменения состава магмы. Отсюда следует, что такие габброиды, вероятно, имеют кумулятивное происхождение, что видно и из табл. 14.7. Так, например, в составах 2 и 3, располагающихся дальше всего от общей кривой, присутствуют повышенные количества железотитановых окислов, которые могли осаждаться и накапливаться во время образования этих пород. По признаку раннего осаждения окисных минералов Южно-Калифорнийские габбро отличаются от типичных габброидных комплексов. Этот факт, вероятно,

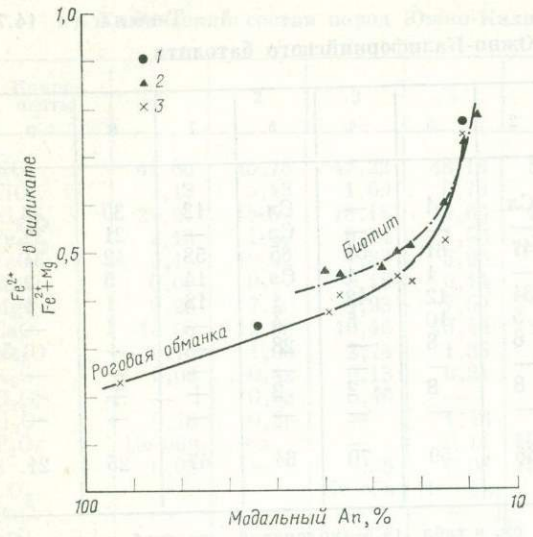


РИС. 14.14. Зависимость величины отношения $Fe^{2+}/(Mg + Fe^{2+})$ в минералах пород Южно-Калифорнийского батолита от основности полевого шпата (модального плагиоклаза) [456].

1 — ортопироксен; *2* — биотит; *3* — роговая обманка.

указывает на значительно более окисленное состояние первичной магмы батолита. В свою очередь сильно окислительная обстановка, вероятно, представляет прямое следствие пониженной температуры ликвидуса, которую можно предполагать, исходя из высокого содержания воды.

Следующее место после габбро в ряду дифференциации и последовательности внедрения занимают тоналиты, наиболее характерные породы Южно-Калифорнийского батолита. Ларсен различал среди них около полудюжины разновидностей, одна из которых, тоналит Бонсал, занимает примерно 38% закартированной площади. Примечательная особенность тоналитов — присутствие в них многочисленных базитовых включений, о которых уже упоминалось выше. Херлбут [367], детально изучивший эти включения, не только установил их идентичность габбро Сан-Маркос, но также описал участки, где между этими двумя типами пород наблюдались постепенные переходы. На основании этого он сделал вывод, что в момент внедрения тоналита Бонсал габброиды частично находились еще в жидком состоянии.

Для тоналитов характерно значительное преобладание полевых шпатов над темноцветными минералами и одновременное появление в заметных количествах в качестве первичных кристаллических фаз кварца и биотита. Как это хорошо известно, раннее выделение из магмы биотита должно обусловливать ее дальнейшую эволюцию в направлении обогащения Na_2O по сравнению с K_2O. Так же как в габброидах Сан-Маркос, в минеральном составе тоналитов хорошо запечатлена их магматическая природа. Многие минералы этих пород, особенно плагиоклазы, представлены преимущественно идиоморфными кристаллами, часто зональными или корродированными. Одни и те же минералы в тоналите и габброидных включениях обычно очень похожи, и можно предполагать, что во включениях они были преобразованы в результате реакции с тоналитовой магмой.

Тоналиты постепенно переходят в гранодиориты и граниты. Это сопровождается увеличением содержания кварца, щелочного полевого шпата и отношения биотит/роговая обманка. Систематическое уменьшение содержания анортита в серии от габбро до гранита сопровождается параллельным увеличением отношения $Fe^{2+}/(Mg + Fe^{2+})$ во всех темноцветных минералах (рис. 14.14). Эта тенденция достигает своей кульминационной точки в граните Рубидокс-Маунтин, в котором присутствуют ортопироксены с величиной этого параметра 0,80. Далее будет показано, что такая тенденция вариа-

ций химизма минералов, аналогичная наблюдавшейся в габброидных комплексах, позволяет обоснованно судить о вариациях летучести кислорода.

Батолит Сьерра-Невада. Это наиболее широко известный батолит в Америке; для многих геологов он служит наиболее типичным примером рассматриваемых комплексов. После классической работы Клооса [126] его считали прототипом резко дискордантного крутостенного батолита ультраинтрузивного генезиса. Отчасти эти представления были обусловлены тем, что контакты этого батолита с осадочными породами обычно крутопадающие, хотя в действительности они имеют тектонический характер. Батолит Сьерра-Невада, так же как и Южно-Калифорнийский, имеет преимущественно меловой возраст, хотя некоторые краевые плутоны в нем более древние. Он состоит из многих крупных относительно гомогенных интрузивов, которые внедрялись в обычной последовательности от габбро до гранита. Характерно также присутствие во многих массивах батолита деформированных или недеформированных базитовых включений, похожих на установленные в южнокалифорнийских породах. Однако средний состав пород батолита Сьерра-Невады ближе к гранодиориту, чем к тоналиту.

По данным Клооса, во многих интрузивах батолита имеются гнейсовидные участки с крутопадающей гнейсовидностью в краевых частях и почти горизонтальной в центре. Таким образом эти гнейсовидные породы образуют куполовидные структуры. На такие реологические текстуры наложены различные системы отдельности, которые также, видимо, должны быть связаны с общей структурой массивов. В представлении Клооса гнейсовидность обусловлена преимущественно механической ориентировкой удлиненных или уплощенных частиц, например кристаллов роговой обманки и слюды, в процессе течения на наиболее поздних стадиях консолидации магмы. В некоторых районах, особенно близ перевала Тиога в Йосемитском национальном парке, установлены признаки более позднего несогласного внедрения сравнительно кислых интрузивов в ядра относительно древних плутонов. На основании этих наблюдений можно заключить, что более кислая магма продолжала подниматься после того, как более основные магмы были уже полностью консолидированы. Видимо, в некоторых случаях такой способ становления интрузивов приводил к возникновению заметной химической и минералогической зональности массивов. Так, Бейтман и др. [35] в одном небольшом массиве, достигающем в наибольшем измерении примерно 8 км, обнаружили закономерное увеличение содержания кварца и калиевого полевого шпата по направлению к центру, тогда как содержание анортита и железомагнезиальных минералов, а также базитовых включений возрастало по направлению к контактам интрузива. Эта картина вполне совместима с представлением о непрерывной дифференциации магмы в процессе внедрения.

Хотя до настоящего времени исследований химизма пород рассматриваемого батолита, подобных работе Ларсена и Драйсена [456] по Южно-Калифорнийскому батолиту, не проводилось, имеющиеся химические анализы [35] показывают, что вариации состава в этих двух случаях очень сходны, хотя кривые на графике несколько смещены относительно друг друга (рис. 14.15). Характерно, в частности, что в обоих батолитах наблюдается последовательное увеличение отношения $Fe^{2+}/(Mg + Fe^{2+})$. Поскольку содержание свободных окислов железа в рассматриваемых породах обычно очень невелико и не могло оказать заметного влияния на характер вариационных кривых, ясно, что в темноцветных минералах этот параметр должен изменяться в соответствии с кривыми, приведенными на рис. 14.14.

По данным многочисленных полевых исследований [614, 126, 35], контакты интрузивов батолита Сьерра-Невада с метаосадочными и метавулканическими вмещающими породами почти всегда резкие и в них удается уста-

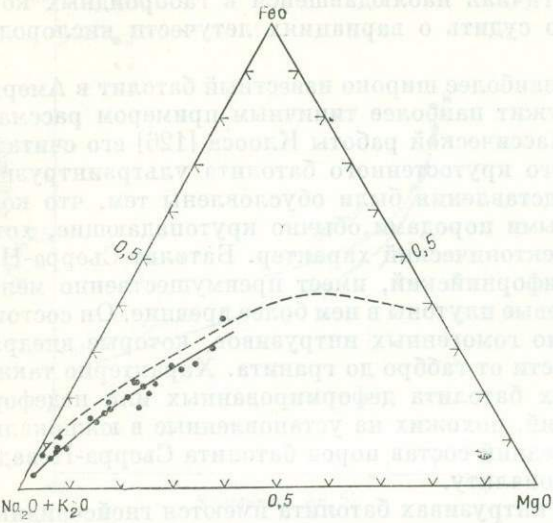


РИС. 14.15. Направление фракционирования в батолите Сьерра-Навада [35].

Для сравнения пунктирной линией показан ход дифференциации в батолитах Южно-Калифорнийском и Айдахо.

новить лишь незначительное проявление метасоматоза. Вмещающие породы преимущественно метаморфизованы в амфиболитовой фации, однако в этом аспекте проводились лишь единичные детальные исследования. Заслуживают внимания интересные работы, имеющие узко локальное значение [402, 541]. Добатолитовые породы собраны в напряженный синклинорий [35], однако мнения авторов упомянутых выше работ согласуются в том, что в связи с внедрением батолита осуществлялись лишь узко локальные деформации. Обычно также полагают, что метаморфизм, связанный со становлением батолита, имел преимущественно статичную термическую природу и сопровождался образованием контактовых роговиков. Однако проведенные до настоящего времени исследования выполнены в недостаточном количестве, чтобы такой вывод можно было признать полностью обоснованным. Во всяком случае, существует диаметрально противоположная гипотеза, выдвинутая Гамильтоном и Майерсом [310], в которой рассматривается региональное течение метаморфизованных и метасоматически измененных вмещающих пород под изостатически поднимающимися гранодиоритовыми плутонами.

Существует общее согласие исследователей о том, что плутоны батолита Сьерра-Невада внедрялись преимущественно насильственно, а процессы обрушения кровли и какие-либо другие явления, сопровождающие пассивное становление магматических тел, проявлялись ограниченно. Далее, однако, мы, увидим, что такого рода разграничения способов становления интрузивов в значительной мере теряют свой смысл при их рассмотрении в динамических аспектах.

Батолит Айдахо. Между комплексом Айдахо и другими крупными западноамериканскими батолитами существует большое сходство. Это обстоятельство стало особенно явным в результате исследований Ларсена и Шмидта [459], а также Хиетанен [345]. В частности, это иллюстрируют рис. 14.4 и 14.15. В связи с таким сходством нет необходимости обсуждать здесь в деталях батолит Айдахо. Однако мы обратимся к нему в дальнейшем в связи с широко проявленными и под воздействием интрузивов этого батолита метаморфизмом и метасоматозом.

Известково-щелочные плутоны средних размеров. Некоторые особенности становления и дифференциации известково-щелочных магм наилучшим образом проявляются в плутонах средних размеров, величина которых

по наибольшему измерению колеблется от 5 до 100 км и которые значительно уступают по размерам собственно батолитам [1]. Это особенно относится к химическим и структурным взаимоотношениям между интрузивами и вмещающими породами, поскольку контакты таких массивов удается наблюдать по всему периметру. Кроме того, становление многих из этих плутонов осуществлялось как непрерывный одноактный процесс, в связи с чем они бывают гораздо более однородны по сравнению с крупными сложными массивами, различные части которых могут резко различаться по возрасту. Известково-щелочные плутоны средних размеров часто встречаются как вблизи крупных батолитов, так и в виде совершенно изолированных массивов. Колебания состава в них происходят в более узких пределах по сравнению с батолитами, хотя иногда и в них проявляется весь спектр пород от габбро до гранита.

К числу хорошо известных примеров плутонов этого типа относится комплекс Гарабал-Хилл — Глен-Файн в Шотландии, а также «батолиты» Болд-Маунтин в северо-восточной части Орегона и Болд-Рок в северной Калифорнии. Все эти три массива относятся к известково-щелочной серии, хотя по частным особенностям химизма и структуры они заметно отличаются друг от друга.

По размерам комплекс Гарабал-Хилл — Глен-Файн [589], наименьший из трех упомянутых массивов этой группы, в поперечнике достигает около 15 км. Тем не менее в нем обнаруживаются резкие колебания состава от перидотитов до гранодиоритов и пегматитов. По некоторым критериям химизма, особенно проявляющимся на вариационных диаграммах, пироксеново-слюдяной диорит рассматривается в качестве породы, наиболее отвечающей исходной магме массива. Плутон несогласно интрудирует регионально метаморфизованные в амфиболитовой фации кристаллические сланцы. По данным Нокколдса, метаморфический ореол, в котором проявляются преимущественно термальные эффекты, распространяется на расстояние несколько более километра от непосредственного контакта массива. В этом ореоле регионально метаморфизованные кристаллические сланцы превращены в породы роговиковой фации. К числу результатов термального метаморфизма относится почти полное исчезновение альмандинового граната. Представляется, что, по существу, в соответствии с раннее рассмотренными реакциями (гл. 9 и 10) гранат-мусковитовые ассоциации замещались биотит-андалузитовой. Появление таких существенно глиноземистых минералов, как андалузит, в рассматриваемом контактовом ореоле позволяет полагать, что в этом случае крайне ограниченно проявлялся щелочной метасоматоз. Тем не менее узко локальные его признаки обнаруживаются поблизости от некоторых «инъекционных сланцев» или мигматитов, развитых в непосредственном контакте массива. Здесь андалузит и силлиманит замещаются светлой слюдой.

Составы пород комплекса Гарабал-Хилл — Глен-Файн ложатся на классические вариационные кривые известково-щелочной серии. Более того, в них обнаруживается относительное обогащение железом, которое столь характерно для крупных батолитов. Последнее подтверждается рядом анализов отдельных минералов (пироксена, роговой обманки и куммингтонита), в которых также наблюдается подобная тенденция.

Плутон Болд-Маунтин [761], входящий в число нескольких изолированных известково-щелочных комплексов, располагается примерно в 100 км западнее батолита Айдахо. Он также имеет мезозойский возраст, во многом похож на крупные батолиты этого возраста и, вероятно, возник в тот же период и в результате того же типа интрузивной деятельности, что и батолит Айдахо. Интрузив резко сечет регионально-метаморфизованные породы,

[1] В литературе, однако, многие из этих плутонов не совсем верно называют батолитами.

интенсивно смятые в складки широтного простирания. В непосредственном контакте с массивом региональное простирание вмещающих пород резко нарушается наложенной складчатостью, местами сопровождающейся сланцеватостью, согласной контактам массива, а также значительным количеством сбросов и заметным брекчированием. Для массива Болд-Маунтин характерна хорошо развитая зональность состава, подобная уже описанной в связи с некоторыми интрузивами батолита Сьерра-Невада. Эта зональность проявляется в постепенном переходе от тоналитовой внешней оторочки к гранодиоритовому ядру плутона. Так же как и в других известково-щелочных комплексах, эти вариации состава хорошо соответствуют классическим вариационным диаграммам.

Такого же типа зональность проявляется и в интрузиве Болд-Рок [132]. В этом массиве, который образует изолированный останец гор Сьерра-Невады, внешняя тоналитовая оторочка постепенно переходит к центру массива в промежуточную гранодиоритовую зону, а затем в лейкотрондьемитовое ядро. Интересно отметить, что трондьемитовый характер имеют не только расположенные поблизости мелкие плутоны, но также и более древние вулканические породы района [338]. Представляется, что формирование массива происходило в более глубинной обстановке по сравнению с комплексами Гарабал-Хилл — Глен-Файн и Болд-Маунтин. Об этом свидетельствует общая конкордантность структур массива и вмещающих пород, признаки пластической деформации, интенсивный метасоматоз и мигматизация контактов пород. По данным Комптона [132], в пределах контактового ореола, ширина которого местами достигает нескольких километров, с приближением к массиву наблюдается систематическое увеличение содержания анортитового компонента в плагиоклазах. Эти соотношения Комптон связывал с насильственным внедрением и интенсивным обрушением кровли в магматическую массу с большим запасом энергии. Магма, по его мнению, обладала способностью к ассимиляции вмещающих пород в объеме, составляющем до $^1/_3$ всего плутона. Этот вывод представляется недостаточно обоснованным, хотя и несомненно, что в данном случае метасоматоз проявился гораздо интенсивнее, чем в некоторых других ранее рассмотренных контактовых ореолах.

Физико-химические аспекты дифференциации магм известково-щелочного типа

Попытаемся теперь найти удовлетворительное объяснение резко контрастным направлениям дифференциации габброидной и известково-щелочной серий. Поскольку уже было показано, что особенности дифференциации габброидной серии можно понять с точки зрения принципов классических фазовых равновесий, остается главным образом определить, какие факторы действовали при эволюции магмы в известково-щелочном ряду. Для этого необходимо объяснить проявляющееся в породах этого ряда относительное обогащение железом темноцветных силикатов, а также тенденцию к значительной концентрации в магме кварц-полевошпатовых составных частей.

Обогащение железом можно проанализировать с точки зрения термодинамических аспектов поведения параметра $Fe^{2+}/(Mg + Fe^{2+})$. Как уже было показано на многих примерах, железистость находится в обратной количественной функциональной зависимости от летучести кислорода. Следовательно, рассматривая вариации минерального состава, показанные на рис. 14.14, можно получить некоторые представления об изменении окислительных условий в породах известково-щелочной серии. С целью избежать сложностей, возникающих при рассмотрении H_2O, и с тем, чтобы исполь-

зовать фазы, для которых имеются термохимические данные, прибегнем к следующей реакции между безводными фазами:

$$\underset{\text{ортопироксен}}{FeSiO_3} + {}^1/_6O_2 \rightleftharpoons \underset{\text{флюид}}{}\ {}^1/_3\underset{\text{феррит}}{Fe_3O_4} + \underset{\text{кварц}}{SiO_2}. \qquad (14.i)$$

Два образца, состав которых отображен на рис. 14.14 и в табл. 14.5—14.7, удобны для обсуждения этой реакции. Это норит (№ 5) и гранит (№ 9). В них не только обнаруживаются большие различия в величине $Fe^{2+}/(Mg + Fe^{2+})$, но также присутствуют все фазы, участвующие в уравнении 14.2. Если все эти фазы в твердом состоянии находятся в приблизительном равновесии, то можно записать следующее уравнение [1]:

$$\lg P_{O_2} = -6 \lg K_{(i)} - 6 \lg X_{Fe}^{Px} + 2 \lg a_{Fe}^{Fer} + \frac{6P\Delta V_{(i)}}{2{,}303\,RT}. \qquad (14.2)$$

Для этого уравнения, как обычно, допускается идеальный характер твердого раствора в ортопироксене. Однако такое допущение нельзя принять для феррита, так что a_{Fe}^{Fer}, т. е. активность Fe_3O_4, в этой фазы остается неясной. Известно, однако, что в твердом растворе этой фазы участвуют компоненты Fe_2TiO_4 и $MgFe_2O_4$. При этом Fe_2TiO_4, вероятно, преобладает и по отношению к Fe_3O_4 ведет себя не идеально.

Теперь можно показать, что максимальная величина четвертого члена уравнения (14.2), включающего $\Delta V_{(i)}$, т. е. разность объема твердых реактантов и продуктов реакции, должна составлять около 1,5. Если судить по $\lg P_{O_2}$, вариации величины $\Delta V_{(i)}$ в корровых условиях, вероятно, не превышают 0,5. Таким образом, можно обоснованно исключить четвертый член уравнения, после чего получаем

$$\lg P_{O_2} = -6 \lg K_{(i)} - 6 \lg X_{Fe}^{Px} + 2 \lg a_{Fe}^{Fer}. \qquad (14.3)$$

Желательно прежде всего рассмотреть это уравнение для предельного случая, в котором все фазы реакции (14.2) находятся в своих стандартных состояниях, соответствующих $X_{Fe}^{Px} = a_{Fe}^{Fer} = 1$. Для этого случая имеем

$$\lg P_{O_2} - 6 \lg K_{(i)}. \qquad (14.4)$$

Использовав имеющиеся термохимические данные [670, 397, 601], можно получить функциональную зависимость $K_{(i)}$ от T. Эта зависимость на рис. 14.16 показана графически кривой (a) наряду с фазовыми границами системы Fe — O.

Если теперь в эту систему ввести MgO, то мы получим семейство кривых, каждая из которых соответствует меньшей величине X_{Fe}^{Px} и должна располагаться выше кривой (a) и параллельно ей. Таким образом, если дифференциация начинается при некоторой высокой температуре, при которой $X_{Fe}^{Px} \cong 0{,}2$, как это имеет место для наиболее ранних членов известково-щелочной серии, и оканчивается образованием низкотемпературного гранита при $X_{Fe}^{Px} \cong 0{,}8$, то, очевидно, ее ход приближенно может быть отображен кривой (1) — (2). Этот вывод, однако, следует несколько видоизменить, учитывая эффект параметра a_{Fe}^{Fer}, который будет принимать ряд значений менее 1 в зависимости от количества Fe_2TiO_4 и компонентов, входящих в твердый раствор феррита. Эти компоненты обычно составляют менее 50 вес.% феррита даже в таких высокотемпературных породах, как габбро, тогда как в гранитах их содержание значительно меньше. Таким образом, представляется, что хотя $\lg P_{O_2}$ может уменьшаться по мере падения тем-

[1] Равновесное распределение Fe^{2+} и Mg между фазами вряд ли достигается, однако для энергетических реакций такого типа непременное требование истинного равновесия при их рассмотрении может соблюдаться не строго.

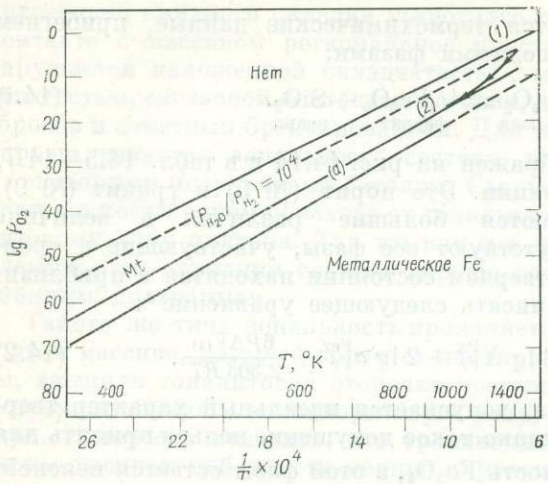


РИС. 14.16. Зависимость полей устойчивости фаз в чистой системе Fe—O от температуры и летучести кислорода.

Стрелкой показан предполагаемый ход дифференциации в типичных магмах известково-щелочного ряда. Поле вюстита опущено.

пературы не столь заметно, как по кривой (1) — (2), уменьшение этого параметра тем не менее должно происходить по крайней мере в соответствии с кривой (*a*).

Из приведенных выше рассуждений следует вывод, что относительное обогащение железом, обычно проявляющееся в железомагнезиальных минералах пород ряда габбро — гранит, соответствует существенному уменьшению летучести кислорода, вероятно, не менее чем на 10 порядков. Единичные отклонения от этой тенденции в плутонических породах [142] лишь подтверждают это правило. Для обоснования этой закономерности был использован ортопироксен, однако, несомненно, она отражается и на составе роговой обманки, а также биотита, поскольку они связаны с ортопироксеном определенными соотношениями распределения. Теперь необходимо объяснить, каким образом осуществляется подобное уменьшение летучести кислорода.

Рассмотрим вначале, как зависит окислительное состояние в простейшей газовой системе O—H от величины отношения O/H. При этом можно сразу же отбросить случай, когда $O/H > {}^1/_2$, поскольку такие смеси с избытком кислорода по отношению к количественным соотношениям O/H в чистой воде находятся в гораздо более окисленном состоянии по сравнению с установленными в плутонических условиях. Таким образом, ограничим рассмотрение пределом $O/H \leqslant {}^1/_2$. Обозначим количество H_2, образовавшегося в результате разложения H_2O, через 2α, а избыточное против этой величины количество водорода — через β. Тогда количество разновидностей газов для условий равновесия можно отобразить следующим соотношением:

$$\begin{array}{c} 2-2\alpha\ 2\alpha+\beta\ \alpha \\ 2H_2O \rightleftharpoons 2H_2 + O_2. \end{array} \qquad (14.j)$$

Допустим совершенную смесимость газов в этом случаев. Тогда получаем следующее уравнение равновесности:

$$K_{(j)} = \frac{P^2_{H_2}}{P^2_{H_2O}} P_{O_2} = \left(\frac{2\alpha+\beta}{2-2\alpha}\right)^2 P_{O_2}. \qquad (14.5)$$

В случае пренебрежимо малой величины α по сравнению с β, как это обычно имеет место в плутонических условиях, уравнение (14.5) приобретает вид:

$$P_{O_2} = \frac{4K_{(j)}}{\beta^2}. \qquad (14.6)$$

Мы видим, что в этой простой системе летучесть кислорода функционально зависит лишь от T и P_{H_2O}/P_{H_2}, причем последнее отношение определяется величиной β. Следовательно, на графике зависимости $\lg P_{O_2}$ от T в шкале $1/T$ для каждой величины P_{H_2O}/P_{H_2} получается линия с почти постоянным наклоном и субпараллельная кривой (*a*). На рис. 14.16 с целью иллюстрации приведена одна из кривых этого семейства.

Из вышеизложенного следует, что при условии $O/H < {}^1/_2$ степень разложения воды настолько мала, что величина отношения P_{H_2O}/P_{H_2} фиксируется исходным содержанием водорода β совершенно независимо от общего давления. При таких обстоятельствах $\lg P_{O_2}$ значительно уменьшается с понижением температуры. Следовательно, даже рассмотрение только этой простой системы может в значительной мере объяснить уменьшение летучести кислорода, наблюдающееся в процессе магматической дифференциации. Желательно, однако, было бы также показать возможность более интенсивного уменьшения $\lg P_{O_2}$ в зависимости от температуры, например, в соответствии с кривой (1) — (2). Для этого необходимо рассмотреть взаимодействие системы O—H с другими компонентами магмы.

Можно было, конечно, начать с рассмотрения окислительных состояний более сложных газовых смесей, в которых помимо O и H присутствовали бы дополнительные элементы, например C и S. Однако, несмотря на то что такие газы, как CO_2, CO и SO_2, относятся к числу важных составных частей газовой фракции, отделяющейся от базальтовых магм, существуют доказательства, что их значение по сравнению с водой уменьшается по мере развития процесса дифференциации. Причина этого в основном заключается в сильной тенденции воды к реакции с силикатным расплавом, что уже обсуждалось в гл. 12. Поэтому непосредственно перейдем к рассмотрению соотношений такого взаимодействия H_2O и магмы, которое должно не только дополнительно усиливать восстановительную обстановку, но также обусловливать важные изменения в ходе кристаллизации.

Независимо от сложного состава компонентов, растворенных в магме, окислительное состояние системы можно охарактеризовать отношением $a^L_{H_2O}/a^L_{H_2}$, т. е. отношением активности воды и водорода в расплаве. Интенсивное взаимодействие воды с силикатным расплавом убедительно подтверждается такими реакциями, как, например, (12.b), тогда как в отношении H_2 такого рода данные отсутствуют. Известна, однако, следующая реакция H_2 с окисным железом:

$$\underset{\text{расплав}}{H_2} + 2\underset{\text{расплав}}{FeO_{3/2}} \rightleftharpoons 2\underset{\text{расплав}}{FeO} + \underset{\text{расплав}}{H_2O}\,. \qquad (14.k)$$

Таким образом,

$$\frac{a^L_{H_2}}{a^L_{H_2O}} K_{(k)} = \left(\frac{a^L_{FeO}}{a^L_{FeO_{3/2}}}\right)^2. \qquad (14.7)$$

Следовательно, расплав со значительным содержанием окисного железа может поглотить заметное количество водорода. Несомненно, однако, что величина этого поглощения должна непрерывно уменьшаться по мере протекания дифференциации и при этом резко сокращается абсолютное количество окисного железа. С другой стороны, возможности поглощения воды расплавом по мере дифференциации устойчиво возрастают. Предпосылкой этому служит расширение возможностей проявления реакций типа (12.b) по мере развития дифференциации. Вместе с тем происходит относительное обогащение расплава кварц-полевошпатовыми компонентами по сравнению с железомагнезиальными. Таким образом, существуют убедительные теоретические и экспериментальные обоснования для вывода, что при нормальном ходе дифференциации известково-щелочного типа отношение a_{H_2O}/a_{H_2}

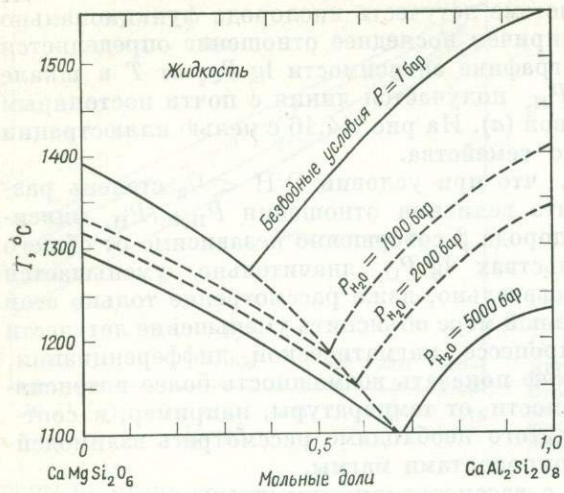


РИС. 14.17. Система диопсид — анортит — H_2O по данным Йодера (см. [122]).

Обратите внимание на сокращение поля анортита по мере увеличения давления воды.

должно непрерывно уменьшаться, и это будет дополнительно усиливать тенденцию понижения $\lg P_{O_2}$, которая сама по себе обусловлена падением температуры в соответствии с уравнением (14.6). Различные аспекты этой проблемы детально обсуждались Эгглером и Бернемом [166].

Рассмотрим теперь, каким образом эффект взаимодействия воды и силикатного расплава влияет на иные фазовые соотношения, помимо зависящих от окислительной обстановки. Хорошо известно резкое увеличение растворимости кварц-полевошпатовых составных частей в расплаве по мере роста водосодержания магмы. В фазовых соотношениях этот эффект проявляется в значительном понижении температур ликвидусов с увеличением содержания воды (гл. 13). В данном случае для нас важно подчеркнуть дифференцированное увеличение растворимости в расплаве кварц-полевошпатовых и железомагнезиальных составных частей. Довольно убедительный пример в этом отношении уже обсуждался ранее (рис. 13.9) в связи с экспериментами Йодера и Тилли, посвященными плавлению базальтов при различном давлении воды. В этих опытах было установлено, что при $P_{H_2O} = 2000$ бар температура ликвидуса плагиоклаза понижалась более чем на 200 °К, тогда как у железомагнезиальных компонентов при том же давлении воды температуры ликвидусов понижались менее чем на 100 °К. Еще более четко этот эффект иллюстрируется на примере поведения более простой системы диопсид—анортит—H_2O. На рис. 14.17 приведена фазовая диаграмма этой системы, опубликованная в работе Кларка [122] по данным Йодера. Как можно видеть, с увеличением давления воды в этой системе резко возрастает растворимость анортита по сравнению с диопсидом, что приводит к сильному смещению фазовых границ и эвтектической точки в направлении к анортитовому концу диаграммы. Вследствие этого все возможные направления кристаллизации при таких соотношениях приводят к обогащению расплава анортитовым компонентом. Энергетические аспекты в этих соотношениях можно проиллюстрировать с помощью превращений:

$$\underset{\textit{кристалл}}{\text{анортит}} \rightleftharpoons \underset{\textit{жидкость}}{\text{анортит}}, \qquad (14.l)$$

$$\underset{\textit{кристалл}}{\text{диопсид}} \rightleftharpoons \underset{\textit{жидкость}}{\text{диопсид}} \qquad (14.m)$$

при некоторой ликвидусной температуре. Изберем для нашего обсуждения температуру безводной эвтектики при $X^L_{An} = 0{,}36$ и $T = 1548$ °К. Допустим, что твердые фазы имеют стехиометрический состав, тогда уравнения

равновесности будут

$$K_{An} = X^L_{An}\,\gamma^L_{An} \tag{14.8}$$

и

$$K_{Di} = X^L_{Di}\,\gamma^L_{Di}, \tag{14.9}$$

где X^L_{An} и X^L_{Di} — мольные доли фаз, отнесенные к безводной системе, так что $X^L_{An} + X^L_{Di} = 1$. По мере изотермического увеличения P_{H_2O}, допустим, до 1000 бар K_{An} и K_{Di} остаются относительно постоянными, поскольку они нечувствительны к давлению. Однако из рис. 14.17 видно, что X^L_{An} изменяется до $(X^L_{An})' \cong 0{,}66$, тогда как X^L_{Di} изменяется лишь до $(X^L_{Di})'' \cong 0{,}775$. Общий процесс можно проиллюстрировать, разделив уравнение (14.8) на уравнение (14.9):

$$\frac{(\gamma^L_{Di})''\,K_{An}}{(\gamma^L_{An})'\,K_{Di}} = \frac{(X^L_{An})'}{(X^L_{Di})''}. \tag{14.10}$$

В этом выражении одиночные и двойные штрихи означают соответственно анортитовую и диопсидовую жидкости. Отсюда ясно, что по мере того как P_{H_2O} увеличивается, $(X^L_{An})'$ всегда будет возрастать быстрее, чем $(X^L_{Di})''$, так что, если K_{An} и K_{Di} остаются постоянными, отношение $(\gamma^L_{Di})''/(\gamma^L_{An})'$ должно устойчиво возрастать. При обычной интерпретации коэффициентов активности это соответствует большему отрицательному избытку свободной энергии раствора анортита по сравнению с раствором диопсида. Иными словами, анортит обладает бóльшим сродством к воде, чем диопсид, и, таким образом, проявляется тенденция к преимущественному удержанию анортита в растворенном состоянии, что предотвращает раннее выпадение его в осадок. В еще более общей интерпретации этих соотношений можно говорить о том, что вода обусловливает тенденцию расплава к преимущественному растворению мелких катионов Si^{4+} и Al^{3+} по сравнению с более крупными, например Ca^{2+} и Mg^{2+}, т. е. при повышенном содержании воды расплавы должны быть сильнее полимеризованными. Следовательно, мы вправе ожидать, что взаимодействие вода — расплав должно непрерывно возрастать по мере развития процесса дифференциации и увеличения содержания Si^{4+}.

Из всего изложенного вытекает важное петрогенетическое следствие: увеличение содержания воды в магме обусловливает смещение путей кристаллизации в области составов, в которых происходит обогащение кварц-полевошпатовыми и обеднение железомагнезиальными составными частями. Видимо, именно этот эффект определяет различия направлений дифференциации в габброидных и известково-щелочных сериях [558]. Однако, вероятно, еще резче этот эффект проявляется в некоторых других сериях дифференциации, например в щелочной. Эти выводы подтверждаются недавними экспериментами Эгглера [167] со сложной системой $CaAl_2Si_2O_8$—$NaAlSi_3O_8$—SiO_2—MgO—Fe—O_2—H_2O—CO_2 [167]. Эгглер отметил, что увеличение давления воды в системе приводило к заметному уменьшению первичного фазового объема кварца. Летучесть кислорода при фракционировании заметно уменьшалась субпараллельно кривой буфера Ni—NiO, как это мы видели на рис. 14.16, тогда как отношение Fe/Mg систематически возрастало.

Влияние давления воды на дифференциацию базальтовой магмы следует сопоставить с особенностями дифференциации при высоких давлениях в безводных условиях, а также с парциальным плавлением при тех же условиях, рассмотренным в гл. 12 и 13.

Происхождение известково-щелочных магм

При обсуждении вариаций химизма пород Южно-Калифорнийского батолита уже отмечалось, что в этом случае изменение состава можно объяснить образованием магматических пород в результате фракционной кристаллизации базальтовой магмы. Еще ранее было показано, что такие магмы почти наверняка возникают в верхней мантии. Однако в последнее время предпринимались попытки связать происхождение крупных мезозойских батолитов западной части Северной Америки с парциальным плавлением ко́ровых пород, в особенности океанической коры, поддвинутой под западную окраину Северо-Американского континента [630]. Предпринимались и другие многочисленные попытки подобного объяснения разнообразия плутонических и вулканических пород на земном шаре. Обзор этих работ был опубликован Беттчером [52]. Некоторый свет на эту проблему проливают данные по общим вариациям состава западноамериканских батолитов, рассмотренные выше, а также материалы по величинам исходных отношений изотопов $^{87}Sr/^{86}Sr$ в минералах этих пород. Поскольку ^{87}Sr образуется за счет радиоактивного распада ^{87}Rb, а последний концентрируется в ко́ровых породах, повышенная величина рассматриваемого отношения предположительно может отражать загрязнение магмы ко́ровым материалом. Эта проблема была рассмотрена Кистлером [407], который установил систематическое увеличение начального отношения $^{87}Sr/^{86}Sr$ в пределах Калифорнии и Невады с запада на восток от небольших величин, менее 0,704 до 0,709. Эти вариации изотопного состава сопровождаются увеличением содержания щелочей в магматических породах, а также другими региональными вариациями химизма. Поскольку начальные величины отношения $^{87}Sr/^{86}Sr$, составляющие 0,704—0,706, попадают в пределы изотопного состава стронция базальтовых пород, образовавшихся за счет материала мантии, можно заключить, что по крайней мере значительная часть известково-щелочных батолитов запада Северной Америки также возникла в результате дифференциации базальтовых магм. Возможно, однако, что некоторые плутоны в восточной половине Кордильер образовались в результате парциального плавления материала глубинных частей земной коры. По мнению Кистлера, выявленные изотопные соотношения и вариации химического состава регионального порядка трудно совместить со схемой образования магматических пород батолитов в результате парциального плавления вдоль гипотетической зоны субдукции.

Другой очень важный вопрос — происхождение крупных частей батолитов, которые иногда трактуются как продукты метасоматического замещения геосинклинальных осадков. Эту проблему нередко игнорируют в литературе, однако в случае батолитов Южно-Калифорнийского и Айдахо она несомненно существует. Заметный прогресс в решении этой проблемы применительно к батолиту Айдахо достигнут благодаря работам Хиетанен [345]. В дальнейшем желательны детальные исследования баланса масс также и для других батолитов.

Щелочные породы

Щелочные магматические породы имеют небольшое распространение, но представляют большой петрологический интерес и непрерывно привлекают внимание исследователей. Хотя в этой главе рассматриваются преимущественно плутонические магматические породы, в отношении щелочных пород удобно сделать исключение и обсудить совместно глубинные, гипабиссальные и вулканические их разновидности. Это тем более уместно, что для щелочных комплексов хорошо известны постепенные переходы от плутонической к гипабиссальной и вулканической обстановкам.

Щелочные породы почти всегда недосыщены кремнеземом, т. е. имеют агпаитовую или миаскитовую природу, хотя известны также щелочные граниты. Обычные представители этого класса пород — щелочные базальты, состав которых на рис. 14.2 располагается левее плоскости недосыщенности кремнеземом. Наибольшим распространением такие базальты пользуются на океанических островах, например на острове Св. Елены в Атлантике и на островах Самоа в Тихом океане, хотя они встречаются и в ассоциации с континентальными покровными базальтами.

С щелочными базальтами тесно связаны лампрофиры, представляющие собой темноцветные дайковые породы, часто секущие тела гранитов. Для лампрофиров характерно обогащение биотитом, роговой обманкой, титаносодержащим пироксеном и оливином, которые образуют идиоморфные вкрапленники в основной массе, сложенной полевыми шпатами и фельдшпатоидами. Очевидно, существует также генетическая связь между щелочными породами и кимберлитами [322], которые образуют кольцевые структуры или трубки и, подобно карбонатитам, нередко содержат большое количество карбонатов.

Классические проявления калиевых щелочных пород установлены в горах Хайвуд в Монтане, в Италии (гора Везувий),в африканской рифтовой зоне, а также в Австралии. Комплексы натровых щелочных пород, состоящие из нефелиновых сиенитов, ийолитов и т. д., известны на Кольском полуострове (СССР), в Норвегии и ряде других мест. Во многих щелочных комплексах присутствуют карбонатиты, состоящие из кальцита, доломита, анкерита, сидерита, карбонатов натрия, а также карбонатов редкоземельных элементов. В стабильных континентальных регионах с проявлениями разрывных нарушений, обусловленных растяжением, щелочные породы часто, хотя и не обязательно, слагают кольцевые комплексы. В таких комплексах карбонатиты обычно относятся к числу наиболее поздних пород в возрастной последовательности магматитов.

Помимо несомненно магматических особенностей у щелочно-карбонатитовых комплексов обычно обнаруживаются зоны метасоматического изменения вмещающих пород. Для таких зон контактового метаморфизма (фенитизации) характерны так называемые фениты, в которых ясно выражено замещение исходных вмещающих пород щелочными и железоокисными минералами, похожими на минералы щелочных интрузивов.

Первоначально полагали, что щелочные породы возникают в результате ассимиляции известняков, однако растет число доказательств, что даже карбонатиты кристаллизуются из магматических расплавов. Это представление в сильной мере подтверждается экспериментальными данными, в соответствии с которыми смешанные карбонатные расплавы могут существовать при температурах ниже 600 °С в условиях умеренного давления воды [848]. Как и базальтовые магмы, карбонатиты, видимо, возникают за счет материала верхней мантии. Это в особенности подтверждается установленными для них величинами отношения $^{87}Sr/^{86}Sr$, которые попадают в пределы, характерные для типичных производных мантии [628, 369]. Магматическое происхождение по крайней мере некоторых карбонатитов непосредственно доказывается извержениями существенно натрово-карбонатных лавовых потоков из вулкана Ол-Доиньо-Ленгаи (гл. 15).

Происхождение и эволюцию щелочных пород наиболее удобно рассматривать с использованием тех же принципов, которые были применены при обсуждении последовательности известково-щелочных дифференциатов. Пренебрегая дискредитированной гипотезой синтексиса с известняками, можно наметить схему кристаллизационного фракционирования, в которой из щелочных базальтов прямо выводятся нефелиновые сиениты, фонолиты и другие лейкократовые щелочные дифференциаты; их составы (рис. 15.2

и 15.3) попадают в область недосыщенных остаточных жидкостей. Однако существует почти единодушное мнение исследователей, что щелочные дифференциаты с большим трудом могут возникать за счет насыщенных базальтовых магм [164]. Более того, необходимо учитывать доказательства возникновения карбонатитовых магм в результате дифференциации чрезвычайно резко обогащенных щелочами расплавов, а также вследствие несмесимости жидкости [851, 417].

Помимо того, что щелочные и известково-щелочные породы имеют близкие пути дифференциации, между ними устанавливается также сходство в поведении летучести кислорода в ходе дифференциации. Так же как и в известково-щелочной серии, падение летучести кислорода по мере дифференциации щелочных магм фиксируется увеличением отношения $Fe^{2+}/(Mg + Fe^{2+})$ в темноцветных минералах. Эти соотношения, в частности, были хорошо установлены в лакколите Шонкин-Саг [576], где летучесть кислорода уменьшалась примерно так же, как это показано на рис. 14.15 для известково-щелочных батолитов. При этом в лакколите происходила дифференциация в направлении от шонкинитовой к нефелин-сиенитовой магме. Однако на самых последних стадиях дифференциации, когда прекратилось осаждение оливина, уменьшение летучести кислорода с падением температуры стало менее заметным. Падение летучести кислорода в процессе дифференциации в лакколите Шонкин-Саг сопровождалось уменьшением активности кремнезема, что определяется появлением сосуществующих санидина и лейцита [576]. Уменьшение активности кремнезема так же, как и летучести кислорода, частично определяется температурой, а частично связано с вариациями состава расплавов.

Обычно считается, что появление обогащенного окисным железом акмитового пироксена в щелочных породах свидетельствует о более высокой летучести кислорода, чем в случае присутствия одних закисножелезистых силикатов. Однако это не всегда справедливо и не подтверждается экспериментальными данными [27]. Одно из альтернативных объяснений заключается в том, что окисное железо стабилизуется в присутствии щелочей Na_2O и K_2O, которые взаимодействуют с ним в расплаве с образованием устойчивых комплексов, представляющих собой как бы предтечи акмита. Различные аспекты отношения Fe^{3+}/Fe^{2+} в расплавах детально обсуждались в литературе [104].

Ассимиляция и изменение включений

Общие положения. Относительно роли ассимиляции в петрогенетических процессах и в особенности по поводу масштабов ее влияния на кристаллизационную дифференциацию высказывались многочисленные противоречивые мнения. Как хорошо известно, магма непосредственно реагирует с вмещающими породами и при этом возникают реакционные зоны, переходные к зонам контактового метаморфизма — как изохимического (термального), так и метасоматоза. Однако доказательства таких реакций наиболее часто обнаруживаются при изучении ксенолитов, полностью погруженных в магму. Такие инородные включения можно отнести к двум категориям:

1. Включения магматических, метаморфических или осадочных пород, лишенные какой-либо генетической связи с данной магмой.

2. Включения магматических пород, которые представляют собой либо отвердевшие аналоги магм, соответствующих более ранним этапам магматической эволюции, либо кристаллические кумуляты из таких ранних жидкостей; такие включения называются *родственными*.

Фундаментальное исследование эффектов ассимиляции в физико-химическом аспекте было выполнено в свое время Боуэном [60], который детально рассмотрел отмеченные выше категории включений. Кроме того, он выделил

два типа магматических включений, относящиеся к общей линии эволюции одного и того же расплава:

1. Родственные и другие включения более основного характера по сравнению с данной магмой, которые по химическому и минеральному составам эквивалентны ранним дифференциатам этой магмы.

2. Включения, эквивалентные более поздним дифференциатам данной магмы.

Исходя из физико-химических соображений, Боуэн показал, что включения первого типа не могут непосредственно растворяться магмой, поскольку она эффективно пересыщена в отношении минералов этих включений. Эти минералы лишь могут посредством изотермических реакций превращаться в другие, идентичные фазам, в отношении которых данная магма насыщена. Однако такие реакции уменьшают общее количество жидкости, поскольку необходимая для них теплота поступает за счет осаждения кристаллов из расплава. Превращение кальциевого плагиоклаза в натровый происходит по реакции: Ca-плагиоклаз + жидкая магма → более натровый плагиоклаз + + меньшее количество жидкости + ΔH, где $\Delta H < 0$. Наоборот, когда в относительно основную магму погружаются включения, соответствующие поздним дифференциатам, они могут непосредственно растворяться. Этот процесс также происходит с поглощением тепла, однако количество жидкости при этом несколько увеличивается.

Боуэн рассмотрел также еще более сложную проблему реакции и ассимиляции включений осадочной или иной природы, которые по составу далеки от линии эволюции составов данной магмы. Ему удалось показать на основе стехиометрических соображений, что включения, далекие по составу от магматических дифференциатов, можно рассматривать как состоящие из «магматической» и «избыточной» частей. В результате различных реакций с магмой за счет избыточной части включений могут возникать совершенно новые фазы или изменяться количественные соотношения фаз, уже кристаллизующихся из магмы. Так, если в габброидную магму погружаются включения обогащенных глиноземом пелитовых осадков, то они будут стимулировать осаждение анортита и оливина или Mg-Fe-пироксена из магмы, как это следует из реакций (14.a) и (14.b). Однако во внутренней части включений, которая может остаться неассимилированной, валовой состав может приближаться к Al_2SiO_5 и будут кристаллизоваться такие минералы, как корунд. Аналогичным образом при погружении в основную магму существенно карбонатных включений валовой состав в результате ассимиляции может стать настолько обедненным кремнеземом, что возникнут локальные щелочные дифференциаты. Боуэн также указывал, что в результате синтексиса с известняком, как упоминалось выше, не обязательно должна происходить прямая десилификация гранитного расплава, поскольку в этом случае может лишь усиливаться выделение таких минералов, как кальциевый пироксен, роговая обманка и полевой шпат, и явные признаки десилификации будут отсутствовать. Эти соображения, подкрепленные недавними экспериментальными работами [851], имеют важное значение для гипотезы происхождения щелочных пород в результате синтексиса с известняком. Большинство обоснованных Боуэном положений сохраняет свою силу и в настоящее время. В следующих разделах, однако, несколько детальнее будут рассмотрены отдельные наиболее важные реакции, имеющие отношение к процессам ассимиляции.

Ассимиляция магматических включений, по составу относящихся к единой линии эволюции жидкости. Боуэн весьма детально рассмотрел случай ассимиляции безводных включений, состоящих из таких минералов, как кварц, полевой шпат, оливин и пироксен. Не менее интересны, однако,

реакции ассимиляции с участием водных фаз типичных известково-щелочных пород. Такого рода реакции уже обсуждались выше применительно к условиям метаморфизма. Рассмотрим некоторые из них под углом зрения магматизма:

$$\underset{\text{пироксен}}{3\,(Mg,\,Fe)\,SiO_3} + \underset{\text{расплав}}{KAlSi_3O_8} + \underset{\text{расплав}}{H_2O} \rightleftharpoons \underset{\text{биотит}}{K\,(Mg,\,Fe)_3AlSi_3O_{10}\,(OH)_2} + \underset{\text{расплав}}{3SiO_2}, \quad (14.n)$$

$$\underset{\text{пироксен}}{3\,(Mg,\,Fe)\,SiO_3} + \underset{\text{плагиоклаз}}{2CaAl_2Si_2O_8} + \underset{\text{расплав}}{H_2O} \rightleftharpoons \underset{\text{роговая обманка}}{Ca_2\,(Mg,\,Fe)_3Al_4Si_6O_{22}\,(OH)_2} + \underset{\text{расплав}}{SiO_2}\,. \quad (14.o)$$

Из реакции (14.n) можно видеть, что если безводные включения габброидного состава присутствуют, допустим, в тоналитовой магме, то щелочно-полевошпатовый компонент расплава может реагировать с пироксеном включения с образованием биотита, по составу сходного с кристаллизующимся непосредственно из магмы. Аналогичным образом в соответствии с реакцией (14.o) пироксен и основной плагиоклаз включения могут превращаться в роговую обманку. Необходимо отметить, что поскольку обе эти реакции сопровождаются поглощением воды, они имеют экзотермический характер, т. е. относятся к тому же типу, что и аналогичные реакции без участия воды.

Как водные, так и безводные минералы включений помимо реакций типа (14.n) и (14.o) должны также участвовать и в реакциях, обсуждавшихся Боуэном. В процессе таких реакций будет происходить, например, непрерывное приспособление содержания анортитового компонента и атомной доли $Fe^{2+}/(Mg + Fe^{2+})$ минералов включений к аналогичным параметрам тех же минералов, осаждающихся из магмы. Такие реакции приспособления проявляются в родственных основных включениях известково-щелочных пород. Однако при этом редко достигается полное равновесие между минералами включений и кристаллами, выделяющимися непосредственно из магмы.

Ассимиляция включений чужеродного состава, не относящихся к единой линии эволюции жидкости. Как и в только что рассмотренном случае, здесь желательно проследить ассимиляцию водных минералов с большей детальностью, чем это было сделано Боуэном. Например, важное значение может иметь следующая реакция между метапелитовыми кристаллическими сланцами и основной магмой:

$$\underset{\text{мусковит}}{KAl_2\,(Si_3Al)\,O_{10}\,(OH)_2} + \underset{\text{кварц}}{SiO_2} \rightarrow \underset{\text{расплав}}{KAlSi_3O_8} + \underset{\text{расплав}}{Al_2SiO_5} + \underset{\text{расплав}}{H_2O}. \quad (14.p)$$

В базитовых магмах эта реакция всегда протекает направо, поскольку их температуры превышают верхний предел стабильности ассоциаций мусковит + кварц. Если в расплаве присутствует должное количество нормативного диопсида, что действительно всегда имеет место в нормальных базальтовых магмах, то реакция (14. p) должна смениться следующей реакцией:

$$\underset{\text{расплав}}{CaMgSi_2O_6} + \underset{\text{расплав}}{Al_2SiO_5} \rightarrow \underset{\text{плагиоклаз}}{CaAl_2Si_2O_8} + \underset{\text{пироксен}}{MgSiO_3}. \quad (14.q)$$

Эта реакция благоприятствует осаждению норитовой минеральной ассоциации. Для объяснения происхождения норитов часто прибегают к этой реакции. Следует, однако, помнить, что одновременно в расплав поступает $KAlSi_3O_8$, тогда как в норитах редко обнаруживаются признаки ассимиляции K_2O. Более характерно почти полное его отсутствие, как уже отмечалось для пород Южно-Калифорнийского батолита (табл. 14.5).

Вследствие высокой термической устойчивости существенно магнезиальных биотитов даже минимальные величины P_{H_2O} должны приводить к сле-

дующей реакции расплава с метапелитовыми включениями:

$$\underset{\text{мусковит}}{KAl_2(AlSi_3)O_{10}(OH)_2} + \underset{\text{расплав}}{CaMgSi_2O_6} + \underset{\text{расплав}}{2MgSiO_4} \rightarrow$$

$$\underset{\text{биотит}}{KMg_3(AlSi_3)O_{10}(OH)_2} + \underset{\text{плагиоклаз}}{CaAl_2Si_2O_8} + \underset{\text{расплав}}{2SiO_2}. \qquad (14.r)$$

В результате этой реакции термически неустойчивая ассоциация кристаллических сланцев сменяется ассоциацией, равновесной с магмой. Биотит, пироксен и полевой шпат могут, конечно, выделяться и непосредственно из расплава, окружающего включения, и таким образом рассмотренные реакции входят составной частью в единый механизм ассимиляции и рассеяния материала включений. Может, однако, случиться, что образование центров кристаллизации новых фаз будет происходить лишь внутри включений и рассеяние фактически не проявится или будет слабым.

При более сложном составе метапелитовых включений и небольшом содержании нормативного диопсида в магмах возможны реакции следующего типа:

$$\underset{\text{мусковит}}{3KAl_2(Si_3Al)O_{10}(OH)_2} + \underset{\text{биотит}}{KMg_3(AlSi_3)O_{10}(OH)_2} + \underset{\text{кварц}}{{}^{15}/_{2}SiO_2} \rightarrow$$

$$\underset{\text{калишпат}}{4KAlSi_3O_8} + \underset{\text{кордиерит}}{{}^{3}/_{2}Mg_2Al_4Si_5O_{18}} + \underset{\text{расплав}}{4H_2O}. \qquad (14.s)$$

При повышенном содержании мусковита во включении наряду с кордиеритом могут кристаллизоваться силлиманит, андалузит и другие обогащенные глиноземом фазы. Они возникают либо внутри включений, либо кристаллизуются вблизи них непосредственно из расплава.

Необходимо отметить, что реакции типа (14.p) и (14.s) имеют эндотермический характер, поскольку они сопровождаются разложением водных фаз. Однако они могут проявляться совместно с другими резко экзотермическими реакциями. Возможность осуществления таких реакций в условиях падения температуры зависит от конечного термического эффекта и от того, будет ли высвобождающаяся в них вода поглощаться расплавом или удаляться из системы.

Реакции типа (14.p), так же как и нормальные процессы кристаллизации гранодиоритовых и гранитных магм, часто приводят к фельдшпатизации или «гранитизации» включений, проявляющейся в развитии порфиробластов щелочного полевого шпата. Однако, как было отмечено Нокколдсом [589] при обсуждении комплекса Гарабал-Хилл—Глен-Файн, кристаллизация таких полевых шпатов редко сопровождается соответствующим выделением кварца внутри включений, хотя этот минерал может одновременно в больших количествах осаждаться из магмы.

Интерпретация химизма и структуры деформированных родственных включений. Соотношения между химизмом и структурой родственных включений, столь обычных в плутонах средних и кислых пород, как правило, интерпретируются неверно. Такие соотношения были очень четко описаны Херлбутом [367] для габброидных включений в тоналитах Бонсал (Южно-Калифорнийский батолит). Этот автор выявил признаки проявлений реакций типа (14.n) и (14.o), вследствие которых минералы высокотемпературных габброидных ассоциаций превращались в парагенезисы, соответствующие тоналиту. Было установлено, что эти реакции часто не доходят до полного равновесия. Об этом свидетельствует состав железомагнезиальных минералов включений: величина $Mg/(Mg + Fe^{2+})$ у них выше, чем у этих же минералов в окружающем тоналите. Реакции во включениях сопровождаются перекристаллизацией, проявляющейся во всем их объеме, что устанавливается по затушевыванию зональности кристаллов плагиоклаза, а также по параллельной ориентировке минералов во включениях и тоналите.

В частности, обнаружено, что не только грани [010] зерен плагиоклаза в тоналите и включениях ориентируются параллельно, но общую ориентировку приобретают также оси *a* этих зерен. Кроме того, довольно четкую общую ориентировку приобретают оси *c* кристаллов роговой обманки во включениях.

Трудно понять, почему только что охарактеризованные признаки деформации включений и ориентировки минеральных зерен в кристаллизующейся магме обычно приписывают процессам механической ориентации в текущей магме. Особенно это непонятно для минералов включений, которые должны были находиться в твердом состоянии. Гораздо более правдоподобно предполагать, что ориентировка возникла после полной консолидации как включения, так и вмещающей его магматической породы в результате перекристаллизации в поле дифференцированных напряжений. Хотя такая перекристаллизация, создающая признаки течения, в известной мере также имеет «жидкостную» природу (гл. 3), она осуществляется при однообразном воздействии на все кристаллические компоненты с минимальным физическим вращением того же типа, который обусловливает параллельное расположение кристаллов при настоящем жидком течении, например, в лавах. То, что эта перекристаллизация осуществляется в твердом состоянии, подтверждается уничтожением зональных структур исходных кристаллов. Вероятно, перекристаллизация в сильной мере стимулируется сопровождающими ее гетерогенными реакциями.

Структурная обстановка и способ становления магматических плутонов

Внедрение магматических тел на место современного залегания могло происходить либо в существенно жидком, либо в практически твердом состоянии. Возможен также и промежуточный случай, когда внедряется существенно кристаллическая масса, в которой еще присутствует остаточный расплав. Такие массы, будучи очень вязкими, в то же время оказываются гораздо более подвижными, чем полностью твердые породы.

Обзор обширной литературы, посвященной становлению магматических тел, выходит за рамки настоящей книги. Классические представления по этой проблеме весьма обстоятельно изложены в книгах Дейли [146] и Болка [30]. Внедрение твердых тел сравнительно слабо освещено в классической литературе, однако очень много внимания уделялось вопросу о «насильственном» и «пассивном» внедрении магм. Дейли особенно подчеркивал пассивный способ внедрения, сопровождавшийся *кальдерным проседанием* (cauldron subsidence) кровли в более легкую, испытывающую восходящее движение магму или очень близким к нему *постепенным обрушением* (piecemeal stoping), когда магма разрушает породы боковых стенок и кровли под воздействием теплоты и механических напряжений, вызванных силами всплывания, присущими магме. Напротив, Болк, бывший учеником Ганса Клооса, полагал, что на магматической арене резко преобладает насильственный способ внедрения. В соответствии с главным его тезисом магма обычно внедрялась снизу вверх со значительными механическими усилиями, раздвигая в стороны боковые породы и сохраняя признаки этого движения в текстурных особенностях отвердевших плутонов. По представлениям Клооса [127], такие текстурные индикаторы движения магмы представлены линейными элементами, например удлиненными кристаллами или сильно вытянутыми включениями, которые определяют *линии течения*, а также пластинчатыми кристаллами слюды или полевого шпата, образующими *плоскостные структуры течения*. Предполагалось также, что такие движения фиксируются многочисленными трещинами отдельности в краевых частях плутонов и во вмещающих породах, которые либо возникали после консолидации магмы,

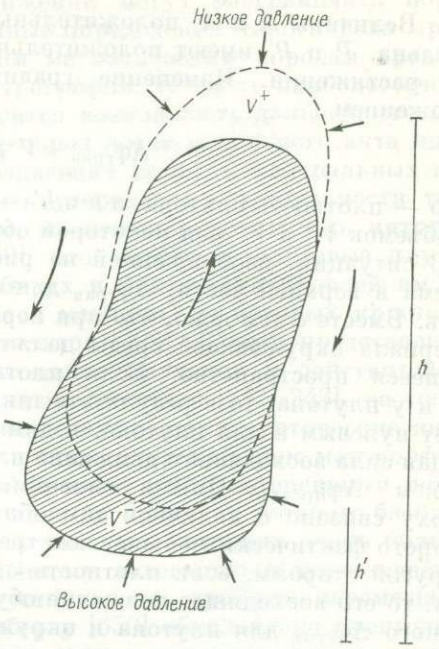


РИС. 14.18. Движение тела магмы или горной породы в литосфере под воздействием различных сил [650].
Объяснение см. в тексте.

либо были обусловлены вязким волочением магмы или вмещающих пород. Была создана общая схема расширяющегося вверх куполовидного интрузивного тела с крутыми боковыми контактами. При этом полагали, что в краевых частях интрузива магма двигалась практически вертикально, но в центральных частях движение могло быть почти горизонтальным. Эти классические модели позволили понять многие детали геометрии и кинематики интрузивов. Однако они в то же время имеют весьма ограниченное количественное приложение в связи с игнорированием энергетических и динамических аспектов интрузии магмы.

Динамический анализ интрузивного процесса, особенно в аспекте воздействия на твердые тела гравитационных сил, был выполнен Рамбергом [650]. Он основан преимущественно на теоретической динамике жидкостей и экспериментальном воспроизведении эффекта силы тяжести методом центрифугирования. Рамберг показал, что изменение механического потенциала $\Delta\varphi_{\text{мех}}$ внедряющегося тела полезно рассматривать как сумму изменения пространственного потенциала $\Delta\varphi_{\text{простр}}$ и изменения гравитационного потенциала $\Delta\varphi_{\text{грав}}$, так что

$$\Delta\varphi_{\text{мех}} = \Delta\varphi_{\text{простр}} + \Delta\varphi_{\text{грав}}. \qquad (14.11)$$

Например, поперечное сечение плутона, показанное на рис. 14.18 сплошной линией, после некоторого движения будет определяться пунктирной линией. В том случае если это тело несжимаемое (что довольно хорошо соответствует горным породам и магмам), то объем V^-, утраченный в одном конце плутона, должен быть равен объему V^+, прибавившемуся в другом конце плутона. Тогда пространственный компонент изменения механического потенциала будет

$$\Delta\varphi_{\text{простр}} = \int\int P\, dA\, dr + \int\int P'\, dA'\, dr', \qquad (14.12)$$

где P — давление (для простоты гидростатическое), A — площадь, r — нормальный радиус. При этом символы без индексов относятся к расширившемуся концу тела, а символы со штрихами соответствуют сжавшемуся концу

тела. Величины A и A' положительны, тогда как r положительна, а r' отрицательна. P и P' имеют положительный знак при сжатии и отрицательный при растяжении. Изменение гравитационного потенциала определяется выражением

$$\Delta\varphi_{\text{грав}} = V^{+}\rho g h + V^{-}\rho g h', \tag{14.13}$$

где ρ — плотность плутона, а h и h' — высоты центров тяжести соответственно объемов V^{+} и V^{-} над некоторой общей нулевой плоскостью.

В ситуации, изображенной на рис. 14.18, соответствующей увеличению объема в верхней части, $\Delta\varphi_{\text{грав}}$ для самого плутона всегда должно возрастать. Вместе с тем ясно, что при перемещении плутона вверх равный объем материала окружающей среды должен смещаться вниз и занимать освободившееся пространство. Если плотность окружающей среды такая же, как и у плутона, то в результате такого движения общее изменение $\Delta\varphi_{\text{грав}}$ будет нулевым и для плутона, и для вмещающей среды. В этом случае движущая сила восходящего движения плутона должна быть обусловлена уменьшением $\Delta\varphi_{\text{простр}}$. Иными словами, расширение плутона в направлении кверху связано с наличием там области пониженного давления, величина которого фактически меньше, чем требуемая гидростатическим равновесием. С другой стороны, если плотность окружающих пород больше, чем ρ плутона, то его восходящее движение обусловливается также уменьшением суммарного $\Delta\varphi_{\text{грав}}$ для плутона и окружающей его среды.

С точки зрения динамического анализа с использованием понятия $\Delta\varphi_{\text{мех}}$ многие различия насильственного и пассивного внедрения стираются, приобретая не столько качественный, сколько количественный характер. В случаях постепенного обрушения или кальдерного проседания наиболее важным элементом, обусловливающим интрузию, вероятно, будет $\Delta\varphi_{\text{грав}}$, но, поскольку различия плотностей магмы и вмещающих пород редко превышают 0,5, проявления этих сил редко достигают величин, достаточных для заметной деформации вмещающих пород. Однако в случае восходящего движения твердых плутонов окружающие породы будут всегда нарушены, даже если различия плотностей плутона и окружающей среды гораздо меньше 0,5. Это связано с крайней редкостью обрушения при внедрении твердой массы (за исключением каменной соли или известняка), так что движение может происходить лишь за счет внешней деформации: либо возникновения разрывных нарушений, либо пластического или жидкостного течения.

Роль гравитационных сил очень широко рассматривается в петрологии, в частности, в связи с классической проблемой относительной распространенности разного типа пород на земной поверхности. Например, петрологи в течение длительного времени недоумевали по поводу относительно небольших количеств базитовых и гипербазитовых пород в известково-щелочных плутонических комплексах, как это отмечалось для Южно-Калифорнийского батолита. В прошлом эти соотношения часто рассматривались как доказательство образования больших количеств средних тоналитов и гранодиоритов не в результате кристаллизационной дифференциации, а вследствие парциального плавления или интенсивной ассимиляции кислых ко́ровых пород. Однако при внимательном рассмотрении различий плотностей всех этих пород не только стали ясны причины этих неувязок, но просто трудно теперь представить какие-либо другие их пространственные и родственные соотношения. Огромные объемы базитовых и гипербазитовых пород и магм, от которых произошли кислые плутоны, никогда уже не попадут в верхние части земной коры. Наблюдающиеся на поверхности их тела скорее всего представляют изолированные сегменты и апофизы более крупных массивов, захваченные и поднятые на поверхность крупнейшими массами относительно легких всплывавших горных пород.

Хотя петрологи в первом приближении могут разграничить породы по глубине их образования, более точные определения такого рода применительно к конкретным плутоническим магматическим породам представляют одну из труднейших проблем петрографии. К числу наиболее очевидных трудностей в этой проблеме относится возможность дальнейшего перемещения и даже повторного внедрения пород после первичного акта интрузии магмы. Даже при наличии во вмещающих породах минеральных ассоциаций высокого давления нельзя быть уверенным в стабильности таких ассоциаций по отношению к глубинам, на которых проявилась интрузия.

Высказывалось предположение [310], что многие батолитовые плутоны консолидировались на небольших глубинах и фактически кровлей им служили продукты извержений, питавшихся магмами, из которых кристаллизовались и сами интрузивные тела батолитов [409]. В этом представлении, однако, смешивалось современное положение плутонов и действительная глубина их формирования. Так, по данным Хиетанен [342, 343], на северо-западной окраине батолита Айдахо присутствуют синкинематические интрузивы кварцевых диоритов и тоналитов, а также широкий пояс метаморфизма высокой ступени (и высокого давления) и имеет место интенсивный метасоматоз, распространяющийся на расстояние до 50 км от главного батолита. Все эти соотношения могли возникнуть только в условиях очень больших глубин. Исходя из данных по современному залеганию и тектоническому положению таких плутонов, теперь установлено, что они перемещались вверх после отвердевания, что по Рамбергу [650] обусловлено преимущественно силами всплывания. Проявление таких сил установлено также для анортозитового массива Морин в Квебеке [493].

Признаки восходящих движений можно видеть в самых различных плутонах на любой стадии их становления независимо от того, находились ли они полностью в жидком состоянии или были консолидированы. Некоторые наиболее убедительные доказательства жидкого состояния магмы в момент внедрения установлены в плутонах, в которых вместе с тем имеются признаки кальдерного проседания кровли. К числу таких интрузивов относятся, например, тела, описанные в горах Оссипи, Нью-Гэмпшир [406]. Почти столь же достоверные доказательства внедрения жидких магм обнаружены в некоторых мелких третичных интрузивах западной части США. Так, массив кварцевого монцонита Нотч-Пик в западной части Юты [248] сместил почти горизонтально залегающий пласт кембрийских известняков, лишь очень незначительно его нарушив и сводообразно изогнув. Здесь также широко распространены силы, становление которых наилучшим образом объясняется подъемом жидкой магмы небольшой плотности в стратифицированной толще, разбитой на отдельные тектонические блоки. Наличие в этих породах порфировых вкрапленников и сводообразное выгибание кровли свидетельствуют о том, что на последних стадиях становления этих интрузивных тел магма была уже довольно вязкой. Совершенно иного типа плутон описан Мак-Коллом [486] в северной части гор Сан-Бернардино, Южная Калифорния. В этом случае тело кварцевого монцонита перемещалось вверх, срезая крупные блоки воронкообразной структуры. По своим особенностям этот интрузив во многом напоминает модель всплывающих куполов Рамберга.

Плутонические породы сложного происхождения

Общие положения. В этом разделе будут рассмотрены повсеместно известные породы сложного происхождения, несущие одновременно признаки магматического и метаморфического происхождения. Метаморфический аспект этих пород обычно представлен признаками интенсивного метасоматоза или, как говорят, «гранитизации», хотя последний термин не всегда

соответствует сути дела, поскольку породы, к которым его относят, часто не имеют ничего общего с гранитами. В некоторых из таких пород, вызывающих противоречивые суждения, например в крупных анортозитовых массивах докембрийских щитов, наблюдаются ясные признаки магматического становления, которые позволяют связывать их с расслоенными габброидными комплексами. Однако в этих анортозитах вместе с тем имеются свидетельства значительной деформации и перекристаллизации в твердом состоянии, в связи с чем некоторые авторы считают их метаморфическими породами.

Метасоматическая кристаллизация в плутонах сложного генезиса осуществляется синкинематически, или одновременно с интенсивной складчатостью и развитием сколовых напряжений. Эти породы также, как правило, приурочены к толщам, претерпевшим метаморфизм амфиболитовой и гранулитовой фаций. Такие интрузивы сложены породами, по составу отвечающими гранитам, тоналитам, кварцевым диоритам или, как это имеет место в батолите Айдахо, еще более основным породам. Во многих случаях такие метасоматические породы участвуют в миогеосинклинальных толщах, в которых присутствуют пласты карбонатных пород. Последние представляют собой хорошие маркирующие горизонты, так как они устойчивы к метасоматозу.

Массивы с признаками метасоматоза всегда были объектом противоречивых суждений, что подчеркивалось в ряде классических работ, например в известной статье Рида [654]. Обзор большого количества работ, посвященных этой проблеме, выходит за рамки данной книги, и здесь лишь будут приведены примеры классических районов, сложенных такого рода породами и наиболее детально исследованных. С целью отделить метасоматические породы от обычных продуктов метаморфизма и магматизма рассмотрим следующие критерии:

1. Доказательства химического замещения ранее существовавших минералов и структур.

2. Совместимость (или ее отсутствие) с возможными процессами метаморфической дифференциации, в которых проявляется лишь локальный массоперенос.

3. Совместимость (или ее отсутствие) с возможными анатектическими процессами, при которых также происходит лишь локальный массоперенос.

4. Совместимость (или ее отсутствие) минералов с субсолидусными температурами.

5. Доказательства (или их отсутствие) жидкого характера магмы в противовес признакам пластического течения твердого вещества.

Эти критерии следует оценить в связи с проблемой химического массопереноса, обсужденной в гл. 3 и 8.

Район Нанга-Парбат. Этот район [518], расположенный в северо-западной части Гималаев, считается одним из классических регионов гранитизации. Здесь мощная толща докембрийских аргиллитов с прослоями известковых и базитовых пород подверглась прогрессивному метаморфизму, в результате которого в окраинных частях комплекса возникли аспидные сланцы и филлиты, а в центральных его частях — породы с парагенезисами, в которых участвует силлиманит. Предполагается, что здесь также проявился метасоматоз, в процессе которого преимущественно привносился K_2O, причем этот компонент в наибольших количествах поступал в кианитовую зону метаморфизма. Во многих местах породы комплекса превращены в очковые гранитогнейсы, однако кальцитовые мраморы избежали метасоматических изменений и сохранились в виде маркирующих горизонтов. Метаморфизм и метасоматоз осуществлялись в основном синкинематически, что запечатлелось в структурных особенностях порфиробластов очковых гнейсов.

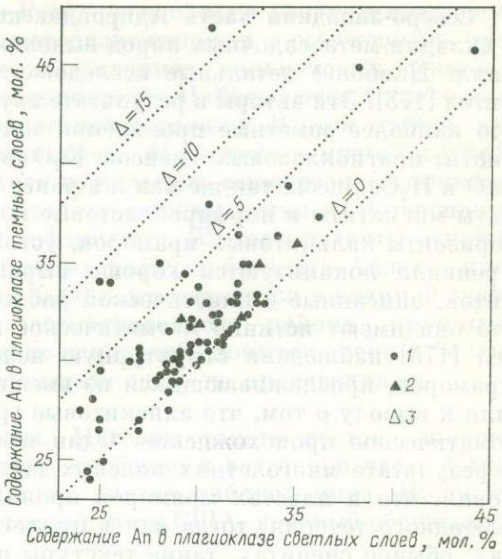


РИС. 14.19. Соотношения средних составов плагиоклаза (An, мол.%) в тонкочередующихся прослоях лейкократовых гнейсов и кристаллических сланцев по данным [76] образцов из гнейсов Скагит, относящихся к амфиболитовой (безэпидотовой) фации [521].

1 — темные слои, представленные гранат-биотитовыми кристаллическими сланцами с незначительным количеством роговой обманки; *2* — куммингтонит, содержащийся в темных слоях; *3* — среднее содержание An в плагиоклазе темных слоев за вычетом среднего содержания этого компонента в плагиоклазе лейкократовых слоев.

Северные Каскады, штат Вашингтон. В этом районе регионально развиты мигматитовые гнейсы, биотитовые кристаллические сланцы и амфиболиты [521]. В отличие от района Нанга-Парбат здесь в процессе метасоматоза привносился Na_2O, а также SiO_2, так что в результате метасоматических замещений формировались лейкократовые трондьемитовые и кварцдиоритовые гнейсы. В породах эпидотсодержащей субфации [1] присутствует натровый андезин, тогда как в породах безэпидотовой субфации состав плагиоклаза колеблется от олигоклаза до битовнита. По данным Миша [521], присутствие ставролита и ряда других минералов свидетельствует о том, что метаморфизм здесь осуществлялся по типу Барроу при температурах порядка 600 °С. Главные критерии крупномасштабного метасоматоза, приведенные Мишем, сводятся к следующему:

1. Отсутствует массовая базификация кристаллических сланцев и амфиболитов, которая могла бы свидетельствовать об анатексисе или повсеместной локальной метаморфической дифференциации.

2. Обычно в кристаллических сланцах и лейкократовых гнейсах, возникших за счет амфиболитов, присутствуют лишь незначительные реликты исходных пород.

3. Состав плагиоклаза колеблется в широких пределах в зависимости от исходных пород (рис. 14.19), тогда как валовые составы лейкократовых слоев не соответствуют анатектическим расплавам.

4. Кроме того, отношение лейкократовых гнейсов к остаточному материалу настолько велико, что невозможно предполагать образование первых как продуктов отщепления от вторых.

5. Наконец, большинство минеральных ассоциаций свидетельствует о температурах кристаллизации, слишком низких по сравнению с температурами, при которых должны были бы кристаллизоваться расплавы, по составу отвечающие гнейсовым слоям.

Таким образом, приведенные положения, видимо, действительно исключают крупномасштабные проявления анатексиса, однако они вполне совместимы как с метаморфической дифференциацией, так и с интенсивным метасоматическим привносом вещества.

[1] В данном случае это просто описательный термин, не имеющий отношения к классификации по фациям.

Северо-западная часть Адирондакских гор. Этот район интенсивно смятых в складки метаосадочных пород выделяют в геологическую провинцию Гренвилл. Наиболее детальные исследования здесь были проведены Энгелом и Энгел [173]. Эти авторы в результате изучения главных парагенезисов нашли, что наиболее заметные проявления метасоматоза выразились в обогащении биотит-плагиоклазовых гнейсов K_2O и в выносе из них TiO_2, FeO, MgO, CaO и H_2O. Здесь, так же как и в ранее рассмотренных районах, широко развиты мигматиты и порфиробластовые полевошпатовые гнейсы. Присутствуют горизонты кальцитовых мраморов, устойчивые к метасоматозу. В провинции Гренвилл локализуются хорошо выраженные факолиты аляскитовых гранитов, описанные в классической работе Баддингтона [83], который считал, что они имеют истинно магматическое происхождение. Однако Энгел и Энгел [175] наблюдали структурную непрерывность гнейсов, амфиболитов и мраморов, прослеживающихся из вмещающих пород в эти факолиты, и пришли к выводу о том, что аляскитовые граниты имеют преимущественно метасоматическое происхождение. Один из авторов настоящей книги (Мюллер) в результате многолетних полевых исследований гренвиллских пород установил, что в пластах мраморов проявляются резко выраженные текстуры флюидного течения, тогда как в прилегающих к ним полевошпатовых породах, обычно сиенитах, такие текстуры практически отсутствуют. Эти наблюдения согласуются с выводом Энгела и Энгел и, видимо, свидетельствуют о том, что полевошпатовые породы в этом случае лишь редко были в расплавленном состоянии.

Батолит Айдахо. В окрестностях батолита Айдахо описаны очень широко проявившиеся и сложные метасоматические преобразования осадочных пород. Хиетанен [341] нашла, что метапелитовые кристаллические сланцы и кварциты вблизи плутонов батолита претерпели базификацию. В процессе этого изменения привносились FeO, MgO, CaO, Al_2O_3 и Na_2O, тогда как SiO_2 и K_2O выносились. На основании структурных и текстурных критериев Хиетанен предположила, что метасоматоз осуществлялся как синкинематически, так и посткинематически. Особенно интересны описанные ею крупные тела (длиной 10—20 км и шириной 2,5—5 км) анортозитов, приуроченные к толще сильно глиноземистых метапелитовых кристаллических сланцев и ассоциирующиеся с кварцитами, амфиболитами и известково-силикатными породами [345]. В слоях кристаллических сланцев, встречающихся в виде включений в анортозитах, присутствуют кианит, андалузит, силлиманит, мусковит, ставролит и гранат. Сами анортозиты сложены двумя плагиоклазами — ранним битовнитом (в виде мелких зерен) и более поздним андезином, образующим более крупные зерна. Хотя некоторые из присутствующих минералов укладываются в представление о метаморфизме магматических анортозитов, очень трудно объяснить наличие двух плагиоклазов, на что особенно указывала Хиетанен. По ее мнению, анортозиты скорее всего образовались в результате метаморфизма глинистого известняка, причем в этом случае кристаллизовался преимущественно андезин. Метасоматоз в осадочных породах района, видимо, частично был непосредственно связан с интрузивными телами, однако он также проявлялся и на значительном удалении от плутонов. В целом представляется, что при метасоматических процессах проявилась общая тенденция к образованию конечных продуктов, напоминающих магматические кварцевые диориты и тоналиты, присутствующие в самом батолите.

Южно-Калифорнийский батолит. В северо-западной части классической магматической провинции, описанной Ларсеном [455], плутонические породы Южно-Калифорнийского батолита приобретают своеобразный облик. Здесь,

между горами Норт-Пинион и Санта-Роса, регионально развиты кварцевые олигоклаз-биотит-кварцевые гнейсы, переслаивающиеся с остаточными прослоями палеозойских углистых пелитовых сланцев, кальцитовых мраморов и известково-магнезиальных силикатных скарнов. Наблюдаются постепенные переходы между гнейсами и метаосадочными породами. В этом случае, так же как и в других рассмотренных примерах, кальцитовые мраморы устойчивы по отношению к метасоматозу, хотя из кальцита выносятся все примеси, за исключением $MgCO_3$ [566]. Метаосадочные породы смяты в интенсивные складки и подверглись пластической деформации. Широко развиты очковые гнейсы и мигматиты. Как и во вмещающих породах батолита Айдахо, привносился преимущественно Na_2O, а не K_2O, и это находится в видимой связи с присутствующими юго-западнее рассматриваемого района крупными телами магматических тоналитов. Однако каких-либо попыток оценить баланс вещества для определения типа метасоматоза здесь не производилось.

Мангерит-анортозитовые комплексы. Массивы такого состава широко распространены в докембрийских щитах, особенно в восточной части Канады. Однако они встречаются и во многих других районах мира. Наиболее известен Адирондакский массив в восточной части США, который обсуждался в монографии Баддингтона [84].

Анортозиты состоят почти исключительно из среднего плагиоклаза, состав которого колеблется в пределах олигоклаз — андезин. Кроме того, в них присутствует незначительное количество железомагнезиальных минералов. Анортозиты ассоциируются с подчиненными габбро и широко распространенными кварцевыми сиенитами (мангеритами). Весьма характерны приуроченные к ним ильменит-магнетитовые рудные тела. Анортозиты интенсивно деформированы, в них прослеживаются изоклинальные складки и, как правило, наблюдаются катакластические структуры. В целом по минеральному составу эти комплексы относятся к амфиболит-гранулитовой фации, тогда как составы некоторых сосуществующих минералов, например пироксенов и полевых шпатов, свидетельствуют о том, что они имеют более раннее магматическое происхождение [619]. По данным структурно-тектонических исследований, для анортозитового массива Морин в Квебеке установлены признаки внедрения под воздействием сил всплывания [493]. Некоторые авторы относят мангериты к метасоматическим породам [314], хотя на вариационных диаграммах вся серия пород укладывается в единый ряд, позволяющий считать их продуктами фракционной кристаллизации [619]. Некоторые авторы подчеркивали аномально высокое отношение кислых и средних пород по сравнению с габбро, однако эти соотношения можно объяснить так же, как и для известково-щелочных батолитов. И в этом случае, вероятно, на поверхности развиты породы в количествах, обратно пропорциональных их плотностям.

Интересно отметить, что пути фракционирования рассматриваемых комплексов имеют промежуточный характер между присущими габброидным комплексам и известково-щелочным батолитам (рис. 14.4) [619]. Таким образом, можно полагать, что исходная магма мангерит-анортозитового ряда по содержанию воды также занимала промежуточное положение между габброидными и известково-щелочными магмами.

Возможно, мангерит-анортозитовая серия представляет собой глубинный аналог расслоенных габброидных комплексов. При внедрении исходной магмы на глубокие уровни, соответствующие нижней коре, отсутствие прочных боковых пород могло препятствовать образованию тел (лополиты или воронки), в которых была возможна спокойная дифференциация, сопровождающаяся расслаиванием. Вместо этого в условиях гравитационной неустойчивости могла функционировать охарактеризованная выше (рис. 14.12)

система кристаллизационного фракционирования, обусловившая возникновение практически мономинеральных анортозитов. Анортозитовые слои должны были подниматься под воздействием тех же сил всплывания, которые создавали батолитообразные плутоны. Аналогичным образом несколько позднее возникали мангериты. Филпоттс [619] предполагал, что анортозит-мангеритовые породы представляют собой глубинные аналоги известково-щелочного ряда. В свете приведенных здесь соображений, они, возможно, также связаны с габброидными комплексами.

15. ВУЛКАНИЗМ И ВУЛКАНИЧЕСКИЕ ФЛЮИДЫ

Введение

Лишь вулканические процессы позволяют непосредственно изучать магматизм и флюидную составную часть магм. Таким образом, вулканизм имеет огромное значение для петрологии, позволяя экстраполировать непосредственно наблюдаемые процессы на консолидированные продукты магматизма в земной коре. Вулканическая деятельность сильно отличается от интрузивной, и ее продукты обычно запечатлевают уникальную геологическую обстановку на границе между литосферой и относительно холодной и окисленной атмосферой или гидросферой.

Ранее (гл. 12) уже отмечалось, что первоначальный источник базальтовых магм располагается в мантии. Однако имеются также доказательства, что дифференциация магм может происходить не только на глубоких горизонтах земной коры, но также в камерах, локализующихся в непосредственной близости к земной поверхности под вулканическими постройками. В этих условиях дифференциация, конечно, протекает совсем не так, как на большой глубине, даже при идентичном составе расплавов.

Существуют, однако, некоторые инвариантные характеристики магмы, общие для эффузивных и интрузивных пород. Представляется, например, что валовой химический состав, исключая летучие компоненты вулканических пород и глубинных их аналогов, не различается сколько-нибудь значительно. Интересно, в частности, что базитовые лавы обычно, а кислые лавы часто по состоянию окисленности слабо отличаются от степени окисления, предполагаемой для плутонических магм. Однако элементы, слабо растворяющиеся в расплавах, например H, S, C, Cl и F, вероятно, в сильной мере утрачиваются или обмениваются при взаимодействии с окружающей средой задолго до того, как магма достигает земной поверхности. Нередко признаки утраты летучих обнаруживаются в разрушении или изменении порфировых вкрапленников минералов, в состав которых входят летучие компоненты, а также в образовании каверн.

Несмотря на огромное разнообразие продуктов вулканизма, они обычно гораздо легче интерпретируются по сравнению с интрузивными породами. Это, безусловно, объясняется тем, что вулканические породы образуются при низком давлении и в течение непродолжительного времени, т. е. в условиях, понятных нам из обычного опыта и сопоставимых с несложными лабораторными экспериментами. Среди продуктов вулканизма типичны стекловатые породы с различными признаками выделения газов, в частности с кавернами. Для продуктов вулканизма характерны также механические брекчии и застывшие лавовые потоки. В этих последних в отличие от плутонических пород свидетельства процессов брекчирования и жидкостного течения не затушеваны вследствие постконсолидационных процессов: пластической и флюидной деформации, перекристаллизации и метасоматоза.

К числу наиболее фундаментальных выводов, полученных при полевых исследованиях, относится заключение о том, что структуры вулканических

пород очень изменчивы и отражают валовой химический состав, который определяет такие характеристики магмы, как вязкость, плотность и способность к отвердеванию. Пирокластические породы обычно свойственны кислому или щелочному вулканизму, тогда как сильно текучие лавы свойственны больше базитовым составам. Однако пеплы и пемзы могут возникать за счет магм, состав которых колеблется в широких пределах.

В связи с присутствием в верхней коре и в атмосфере больших количеств свободных H_2O, N_2 и O_2 создаются широкие возможности загрязнения магм и магматических флюидов этими компонентами. Кроме того, высока вероятность загрязнения магматических газов продуктами собственной конденсации или дистилляции. Далее будут приведены доказательства, что даже газы, непосредственно полученные из свежих лав в вулканических жерлах, содержат такие примеси. Отсюда ясно, что в более холодных фумаролах и горячих источниках, удаленных от вулканических жерл, загрязняющие примеси могут преобладать над первичными магматическими флюидами. В результате многочисленных исследований выяснилось, что химизм этих вод в большей мере определяется характером пород, через которые они просачивались, чем магмой, сообщившей им термическую энергию. В конечном счете благодаря сложному взаимодействию с приповерхностными ко́ровыми водами (включая океанические) и вследствие длительного контакта с лавовыми потоками и пирокластикой магматические флюиды могут производить значительные вторичные изменения горных пород, которые первоначально по составу строго отвечали отвердевшим магмам. Такие вторичные эффекты необходимо всегда учитывать при попытках расшифровки эволюции магмы в вулканических толщах. Два наиболее распространенных продукта вторичных изменений — это сваренные туфы, обогащенные K_2O, и спилитовые вулканиты, образовавшиеся, видимо, вследствие взаимодействия магмы и морской воды. Однако такие изменения следует рассматривать скорее как проявления метаморфизма.

Минералогия вулканических и гипабиссальных пород

В вулканических породах, за немногими исключениями, присутствуют те же первичные минералы, что и в их плутонических аналогах. Однако вулканические разновидности таких минералов в деталях могут отличаться.

Кристаллическая структура и виды минералов вулканических пород указывают на их кристаллизацию в процессе быстрого охлаждения от высоких температур. Обстановка кристаллизации в условиях земной поверхности определяет устойчивость некоторых минералов, образованию которых способствуют пониженные давления летучих компонентов и высокий окислительный потенциал. Это объясняется удалением летучих компонентов и взаимодействием с поверхностными флюидами. Лишь наиболее горячие магмы достигают земной поверхности, тогда как низкотемпературные расплавы могут существовать лишь в условиях повышенного давления летучих. В результате быстрого охлаждения проявляется тенденция к закалке высокотемпературных структурных состояний таких минералов, как полевой шпат и пироксен. В связи с этим в вулканических породах присутствуют моноклинный санидин, «высокий плагиоклаз», а также надсольвусные полевые шпаты и пироксены. Во многих пироксенах вулканических пород также обнаруживается неупорядоченное распределение Mg^{2+} и Fe^{2+}, отражающее высокие температуры их кристаллизации [698]. В наиболее горячих породах обнаруживаются высокотемпературные формы кремнезема, кристобалит и тридимит. Однако признаки былого присутствия высокотемпературного β-кварца наблюдаются лишь в фенокристах, поскольку превращение в низко-

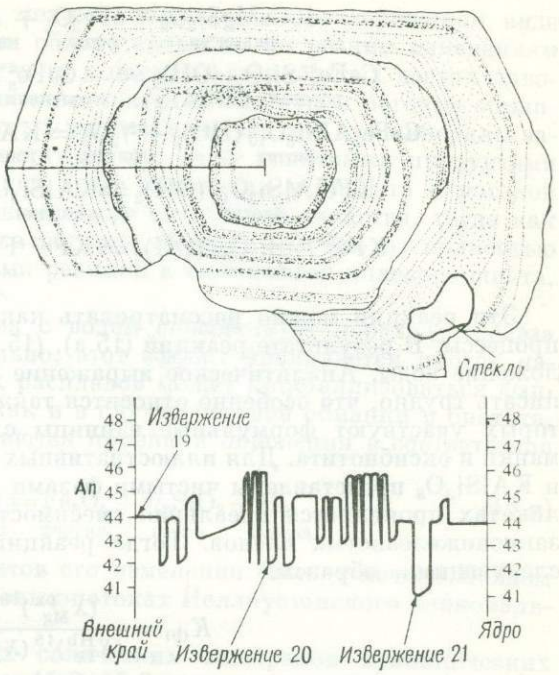


РИС. 15.1. Зональность вкрапленника плагиоклаза из вулканического пепла района Таупо, Новая Зеландия [208].

Установленные вариации содержания анортитового компонента коррелируются с наблюдающимися в других фенокристах и, вероятно, отражают флуктуации давления воды.

температурную форму у кварца осуществляется настолько быстро, что закалка высокотемпературной фазы становится невозможной.

Свойственная кристаллам плагиоклазов плутонических пород зональность еще сильнее проявляется в фенокристах вулканитов. Эта зональность фиксирует обычно сложные вариации условий кристаллизации. На рис. 15.1 приведен пример такого зонального фенокриста плагиоклаза из толщи вулканических пеплов района Таупо, Новая Зеландия. По мнению Эварта [208], резкие изменения содержания анортитового компонента в зонах этого кристалла можно увязать с падением давления воды, обусловленным извержениями пепла.

Направление фракционирования в подсистеме альбит — анортит — ортоклаз резко различается для вулканических и плутонических пород. В последнем случае увеличение содержания воды в расплаве по мере протекания дифференциации обусловливает пересечение солидуса и сольвуса при последовательно все более низких температурах, в связи с чем полевые шпаты кристаллизуются в виде нескольких фаз (гл. 14) со значительными разрывами состава между ними. В вулканических же породах понижение температур ликвидуса проявляется в гораздо меньшей мере, и соответственно разрыв состава у сосуществующих полевых шпатов может уменьшаться [104].

Однако наиболее заметный эффект вулканическая обстановка кристаллизации оказывает на водные железомагнезиальные силикаты, в частности на амфиболы и слюды, которые одновременно дегидратируются и окисляются. Эти соотношения можно рассмотреть на примере следующих химических реакций:

$$\underset{\text{роговая обманка}}{3Ca_2Fe_5Si_8O_{22}(OH)_2} + \underset{\text{роговая обманка}}{2Ca_2Mg_5Si_8O_{22}(OH)_2} + \underset{\text{флюид}}{{}^5/_2O_2} \rightleftharpoons$$

$$\underset{\text{пироксен}}{10CaMgSi_2O_6} + \underset{\text{феррит}}{5Fe_3O_4} + \underset{\text{кремнезем}}{20SiO_2} + \underset{\text{флюид}}{5H_2O}, \quad (15.a)$$

$$\underset{\text{роговая обманка}}{3Ca_2Fe_5Si_8O_{22}(OH)_2} + \underset{\text{роговая обманка}}{2Ca_2Mg_5Si_8O_{22}(OH)_2} \rightleftharpoons$$

$$\underset{\text{пироксен}}{10CaMgSi_2O_6} + \underset{\text{феррит}}{5Fe_3O_4} + \underset{\text{кремнезем}}{20SiO_2} + \underset{\text{флюид}}{5H_2}, \qquad (15.b)$$

$$\underset{\text{роговая обмотка}}{CaFe_5^{2+}Si_8O_{22}(OH)_2} \rightleftharpoons \underset{\text{окисленная роговая обманка}}{CaFe_3^{2+}Fe_2^{3+}Si_8O_{24}} + H_2, \qquad (15.c)$$

$$\underset{\text{биотит}}{CaFe_3AlSi_3O_{10}(HO)_2} + \underset{\text{флюид}}{^1/_2O_2} \rightleftharpoons \underset{\text{санидин}}{KAlSi_3O_8} + \underset{\text{феррит}}{Fe_3O_4} + \underset{\text{флюид}}{H_2O}, \qquad (15.d)$$

$$\underset{\text{биотит}}{KFe_3AlSi_3O_{10}(OH)_2} \rightleftharpoons \underset{\text{санидин}}{KAlSi_3O_8} + \underset{\text{феррит}}{Fe_3O_4} + \underset{\text{флюид}}{H_2}, \qquad (15.e)$$

$$\underset{\text{биотит}}{KFe_3^{2+}AlSi_3O_{10}(OH)_2} \rightleftharpoons \underset{\text{оксибиотит}}{KFe^{2+}Fe_2^{3+}AlSi_3O_{12}} + \underset{\text{флюид}}{H_2}. \qquad (15.f)$$

Эти реакции можно рассматривать как равновесные или неравновесные процессы. В результате реакций (15.a), (15.b), (15,d) и (15.e) происходит разложение воды. Аналитическое выражение для равновесия этих реакций записать трудно, что особенно относится также к реакциям (15.c) и (15.f), в которых участвуют формульные единицы сложных окисленной роговой обманки и оксибиотита. Для иллюстративных целей можно допустить, что Fe_3O_4 и $KAlSi_3O_8$ представлены чистыми фазами и что в железомагнезиальных силикатах проявляется идеальная смесимость их конечных магнезиальных и закисножелезистых членов. Тогда реакции (15.b) и (15.e) можно записать следующим образом:

$$K_{(b)} = \frac{(X_{Mg}^{Cpx})^{10} f_{H_2}^5}{(X_{Fe}^{Hb})^{15} (X_{Mg}^{Hb})^{10}}, \qquad (15.1)$$

$$K_{(e)} = \frac{f_{H_2}}{(X_{Fe}^{Bi})^3}. \qquad (15.2)$$

Поскольку обычно $X_{Mg}^{Cpx} \cong X_{Mg}^{Hb}$, уравнение (15.1) упрощается и приобретает вид

$$K_{(b)}^{1/5} = \frac{f_{H_2}}{(X_{Fe}^{Hb})^3}, \qquad (15.3)$$

т. е. имеет такую же форму, как и уравнение (15.2).

Реакция (15.c) была предметом экспериментального изучения, выполненного Уонсом и Эйгстером [844], которые пришли к выводу, что важное значение имеет также реакция (15.f), так что в биотите в качестве компонента твердого раствора всегда присутствует оксибиотит в количественной зависимости от температуры, давления флюида и летучести кислорода. Этот вывод находится в соответствии с более ранними наблюдениями Ларсена и др. [458] над вкрапленниками биотита и роговой обманки в лавах вулканической провинции Сан-Хуан в Колорадо.

Если принять во внимание рассмотренные выше реакции и связанные с ними уравнения, можно сформулировать следующие выводы:

1. Понижение общего давления флюида во время извержения лав приводит к смещению всех реакций вправо с конечным эффектом увеличения состояния окисленности независимо от того, поступает или не поступает в систему кислород.

2. При достижении равновесия как водные, так и безводные железомагнезиальные минералы, кристаллизующиеся при низких давлениях флюида или высоком давлении кислорода, должны обогащаться MgO и Fe_2O_3 по сравнению со своими плутоническими аналогами.

3. Падение давления флюида и увеличение f_{O_2} (при постоянном давлении флюида) приводят к замене водных, обогащенных магнием ассоциаций на безводные. Эти соотношения прямо противоположны хорошо известной реакционной серии Боуэна, свойственной плутоническим породам.

Рассмотренные реакции часто можно наблюдать в незавершенном виде в вулканических породах, где они обнаруживаются по резким изменениям порфировых вкрапленников. Так, если в плотных стекловатых частях лавовых потоков могут сохраняться свежими обычные биотиты и роговые обманки, то в раздробленных и пузыристых участках тех же лав эти минералы замещаются окисленными разновидностями или даже конечными продуктами их окисления. На начальных стадиях этого изменения у биотита и роговой обманки обнаруживаются лишь аномальные оптические свойства, тогда как при дальнейшем развитии процесса роговая обманка или биотит полностью замещаются безводными продуктами реакции в виде смесей полевого шпата, магнетита и пироксена.

Сродство силикатного расплава с водой способствует переходу железа в закисное состояние. Действительно, этот эффект проявляется иногда настолько резко, что из риолитовых расплавов может кристаллизоваться фактически чистый фаялит. Однако, как и в случае роговой обманки и биотита, у кристаллов фаялита обнаруживаются признаки окисления в соответствии с реакцией

$$^3/_2Fe_2SiO_4 + H_2O \rightleftarrows Fe_3O_4 + {}^3/_2SiO_2 + H_2. \qquad (15.g)$$

фаялит флюид феррит кварц флюид

Присутствие фаялита и продуктов его изменения было отмечено Бойдом [64] в сваренных туфах и обсидиановых потоках Йеллоустонского национального парка, Вайоминг.

Фазовые соотношения главных салических минералов вулканических пород хорошо иллюстрируются рис. 15.2, 15.3, а также диаграммами, приведенными ранее в гл. 12 и 14. В области составов полевых шпатов на рис. 15.2 и 15.3 отмечаются характерные термальные барьеры, разделяющие депрессии, по направлению к которым смещаются составы расплавов в ходе фракционной кристаллизации. Наличие таких термальных барьеров имеет определенные следствия. Представим, что жидкость исходного базальтового состава в результате эволюции достигает треугольника $NaAlSiO_4$—$KAlSiO_4$—SiO_2 многомерного пространства, в котором важную роль играют, в частности, компоненты анортита. В зависимости от содержания SiO_2 в такой жидкости она попадет в тот или иной участок рассматриваемого треугольника. При этом в зависимости от небольших изменений в содержании SiO_2 состав этой

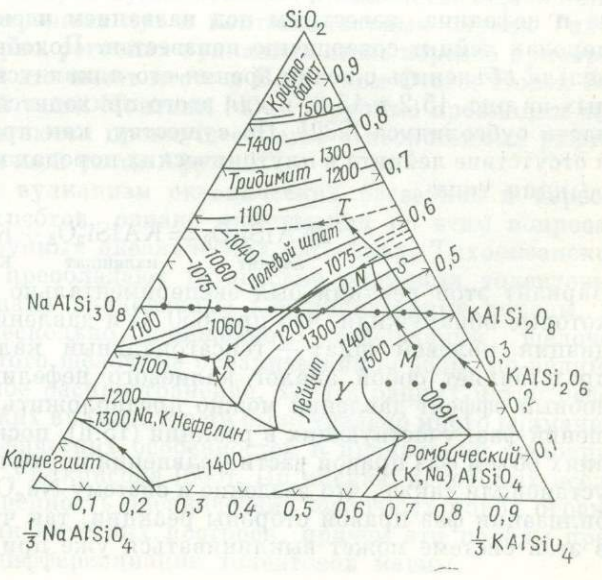


РИС. 15.2. Равновесия и направления кристаллизации в системе $NaAlSiO_4$—$KAlSiO_4$—SiO_2 [705].

Изотермы проведены в °С, P = = 1 бар.

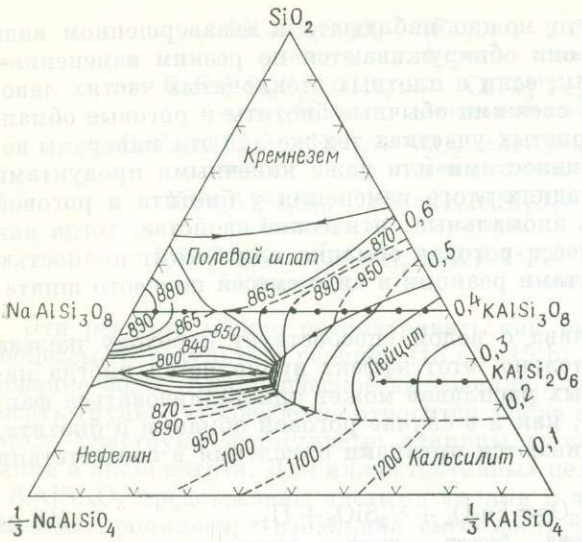


РИС. 15.3. Направление равновесной и фракционной кристаллизации в системе $NaAlSiO_4$ — $KAlSiO_4$ — SiO_2 — H_2O [232]. Изотермы в °С, P = 1 бар.

жидкости может оказаться по ту или другую сторону от термального барьера, в связи с чем дальнейшая эволюция расплава приведет к возникновению либо риолитового, либо фонолитового остатка. Однако иногда расплав может исчерпаться непосредственно над термальным барьером или, иными словами, за счет него возникнут трахиты. Можно ожидать, что в таких конечных продуктах обычно присутствует существенное количество анортита.

Направления фракционной кристаллизации в системе $NaAlSiO_4$ — $KAlSiO_4$ — SiO_2 — H_2O детально рассмотрены в работе Фудали [232]. На рис. 15.2 линия *MNO* иллюстрирует равновесную кристаллизацию, а линия *ST* отвечает фракционной кристаллизации, при которой жидкость, первоначально выделявшая в осадок лейцит, в конечном счете достигает кварц-полевошпатовой котектики и выделяет кварц.

Давление воды в 1 кбар слабо смещает позиции термальных депрессий, тогда как поле кристаллизации лейцита сильно сокращается. Известно, что лейцит — довольно обычная первичная фаза вулканических и гипабиссальных пород; это можно установить по заместившим его смесям полевого шпата и нефелина, известным под названием псевдолейцита. В плутонических породах лейцит совершенно неизвестен. Подобное поведение этого минерала нельзя объяснить с точки зрения его ликвидусных соотношений, изображенных на рис. 15.2 и 15.3, и для этого приходится рассматривать реакции в области субсолидуса [232]. По существу, как присутствие псевдолейцита, так и отсутствие лейцита в плутонических породах можно объяснить проявлением реакции типа

$$\underset{\text{лейцит}}{2KAlSi_2O_6} \rightleftharpoons \underset{\text{калишпат}}{KAlSi_3O_8} + \underset{\text{К-нефелин}}{KAlSiO_4}. \qquad (15.h)$$

Вариант этой реакции был экспериментально изучен Скарфом и др. [702], которые обнаружили, что при 650 °С и давлении 5 кбар стабилизуется ассоциация полевой шпат + гексагональный кальсилит. Последний минерал представляет собой аналог калиевого нефелина естественных систем. Подобный эффект давления можно предположить, исходя из объемных соотношений фаз, участвующих в реакции (15.h), поскольку при стандартных условиях объем фаз правой части уравнения почти на 7 $см^3$ меньше. Те же авторы установили также, что введение в систему Na_2O приводит к еще большей стабилизации фаз правой стороны реакции, так что поле устойчивости лейцита в этой системе может выклиниваться уже при умеренных давлениях.

При образовании псевдолейцита гомогенный, обогащенный натрием лейцит, кристаллизовавшийся из расплава, разлагается на еще более обогащенный натрием нефелин и существенно калиевый полевой шпат. По мере развития этого процесса лейцит последовательно обогащается компонентом $KAlSi_2O_6$.

Кумс и Уилкинсон [135] обобщили материалы по направлениям фракционирования в недосыщенных кремнеземом вулканических породах с довольно широкими вариациями состава из вулканической провинции Восточного Отаго, Новая Зеландия. Им удалось установить, что проявление различных путей фракционирования в некоторых случаях зависит как от степени недосыщенности кремнеземом, так и от величины отношений $(FeO + Fe_2O_3)/MgO$ и K_2O/Na_2O. Направление фракционирования как в натровой, так и калиевой серии свидетельствует о том, что степень недосыщенности салических жидкостей в известной мере наследуется от исходной магмы, которая могла отвечать по составу несколько недосыщенному щелочному базальту или более недосыщенному базаниту. На ход фракционной кристаллизации могли также влиять дополнительные факторы, в частности f_{O_2}.

За счет магм, резко обедненных кремнеземом и обогащенных щелочами, возникают вулканические породы с крайними составами, например нефелиниты, ийолиты и карбонатиты. Хорошо известны карбонатитовые лавы вулкана Ол-Доиньо-Ленгаи [149, 150]. В этих лавах особенно интересны ассоциации кальцита с карбонатом натрия. В глубинных карбонатных породах карбонат натрия неизвестен. По мнению Костера-ван-Грооса [417], щелочно-карбонатитовые магмы могут быть устойчивыми лишь на небольших глубинах внутри земной коры, тогда как для отделяющихся от мантии карбонатитовых расплавов необходимо присутствие значительных количеств Mg и Fe^{2+} в материнском веществе. Эти компоненты при подъеме магмы могут быть утрачены вследствие реакций с различными силикатами.

Вулканы и вулканические отложения

Общие положения. Континентальные лавы и пирокласты образуются преимущественно за счет магм известково-щелочной серии, подобных тем, которые сформировали батолиты. Известково-щелочные вулканиты наиболее широко развиты в пределах крупных орогенных поясов, вдоль которых располагаются цепочки жерл и центров вулканической активности. Однако они особенно характерны для островных дуг и континентальных окраин Тихоокеанского кольца. В некоторых регионах вулканизм лишь изредка приобретает щелочной характер, как это имеет место в Восточном Отаго, Новая Зеландия [38], и в центральной части Монтаны [454]. Крупные провинции щелочного вулканизма располагаются преимущественно в неорогенных рифтовых зонах, например в восточной части Африки.

Пока еще плохо изучен вулканизм океанических бассейнов и пересекающих их океанических хребтов, однако информация по этим вопросам быстро накапливается. В крупных океанических бассейнах, Тихоокеанском и Атлантическом, видимо, преобладают гигантские излияния толеитовых базальтов, которые напоминают аналогичные континентальные породы, за исключением, возможно, несколько пониженного содержания щелочей (табл. 15.1). В отличие от этого щелочные океанические породы, по-видимому, имеют более ограниченное распространение, хотя в ранних петрографических описаниях океанических вулканитов им было уделено много внимания. Сводные описания петрографических особенностей и проявлений щелочных базальтов имеются в работе Уилкинсона [835]. По мнению некоторых исследователей [176], распространенность океанических щелочных пород ограничена верхними частями вулканических построек, причем эти породы представляют собой продукты дифференциации толеитовой магмы.

Таблица 15.1

Химический состав обычных свежих вулканических пород разного происхождения, вес.%

Компоненты	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
SiO_2	48,53	49,80	47,13	48,00	60,30	50,21	50,87	50,17	57,07	76,05	65,31	75,58	68,7	76,6	71,2	73,15	76,77
Al_2O_3	22,30	14,88	12,54	17,42	18.08	13,36	12,92	19,65	17,53	12,79	15,62	12,18	16,7	12,7	13,2	12,13	11,71
Fe_2O_3	0,69	1,55	4,72	6,17	4,21	1,39	2,85	2,54	2,59	1,47	1,46	1,27	1,4	0,86	0,75	1,12	0,64
FeO	4,82	10,24	6,26	4,64	1,17	9,88	13.19	7,92	5,44	0,31	3,51	0,61	0,74	0,07	1,35	0,66	1,05
MgO	7,14	6,74	13,19	4,55	1,38	8,34	5,40	4,54	3,87	0,08	1,79	0,02	0,45	0,49	0,30	0,13	0,33
CaO	12,86	10,72	10,17	9,60	3,14	10,81	9.02	11,29	8,77	1,60	3,99	1,06	1,1	0,63	1,35	0,71	0,49
Na_2O	2,18	2,91	2,25	4,00	6,80	2,34	2,46	1,66	2,80	3,89	3,36	2,86	4,3	3,4	4,75	4,01	4,01
K_2O	0,06	0,24	0,65	1,30	2,91	0,55	0,76	0,29	0,52	1,82	3,31	6,00	6,0	5,1	2,85	5,27	5,10
H_2O^+	0,38	0,54	0,35	0,42	0,39	0,11	0,17	0,41	0,27	0,74	0,82	0,54	—	—	2,63	1,91	0,10
H_2O^-	0,01	0,06	0,30	0,15	0,38	0,00	0,04	0,20	0,12	0,52	не обн.	не обн.	—	—	0,74	0,21	0,16
TiO_2	0,76	2,20	1,84	3,20	0,94	2,63	2,95	0,87	0,77	0,19	0,59	0,11	0,41	0,10	0,25	0,14	0,15
P_2O_5	0,07	0,28	0,36	0,54	0,29	0.27	—	0,10	0,08	сл.	0,24	0,22	0,10	0,02	0,04	0,00	0,00
MnO	0,16	0,21	0,19	0,13	0,18	0,17	0,26	0,17	0,14	0,05	0,11	0,02	0,10	0,06	0,10	0,04	0,05
CO_2	—	—	—	—	—	0,01	—	—	—	—	—	—	—	—	< 0,05	0,00	0,00
Cl	—	—	—	—	—	0,02	—	—	—	—	—	—	—	—	0,095	0,06	0,06
F	—	—	—	—	—	0,04	—	—	—	—	—	—	—	—	0,043	—	—
BaO	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,08	0,02
ZrO_2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,04	0,04
SO_3	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,00	0,03
Сумма	99,96	100,19	99,95	100,12	100,17	100,11	100,89	99,81	99,97	99,51	100,11	100,47	100,0	100,0	99,61	99,66	100,71

1 — порфировый битовнитовый базальт со стекловатой, частично микрокристаллической основ микрокристаллический базальт, там же, глубина 2300 м [176]; *3* — оливин-лабрадоровый базальт, там же [176]; *5* — олигоклаз-анортоклазовый трахит, там же [176]; *6* — базальтовая пемза, кратер фировый оливин-авгитовый базальт с микрофенокристами гиперстена, вулкан Тага близ Ниараямы, *10* — кварц-роговообманково-гиперстеновый дацит из дацитового купола близ Камитага [440]; кристаллическая основная масса предыдущего образца; *13* — туф кварцевого латита; горизонт же [474]; *15* — лапилли риолита из четвертичных пемзовых пеплов, район Таупо, Новая Зеландия Вайоминг [64]; *17* — стекло из обсидианового потока, Обсидиан-Клиф, Йеллоустонский националь

ной массой, Восточно-Тихоокеанское поднятие, глубина 1700 м [176]; *2* — стекловатый, частично остров Гваделупа, восточная часть Тихого океана [176]; *4* — лабрадоровый щелочной базальт, Макаопухи, вулкан Килауэа, Гавайи [846]; *7* — базальт, вулкан Аскья, Исландия [773]; *8* — порЯпония [440]; *9* — оливинсодержащий авгит-гиперстеновый андезит, вулкан Хаконе, Япония [440]; *11* — аламеллит-порфир, краевая фаза D16, Новый Южный Уэльс, Австралия [834]; *12* — микроТопопах-Спринг туфовой толщи Пайнт-Браш, южная часть Невады [474]; *14* — туф риолита, там [208]; *16* — стекловатый сваренный туф из основания горизонта Йеллоустонской туфовой толщи, ный парк, Вайоминг [64].

В орогенных континентальных регионах среди вулканитов известково-щелочного ряда преобладают андезиты, что особенно характерно для геологически молодого Циркумтихоокеанского пояса. Однако даже в пределах цепей андезитовых вулканов в значительном количестве присутствуют также базальты. Они не только участвуют в постройках крупных стратовулканов, но также встречаются в виде многочисленных лавовых потоков долин и шлаковых конусов. Часто такие базальтовые потоки и конусы соответствуют последним извержениям лавы в районах затухающей вулканической деятельности.

Современный вулканизм имеет преимущественно андезитовый характер, однако существуют многочисленные доказательства, что в некоторых частях орогенных поясов, например в Новой Зеландии, на Суматре, в Йеллоустонском и Невадском регионах США, в прошлом преобладали риолитовые магмы. Вулканическая деятельность этого типа представлена многочисленными мощными и широко распространенными отложениями игнимбритов и туфов, а также потоками риолитов и обсидианов. В настоящее же время риолитовый вулканизм проявляется ограниченно. И хотя такие грандиозные извержения риолитовых магм, как извержение вулкана Катмай, привлекали значительное внимание, тем не менее в целом объем современных продуктов риолитового магматизма весьма невелик по сравнению с доисторической кислой пирокластикой.

Лавовые потоки. Необходимо разграничивать общее понятие лава, соответствующее извергающейся магме, и *лавовый поток*, возникающий в результате течения лавы в виде жидкости или взвеси кристаллов в жидкости на поверхности земли. Такое разграничение необходимо в связи с тем, что лава часто не извергается в виде жидкости, а фрагментируется и затвердевает в жерле при сильных взрывах (*палящие тучи*) или более спокойных извержениях (*пемзовые потоки*). Такие продукты вулканической деятельности называются *пирокластикой*.

В аспекте вариаций состава любые лавы (как потоки, так и пирокластика) образуют такие же серии, как и плутонические магмы. Эти соотношения уже отмечались в гл. 4, где прямо сопоставлялись средние составы плутонических и вулканических пород. В табл. 15.1 и 15.2 приведены дополнительные примеры состава некоторых лавовых потоков и пирокластических пород.

Магмы практически любого состава, по-видимому, могут извергаться как свободно текущие взвеси кристаллов в жидкостях, хотя возможность таких жидкостных излияний, очевидно, резко уменьшается по мере сокращения доли мафических составных частей и увеличения содержания полимеризованных фельзических составных частей, таких, как кремнезем, полевой шпат и фельдшпатоиды. Как указывал Ферхуген [802], в лавах почти всегда присутствуют порфировые вкрапленники, и это показывает, что они редко изливаются при температурах выше ликвидуса. Тем не менее известны вулканические породы от базальта до риолита, практически лишенные фенокристов, обычны и обсидианы, состоящие из одного стекла. Поскольку содержание летучих в таких обсидианах небольшое (табл. 15.1), следует полагать, что сам факт излияния их на поверхность свидетельствует о резко повышенных температурах магмы.

Таблица 15.2

Нормативный минеральный состав вулканических пород района Хаконе, Япония

Нормы	8	9	10
Q	5,70	13,68	42,96
Or	1,67	2,78	10,56
Ab	14,15	23,85	33,01
An	45,31	33,92	8,06
Wo	4,18	3,60	1,43
En	11,40	9,70	0,20
Fs	11,22	6,73	0,00
Mt	3,71	3,71	0,46
Il	1,67	1,52	0,46
Hem	—	—	1,12
Ap	0,34	0,34	—

Названия пород, обозначенных номерами, см. в табл. 15.1.

К сожалению, прямые измерения температуры лав очень немногочисленны и относятся почти только к базальтовым расплавам. Максимальные установленные температуры составляют около 1200 °С, хотя в одном случае, на Парикутине, была установлена более высокая температура —1250 °С [872]. Однако показано, что повышенные температуры, возможно, обусловлены экзотермическими реакциями газов на поверхности.

Предпринимались попытки измерения температуры различных лав и пирокластов косвенными минералогическими методами. Эварт и др. [209] использовали для этого состав сосуществующих твердых растворов титаномагнетита и ильменита. Этим методом оценивались температуры образования стекловатых кислых пемз, лав и игнимбритов от плейстоценовых до современных Центрального вулканического региона Новой Зеландии. При этом получены температуры в пределах от 695 до 890 °С, т. е. такие значения, которые и следовало ожидать для пород этого состава. Близкие результаты были получены Хемингом и Кармайклом [327] для пирокластов кальдеры Робул на Новой Гвинее.

Как уже отмечалось в связи с измерениями вязкости, безводные базальтовые магмы начинают утрачивать флюидность при температурах между 1100 и 1200 °С, когда они начинают кристаллизоваться. Однако Минаками [517] показал, что при повышенном содержании летучих флюидность базальтов сохраняется до гораздо меньших температур. Сахама и Мейер [692] зарегистрировали температуру фонтанирующей нефелинитовой лавы порядка 980 °С. Поскольку соответствующие измерения для средних и кислых лав отсутствуют, минимальные температуры ликвидуса для риолитовых составов можно оценить, исходя из данных по системе альбит — ортоклаз — SiO_2 — H_2O. Такая экстраполяция допустима, однако, лишь для случая отсутствия значительных количеств летучих, например фтора и хлора, растворенных в расплаве. Как явствует из рис. 15.2, такие расплавы с содержаниями воды, присущими многим обсидианам, не могут оставаться в жидком состоянии ниже 1000 °С.

При излиянии на поверхность лава должна обладать не только некоторой минимальной флюидностью, но и ограниченной способностью к самовзрыванию, что может обусловить сохранение ее связности. Таким образом, если лава имеет повышенное содержание летучих, она может настолько фрагментироваться и переохладиться в результате быстрой утраты летучих, что за счет нее образуются лишь пемза или другие пирокластические продукты.

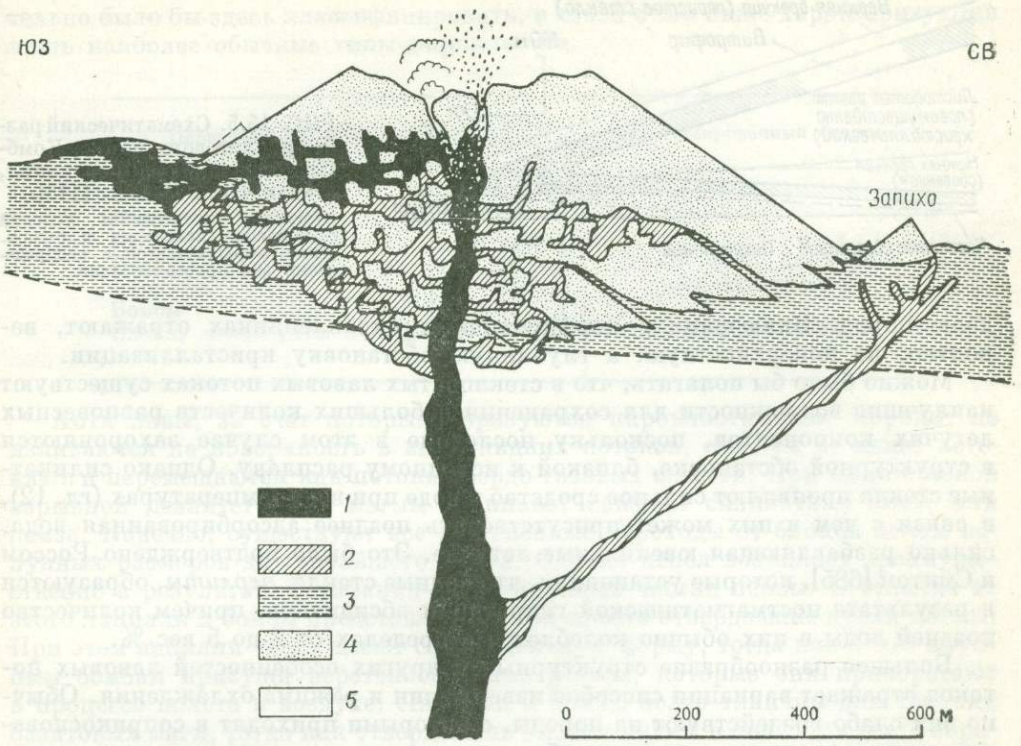


РИС. 15.4. Схема структуры шлакового конуса вулкана Парикутин, Мексика [424].
1 — движущаяся лава; *2* — более древние подводящие каналы, заполненные лавой; *3* — лавовые потоки Парикутина; *4* — пирокластический материал; *5* — допарикутинские лавовые потоки и пирокластика.

Некоторые вулканологи отмечали, что между способом или местом извержения лавы и содержанием в ней летучих компонентов существуют закономерные соотношения. Так, Краускопф [424] установил, что из лав базальтовых андезитов мексиканского вулкана Парикутин выделялись различные количества летучих в зависимости от того, где извергались эти лавы — в центральном жерле или из трещин у основания вулканического конуса. В газах, выделяющихся через главные жерла, присутствовало большее количество относительно нерастворимого SO_2, тогда как из трещин в основании вулкана выделялось больше HCl. Эти соотношения можно пояснить на примере схемы структурной интерпретации вулкана, приведенной на рис. 15.4. Небольшая постройка Парикутина весьма типична для извержений, сопровождающихся образованием шлаковых конусов. В этой обстановке лава главной колонны обладала повышенной всплываемостью в результате образования в ней пузырьков газа, которые существенно уменьшали ее плотность. Более плотные, обедненные летучими компонентами лавы могли находить путь к поверхности лишь около основания вулканической постройки, где они изливались в виде лавовых потоков.

В полностью кристаллических лавах, похожих по этому признаку на плутонические и гипабиссальные породы, по-видимому, сохраняется лишь часть исходных летучих компонентов магмы, которые растворились в кристаллах, или прореагировали с ними, или, наконец, содержатся в них в виде газовых включений. При детальных исследованиях [678, 679] было установлено, что в газовых пузырьках внутри кристаллов могут присутствовать различные флюидные фазы — стекло (отвердевший силикатный расплав), насыщенные растворы солей и жидкая CO_2, хотя включения составляют лишь ничтожную

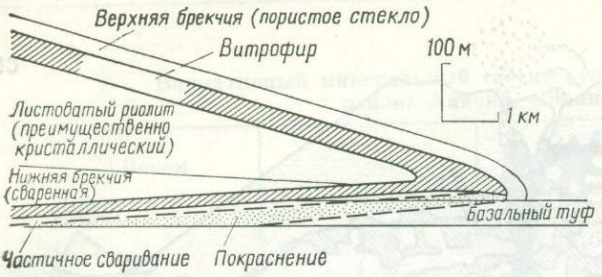


РИС. 15.5. Схематический разрез риолитового потока Комб-Пик близ каньона Фортимайл, южная часть Невады [118].
Отражены соотношения условий становления, изменения и охлаждения, выражающиеся в распределении зон кристаллизации.

долю пород. Включения в порфировидных вкрапленниках отражают, вероятно, не поверхностную, а глубинную обстановку кристаллизации.

Можно было бы полагать, что в стекловатых лавовых потоках существуют наилучшие возможности для сохранения небольших количеств равновесных летучих компонентов, поскольку последние в этом случае захороняются в структурной обстановке, близкой к исходному расплаву. Однако силикатные стекла проявляют сильное сродство к воде при всех температурах (гл. 12), в связи с чем в них может присутствовать позднее адсорбированная вода, сильно разбавляющая ювенильные летучие. Это было подтверждено Россом и Смитом [685], которые установили, что водные стекла, *перлиты*, образуются в результате постмагматической гидратации обсидианов, причем количество поздней воды в них обычно колеблется в пределах от 2 до 5 вес.%.

Большое разнообразие структурных и других особенностей лавовых потоков отражает вариации способов извержения и режима охлаждения. Обычно они слабо воздействуют на породы, с которыми приходят в соприкосновение, хотя в некоторых случаях обнаруживаются признаки спекания неконсолидированных осадков, игнимбритов и туфов, по которым они текли. На рис. 15.5 приведен несколько схематизированный поперечный разрез риолитового потока из Невады. В этом случае поток механически воздействовал на ранее отложившиеся туфы, брекчии и агломераты, вызывая их изменение и захватывая их обломки. Температура лавы была высокой: фенокристы составляют лишь 5—10%, а подстилающие базальные туфы подверглись свариванию. В верхней части потока обнаруживаются признаки быстрой закалки в виде кавернозной, почти пемзовидной стекловатой корки. Под этой коркой располагается зона перлитового витрофира. Она обволакивает весь поток. В кровле перлитовый витрофир возникал в результате быстрого охлаждения магмы, а в подошве — за счет сваривания базального туфа. Центральная часть потока охлаждалась относительно медленно, и здесь выделялись микролитовые кристаллы, происходила девитрификация стекла, возникали литофизы и друзы кристаллов в кавернах.

Базальтовые потоки гораздо реже, чем кислые, представлены стеклом, хотя иногда кристаллы в их афанитовой основной массе могут быть настолько мелки, что их нельзя различить невооруженным глазом. Однако, как и в случае риолита, внутренние части базальтовых потоков заметно сильнее раскристаллизованы по сравнению с внешними частями и в некоторых случаях по структуре приближаются к интрузивным породам.

Пирокластические породы. Термин *пирокласты* отчасти может вводить в заблуждение, поскольку на первый взгляд он как будто подразумевает дробление ранее существовавших пород. Отчасти это и справедливо в отношении многих брекчий и агломератов. Однако наиболее обычные пирокластические породы — это вулканическая пыль и пепел, образующиеся в результате дезинтеграции вспенившейся жидкой магмы при взрывной вулканической деятельности. Все разнообразие пирокластических пород затрудни-

тельно было бы здесь классифицировать, в связи с чем ниже характеризуются лишь наиболее обычные типы пирокластов.

Первичный материал	Размеры обломков, мм	Консолидированный аналог
Пемза	—	—
Пыль	$< 0{,}05$	Туфы или сваренные туфы (игнимбриты)
Пепел	4	
Лапилли	32	
Бомбы	> 32	
Блоки, агломераты и т. д.	—	Агломераты брекчий

Хотя лавы, за счет которых образуются пирокластические породы, не изливаются на поверхность в виде жидких потоков, они тем не менее истекают и перемещаются как потоки твердо-газовых взвесей. При минимальной взрывной дезинтеграции магмы возникает связная силикатная пена, или пемза. Конечно, существуют все постепенные переходы от блоков пемзы валунных размеров до тончайшего пепла. Однако пепел возникает преимущественно в результате истирания более крупных частиц пемзы. В отличие от этого лапилли и бомбы представляют собой просто отвердевшие куски магмы. При этом лапилли часто имеют сфероидальную форму, тогда как более крупным бомбам присущи веретенообразные формы, которые они приобретают в процессе полета в воздухе. Лапилли и бомбы более типичны для текучих базитовых магм, тогда как отвердевшие кислые магмы в конечном счете образуют блоки, форма которых определяется постконсолидационной трещиноватостью. Часто лавины таких блоков представляют собой разновидности обычных пепловых потоков.

Важно подчеркнуть, что, хотя все туфы по своему определению представляют собой консолидированные породы, *сваренные туфы* консолидируются при непосредственном участии магматического тепла. Несваренные туфы, которые, как полагают, отлагаются при пониженных температурах, иногда называются *силлорами* по частному названию таких пород, широко развитых в Андах, Перу [315, 380]. В соответствии с наиболее распространенным современным представлением сваренные туфы отлагаются *раскаленными лавинами* (glowing avalanches) или палящими тучами (nuées ardentes), которые наблюдались при извержениях Мон-Пеле и в других местах в историческое время. Такие лавины представляют собой высокотемпературные взвеси вулканической пыли, пепла и других пирокластических частиц. Эти твердые частицы взвешены в магматических газах, которые находятся в процессе выделения из отвердевающей магмы. Такие лавины могут возникать в процессе истекания вспененной пемзы из жерла, однако наиболее характерно при их излиянии взламывание одного из склонов стратоконуса близ его вершины, после чего из возникшей трещины раскаленные лавины с большой скоростью устремляются вниз под воздействием силы тяжести. Реже они принимают форму горизонтально направленных взрывов разрушительной силы. Полагают, что в наиболее мощных частях отложений таких лавин сохраняется достаточно тепла, чтобы обломки пепла могли свариться в твердую породу и даже в плотные обсидианы. Следует, однако, помнить, что случаев образования сваренных туфов в историческое время не известно. Полагают, что это объясняется попросту незначительным количеством известных современных туфовых потоков.

В табл. 15.1 приведены химические анализы некоторых пирокластических лав. В эту таблицу включены анализы базальтовых пемз вулкана Килауэа,

Гавайи, которые по составу незначительно отличаются от ассоциирующихся с ними лавовых потоков. Однако для более кислых туфов обнаружены иные соотношения с аналогичными по составу лавовыми потоками. Для туфов характерна повышенная величина отношения Fe_2O_3/FeO. Однако подобное окисление может быть обусловлено большей пористостью, в связи с чем оно может проявляться и в сильно кавернозных потоках.

Условия образования пирокластов и сопровождающих их вулканических явлений обсуждались многими авторами. Из различных пирокластических отложений наиболее понятна пемза, поскольку ее образование четко определяется граничными условиями, вытекающими из структуры этого типа пирокластов и свойств воды (этот компонент играет главную роль среди летучих). Объем пустот в пемзе часто превышает объем стекла примерно не более чем в 4 раза [208]. Исходя из этих соотношений, можно оценить содержание растворенной в магме воды, использовав для этого известные связи между давлением, объемом и температурой. Росс [686] показал, что при высвобождении из магмы при температуре 900 °С и давлении 1 атм 1% воды объем возникшего пара будет в 123 раза превышать объем магмы, из которой он выделился. При бóльших давлениях увеличение объема будет, конечно, меньше, но даже при $P = 100$ атм все-таки объем выделившегося пара не меньше чем в 10 раз превысит объем растворявшего эту воду расплава. В связи с этим представляется, что количество растворенной воды, обусловившей пемзообразование, было меньше, а вероятно, даже много меньше 1 вес. %. Однако содержание воды в неизмененных обсидианах и других природных стеклах (табл. 15.1) свидетельствует, что необходимое для пемзообразования количество воды, вероятно, должно быть больше 0,1 вес. % .

При оценке образования вулканической пыли и пепла за счет лавы возникают значительные трудности. Прежде всего очевидно, что для возникновения таких дезинтегрированных продуктов необходимо большее количество воды, чем при пемзообразовании, поскольку объем пустот, несомненно, должен очень резко возрасти, чтобы нарушилась связность расплава. Трудно объяснить, каким образом такое количество воды может удерживаться в растворенном состоянии в магме в процессе ее подъема к поверхности, так как при выделении газа на некоторой глубине внутри вулканического канала скорее должны были бы возникать вертикально направленные взрывы, а не горизонтальные лавины. Ферхуген [803] попытался разрешить эту проблему, исходя из представлений о кинетике пеплообразования, или, точнее, о возникновении центров пузырьков в неустойчивом пересыщенном расплаве. Однако установлено, что во многих магмах, даже на значительных глубинах, могут присутствовать пузырьки флюидов, обогащенных CO_2 [679]. Таким образом, возможно, нет необходимости предполагать пересыщенное состояние для образования пузырьков, поскольку некоторые их количества всегда присутствуют в магме. Имеется еще одна возможность объяснения повышенных содержаний воды, а именно, что ее растворимость в расплавах может сильно возрастать в присутствии некоторых других летучих компонентов. Далее будет показано, что роль таких компонентов могут выполнять Cl и F.

Если на глубине газы выделяются медленно, особенно в текучих базитовых лавах, в вулканическом канале пузырьки могут соединяться друг с другом и подниматься к поверхности. Скорость подъема таких пузырьков должна определяться их размерами, устойчиво возрастая по мере их слияния и расширения. Таким образом, при достижении поверхности такие пузырьки должны обусловливать мелкие, но достаточно резкие локальные эксплозии, и в результате таких взрывов могут происходить выбросы кусков магмы, которые затем превращаются в лапилли и бомбы. Далее будет показано, что газы, выделяющиеся из жидкой базальтовой магмы, обогащены CO_2 и SO_2. Возможно, что образование крупных пузырей определяется в первую очередь выделе-

нием на глубине этих относительно мало растворимых газов, а не паров воды.

Для лучшего понимания вулканизма в геологическом прошлом естественно обратиться к современным вулканическим процессам. Так, для интерпретации древних пепловых потоков и ингимбритов следует прежде всего проанализировать наблюдения над палящими тучами Мон-Пеле [617]. Основные факты и выводы в этом случае сводятся к следующему:

1. Палящие тучи, или раскаленные лавины, образуются в том случае, когда автоэксплозивная (пересыщенная водой) магма достигает поверхности в вулканическом аппарате и стремительно стекает вниз под воздействием силы тяжести.

2. По мере движения вниз по склону вулкана тучи сохраняют общую связность, но вместе с тем над ними вертикально вверх поднимаются облака пыли.

3. Сама палящая туча представляет собой взвесь отвердевшей или частично отвердевшей лавы, из которой в процессе движения выделяются газы. Эти газы, состоящие преимущественно из водяных паров, как полагают, удерживают твердые частицы в разобщенном состоянии, и это сообщает всей массе большую подвижность и пониженную плотность.

4. Палящие тучи стекали по склонам Мон-Пеле со скоростью около 60 км/ч. Обычно при этом не было слышно никаких звуков, однако наиболее мощные лавины сопровождались различными звуками, в том числе взрывами.

5. Палящие тучи, утратившие большую часть своей автоэксплозивной силы, иногда повторно активизировались в результате ударных столкновений с препятствиями. Часто лавины были способны преодолевать небольшие возвышения, однако в обтекании ими более крупных препятствий четко проявлялась роль силы тяжести.

6. Извержения палящих туч вызывали лишь небольшие разрушения вулканической постройки, а в отложившемся из них материале практически отсутствовали чужеродные включения более древних пород.

7. Полагают, что связность палящих туч сохранялась благодаря засасыванию вниз холодного воздуха и, вероятно, электрическому взаимодействию отдельных частиц.

8. Вулканическая активность пелейского типа начиналась с резких взрывов. Затем в течение некоторого периода извергались палящие тучи и одновременно поднимался купол магмы, дальнейшим поднятием которого и завершалось извержение. Предполагается, что становление купола было обусловлено тем, что в результате длительного пребывания в вулканическом канале лава на значительную глубину утрачивала газовую составляющую.

На рис. 15.6 приведена схематическая иллюстрация извержения палящей тучи. Многочисленные химические анализы пелейских лав приведены в работе Ганна и др. [303].

Один из интересных аспектов извержений палящих туч был отмечен Уокером [818]. По наблюдениям этого исследователя, в игнимбритах проявляется сильная тенденция к концентрации кристаллов в результате селективной потери пемзы над вулканическим жерлом или в процессе движения пирокластического потока. Из этой работы вытекает важное следствие о том, что химические анализы игнимбритов, вероятно, не представительны для оценки состава магмы.

Отложения пепловых потоков, как сваренные, так и не сваренные, в большом количестве присутствуют почти во всех регионах кислого вулканизма, а также явно устанавливаются на многих крупных стратовулканах андезитовых горных цепей. Так, они играют существенную роль в постройках относительно кислых стратовулканов южной части Каскадных гор в пределах Орегона и Калифорнии. В этом районе, в частности, располагается озеро Крейтер, которое занимает прежнюю позицию доисторического, но

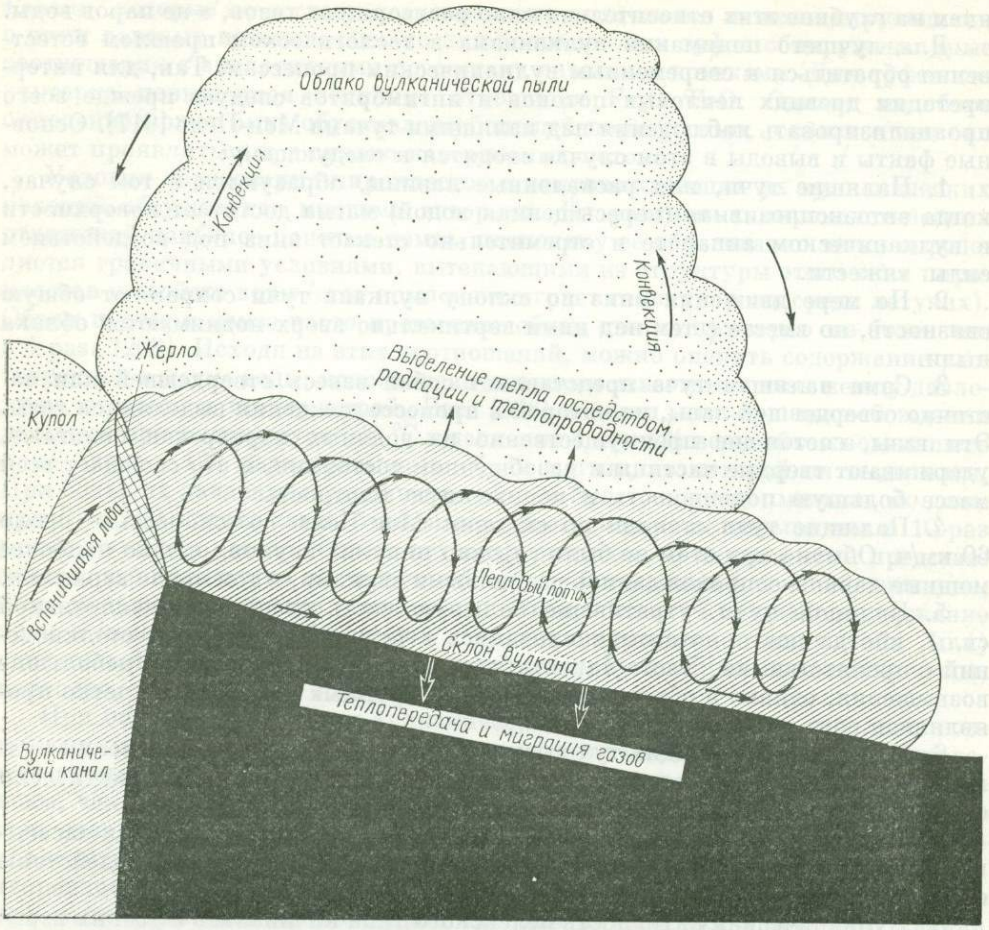


РИС. 15.6. Схема извержения палящей тучи.
Объяснение см. в тексте.

геологически молодого стратоконуса, названного «Маунт-Мезама». По данным Мура [535], Уильямса [836] и других исследователей, образованию крупного современного кратера предшествовала вулканическая деятельность, которая началась с грандиозных взрывных извержений пемзы и пепла, отложения которых даже на расстоянии порядка 100 км к северо-востоку имели мощность более 10 см. Кульминационный момент этих взрывных извержений проявился в излиянии раскаленных лавин, которые распространились радиально на расстояние в несколько десятков километров. Из них отложилось около 30 км^3 пемзы и пепла. Вследствие извержения столь крупного объема магмы из-под Маунт-Мезамы на его месте образовалась большая кальдера обрушения. Как и многие другие отложения такого рода, пепловые потоки района озера Крейтер не обнаруживают никаких признаков сваривания, за исключением незначительных его проявлений в стенках былых фумарольных жерл. Большая часть Маунт-Мезамы сложена андезитами, однако эксплозивная фаза, видимо, связана с появлением более дацитовой магмы в результате осаждения кристаллов. Такой же характер, вероятно, имело историческое извержение вулкана Лассен-Пик в Калифорнии. В этом случае извержения палящих туч сопровождались массовыми вертикальными выбросами

пепла. По данным Дея и Аллена [151], лавины пелейского типа истекали здесь из-под штока отвердевшей лавы близ вершины вулкана.

Сильно сваренные туфы, характерные для некоторых более древних вулканических отложений, видимо, проявляются в больших масштабах, чем в связи с современными стратоконусами. Эти древние игнимбриты чаще имеют риолитовый, а не дацитовый состав. Типичные древние игнимбриты очень широко распространены на территории Большого Бассейна на западе США [137], в Йеллоустонском районе штата Вайоминг и во многих других частях мира.

В Йеллоустонском районе развиты вулканические отложения, возраст которых варьирует от раннего эоцена до позднего плиоцена. Наиболее древние из них, представленные преимущественно брекчиями и агломератами, по составу колеблются от андезита до дацита [688, 64] и отделены интервалом эрозии от более поздних риолитов с очень незначительным количеством базальтов и немногочисленными потоками средних вулканитов. Эта более молодая серия образует «риолитовое плато», сложенное комплексом риолитовых пепловых потоков, риолитовых и обсидиановых лавовых потоков. Кроме того, в этом комплексе также участвуют риолитовые купола. Наиболее ранние члены этой серии представлены экструзивными куполами. Они перекрываются брекчией и мощным горизонтом Йеллоустонского туфа, который сильно сварен и интерпретируется как продукт отложения крупной палящей тучи. Этот горизонт туфов в свою очередь отделен эрозионным перерывом от плато риолитовых лавовых потоков, изменяющихся по своему характеру от полнокристаллических разновидностей до обсидианов, практически лишенных фенокристов.

Йеллоустонский туф явно распространяется далеко за границы Йеллоустонского парка и, вероятно, покрывает площадь в тысячи квадратных километров. Местами мощность этого горизонта достигает 300 м. По мнению Бойда [64], этот горизонт отложился в ходе быстро следующих друг за другом извержений, причем мощность отдельных пирокластических потоков превышала 100 м. Поскольку не установлено сколько-нибудь достоверных жерл, предполагается, что извержения происходили из многочисленных трещин.

Йеллоустонский туф состоит из вытянутых в одном направлении обломков стекла, которые образуют связующую массу для сплющенных фрагментов пемзы и порфировых выделений санидина ($\sim Or_{50}$), плагиоклаза ($\sim An_{10}$), кварца, ферроавгита, фаялита и магнетита. Высокое содержание альбитового компонента в санидине свидетельствует о высокой температуре ликвидуса, тогда как присутствие ферроавгита и фаялита наряду с магнетитом совместимо с довольно восстановительными условиями непосредственно перед извержением.

Как и следовало ожидать, Йеллоустонский туф наиболее интенсивно сварен в основании, где располагается пласт плотного обсидиана средней мощностью более 1 м. Однако в самой кровле горизонта признаки сваривания отсутствуют.

Значительный интерес представляет попытка Бойда [64] оценить физические условия и энергию становления Йеллоустонского туфа. К решению этого вопроса Бойд подошел, исходя из вычисления максимальной степени охлаждения при становлении туфа и сопоставления этих данных с разностью между температурой магмы и температурой, необходимой для сваривания. Было принято, что минимальная температура магмы может приближенно отвечать кривой минимальных температур, соответствующих различным давлениям воды в системе альбит — ортоклаз — SiO_2 — H_2O [787]. Температура сваривания была определена экспериментально нагреванием порошков вулканического стекла в бомбе в присутствии воды. С целью увязки результатов этих экспериментов с природной обстановкой допускалось, что в потоке мощ-

ностью 100 м с удельным весом 2,0 г/см³ давление воды достигало максимальной величины 30 бар. Поскольку при таком давлении воды ее растворимость в расплаве составляет 0,4 вес.%, в качестве исходного материала для опытов использовалось стекло именно с таким водосодержанием. Результаты этих экспериментов показали, что при температуре около 600 °С сваривание стекла происходит в течение нескольких недель. Если принять эту температуру для процесса сваривания Йеллоустонского туфа, то интервал его охлаждения мог составлять от 50 до 350 °С.

Было сделано предположение, что в процессе охлаждения туфа происходили:

1. Выделение газа из магмы и его расширение в вулканическом канале.
2. Тепловое излучение из кровли потока.
3. Потери тепла в подстилающие породы и в воздух над потоком вследствие теплопроводности и конвекции.

Этот перечень не включает некоторых потерь и поступления энергии, связанных с приоткрыванием вулканического канала, рассеянием в виде ударных волн и изменением потенциальной энергии. Потери энергии в ударных волнах и при открывании вулканического канала оценить невозможно, тогда как можно показать, что вклады потенциальной энергии должны быть небольшими или взаимно компенсирующими друг друга. Например, потенциальная энергия, увеличивающаяся при экструзии, будет превращаться в тепловую в результате турбуленции при стекании вниз лавины, и, таким образом, приращение энергии к поступившей строго из магматических источников будет небольшим.

К сожалению, большие неопределенности в допущениях Бойда при вычислении главного механизма процесса охлаждения (пункт 1) лишают ценности все эти построения. Кроме того, эта модель, по-видимому, должна быть сильно изменена с учетом присутствия Cl, F и других летучих. Однако другой важный механизм охлаждения — тепловое излучение оценить легко. Количество тепла, которое может быть потеряно таким способом из кровли статичного потока, крайне незначительно. Однако если допустить, что движение потока было турбулентным (как это показано на рис. 15.6), тепло из его внутренних частей будет непрерывно поступать к поверхности и в этом случае охлаждение будет происходить гораздо быстрее. Если теперь принять, что тепло передавалось к кровле потока с такой же скоростью, как оно излучалось во внешнее пространство, и обозначить через $\dot{Q}$ общую энергию, излучаемую 1 см² поверхности потока в минуту, то можно записать

$$\dot{Q} = GT^4, \qquad (15.4)$$

где G — постоянная Стефана — Больцмана, равная $8{,}17 \cdot 10^{-11}$ кал/(см².мин.°К). Если теперь допустить, что надежный верхний предел температуры составляет $T = 1123$ °К, то $Q = 130$ кал/(см²·мин). По данным Бойда, минимальная мощность отдельного потока туфов составляет 30 м. Отсюда следует, что при плотности несколько консолидированного туфа порядка 2,0 г/см³ в вертикальной колонке с поперечным сечением 1 см² будет присутствовать $6 \cdot 10^3$ г туфа. Следовательно, каждый грамм туфа должен терять 1,3 кал/ч. Если теперь принять, что удельная теплоемкость туфа составляет 0,3 кал/ (г·°К), то туф должен охлаждаться со скоростью 4 °К/ч. Поскольку эти вычисления произведены для более высоких температур и для заведомо заниженной мощности потока по сравнению с оптимальными, то можно заключить, что даже в наиболее благоприятных условиях не может происходить сколько-нибудь значительного охлаждения туфа посредством теплового излучения, если только его становление не продолжалось много часов. Вычисления потерь тепла посредством теплопроводности произвести сложнее, однако они, несомненно, должны быть меньше, чем тепловое излучение.

Хотя выполненный Бойдом анализ дает мало окончательных ответов, тем не менее из него становится ясно, что в туфовых потоках такой величины, как в Йеллоустонском районе, тепло удерживается в количествах, достаточных для их сваривания.

Дифференциация гипабиссальных и вулканических магм. Судя по минеральному составу некоторых вулканических пород, можно полагать, что дифференциация в соответствующих магмах осуществлялась на значительной глубине. Об этом прежде всего свидетельствует присутствие фенокристов железистых водных силикатов, для образования которых необходимы высокие давления воды и восстановительные условия. Выше уже обсуждались изменения таких фенокристов при извержениях.

В таких магматических телах, как силл Палисейд [817], обнаруживаются признаки существенной дифференциации, обусловленной осаждением кристаллов. Это свидетельствует, что кристаллизационная дифференциация проявляется и в гипабиссальных условиях, хотя, как правило, она в этой обстановке выражена гораздо хуже, чем в плутонических комплексах. Иногда, например при интерпретации ряда диабазовых силлов северной части Миннесоты, с такого рода дифференциацией связывали образование непропорционально большого количества гранитоидных пород [707]. Последние обычно представлены гранофировыми участками близ кровли силлов и часто интрудируют диабазы. Для силла Эндион в районе Дулута, представляющего собой наклонное пластовое тело [180], такого рода соотношения связывались с миграцией гранофирового расплава вверх по падению интрузива. В любом случае дифференциация в таких телах, по-видимому, осуществлялась преимущественно до того, как они локализовались в местах современного залегания. Этот вывод подтверждается валовым химическим составом диабазовых частей таких сложно построенных силлов. В большинстве случаев величина отношения $(FeO + Fe_2O_3)/MgO$ в этих диабазах оказывается выше, чем в типичной базальтовой магме. Например, в базальной части силла Лестер-Ривер [707] величина этого отношения (в вес.%) составляет примерно 10, т. е. больше, чем в третьей жидкости Скергаардского массива (табл. 14.4). Видимо, это свидетельствует о том, что в данном случае перед внедрением диабаза произошло существенное абсолютное обогащение железом в результате дифференциации магмы.

Дифференциация базитовых силлов показывает, что даже в условиях малых глубин наиболее поздние остаточные расплавы кристаллизуются в виде полевошпатовой или кварц-полевошпатовой ассоциации. По существу, природа такого остатка, как и следовало ожидать, находится в сильной зависимости от химизма исходной магмы, и за счет расплавов с повышенным содержанием нормативного оливина возникают трахитовые остатки, тогда как кварц-толеитовые магмы дают гранофиры [398]. Вариационные кривые дифференцированных диабазовых силлов на диаграммах MgO — FeO — щелочи обычно занимают промежуточное место между аналогичными кривыми плутонических габброидных и известково-щелочных комплексов, как это можно видеть на рис. 14.4. Эти соотношения не обязательно означают промежуточный характер физико-химических условий их формирования. Скорее это может быть связано просто с несовершенным осаждением кристаллов в относительно мелких и быстрее охлаждающихся силлах.

При описании дифференцированных диабазовых силлов многие авторы обращали внимание на незначительное количество пород, по составу промежуточных между диабазами и гранофирами. Такого же типа разрыв наблюдался в составах магм многих вулканических провинций, например, обсуждавшегося выше Йеллоустонского района, Исландии [773] и ряда других районов. По существу, та же самая особенность была установлена Гроутом

[296] и в крупном габброидном массиве Дулут. Поскольку впоследствии было признано, что по ходу дифференциации магмы этот массив аналогичен другим габброидным комплексам [334], то, очевидно, и разрывы составов следует объяснять во всех случаях одинаково. Таким образом, представляется, что базальтовые магмы малых глубин, за счет которых образовались силлы и большое количество вулканических отложений, дифференцировались в существенно безводных условиях, и эти условия препятствовали образованию больших количеств полевошпатовых пород на средней стадии дифференциации.

Для объяснения различий минерального состава вулканических пород иногда предполагают влияние вариаций хода дифференциации. Так, Куно [440] в своем исследовании вулканической провинции Хаконе в Японии (табл. 15.1) различал гиперстеновую и пижонитовую серии вулканитов, в основной массе которых соответственно присутствовали ортопироксен и пижонит. Куно связывал присутствие гиперстена с более низкими температурами кристаллизации, обусловленными ассимиляцией ксенолитов, обогащенных летучими компонентами. Однако в породах гиперстенового ряда присутствует также роговая обманка, а это, возможно, указывает просто на дифференциацию в условиях повышенного давления воды, как это уже предполагалось для содержащих эти же минералы пород известково-щелочных батолитов (гл. 14).

В вулканической серии Хаконе обнаруживается также тенденция к относительному обогащению железом, весьма обычная для всех известных плутонических серий. Конечным результатом этого обогащения является кристаллизация фаялитового оливина и железистых пироксенов в качестве продуктов выполнения пустот в позднем гиперстеновом даците.

В некоторых случаях удается также проследить направления дифференциации в сериях кислых вулканитов. Липман [474] различал несколько таких серий среди третичных пепловых потоков южной Невады. По данным этого исследователя, вверх по стратиграфическому разрезу отдельные пепловые потоки приобретали более мафический состав и обогащались фенокристами, т. е. демонстрировали соотношения, обратные расслоенности по составу внутри магматической камеры. В табл. 15.1 приведены химические анализы двух пород одной из таких серий, а на рис. 15.7 фигуративными точками отображена одна полная серия. Как отмечал Липман, расположение

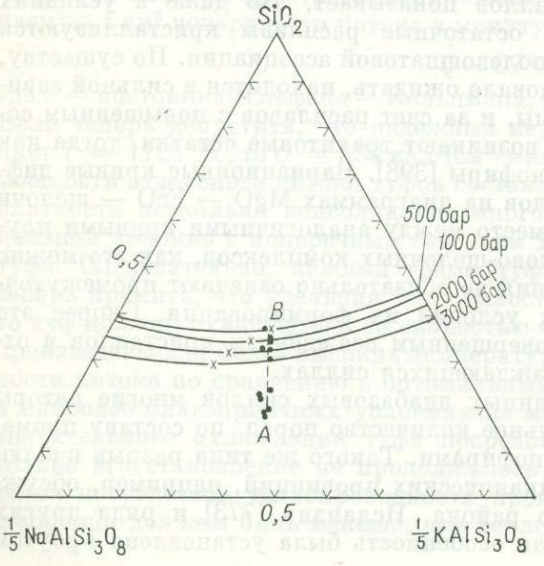


РИС. 15.7. Вариации состава третичных потоков вулканических пеплов центральной части Невады [474].

этих точек весьма близко к направлению фракционной кристаллизации в системе альбит — ортоклаз — SiO_2 — H_2O [787]. Если в исходных магмах этих пепловых потоков действительно проявлялась фракционная кристаллизация и если их можно рассматривать в качестве природного аналога такой простой четверной системы, то можно заключить, что в данном случае дифференциация осуществлялась при довольно низких давлениях воды в интервале от 500 до 1000 бар. Экспериментальная система подразумевает насыщенные водой расплавы, так что давление воды могло быть даже более низким.

Из сопоставления рис. 15.7 и 13.5 видно, что ранняя часть хода дифференциации рассматриваемых лав, начинающаяся в точке состава гипотетической базальтовой магмы (если таковая действительно играла какую-нибудь роль!), должна быть подобна линии $M'N'$, причем линия AB на рис. 15.7 соответствует отрезку $N'O'$ на рис. 13.5, если учесть небольшое давление воды. Такая общая интерпретация подтверждается характером фенокристов, среди которых преобладают плагиоклаз и щелочной полевой шпат, тогда как кварца мало или он совсем отсутствует.

Конечно, к подобным интерпретациям следует прибегать с осторожностью. Они сохраняют силу лишь в том случае, если рассматриваемые породы достаточно близко соответствуют четверной системе. В частности, содержание анортита должно быть небольшим, поскольку этот компонент смещает фазовую границу полевой шпат — кварц в направлении к вершине SiO_2 и создает ложное впечатление о пониженных давлениях воды. Кроме того, приходится допускать, что в обсуждаемых породах отсутствовали сколько-нибудь значимые количества таких летучих, как F или Cl, поскольку последние оказывают сильное влияние на положение ликвидуса. К сожалению, признаки присутствия этих летучих установить чрезвычайно трудно.

В отложениях пеплопадов района Таупо в Новой Зеландии наблюдается совершенно иной по сравнению с рассмотренным выше ряд кислых вулканитов (табл. 15.1) [208]. В этом случае совершенно отсутствуют фенокристы щелочного полевого шпата и практически нет кварца. Вместе с тем для стекол характерно неизменно высокое содержание нормативного анортита. Если и в этом случае обратиться к рис. 13.5, то можно видеть, что ход кристаллизации лучше всего отображается кривой типа MN, причем точка N должна располагаться близко к основанию тетраэдра. Ясно, что при таких соотношениях нельзя производить оценку давления воды на основании аналогии с экспериментальной четверной системой.

В заключение можно отметить, что у вулканических гипабиссальных магм выявляются такие же направления дифференциации, как и у плутонических пород. При этом ход дифференциации в деталях зависит от условий, господствовавших в магматической камере. Таким образом, вулканические серии могут отражать либо известково-щелочные, либо габброидное направление дифференциации. Однако условия малой глубинности иногда могут видоизменять ход дифференциации, например ограниченное осаждение кристаллов в гипабиссальных силлах может быть следствием потери летучих при вулканических извержениях.

Вулканические флюиды

Общие положения. Термин *вулканические флюиды*, как он используется в настоящей книге, включает любые эманации — газообразные и жидкие, отделяющиеся от магмы на небольшой глубине, для которых можно установить по крайней мере частичное магматическое происхождение.

Вследствие высоких температур и низких давлений все непосредственные эманации вулканических магм находятся в газообразном состоянии. Это имеет важное значение, поскольку растворимость многих компонентов, например

тугоплавких металлов, в значительной степени зависит от температуры и плотности флюида. Таким образом, незначительная плотность вулканических эманаций сильно ограничивает емкость их химической транспортировки, несмотря на присущие им высокие температуры.

Выходы эманаций гипабиссальных магм на поверхность обычно подразделяют на *фумаролы* и *горячие источники*. Фумаролы представляют собой небольшие жерла, располагающиеся поблизости от магматического источника; выделяющиеся из них газы могут иметь даже более высокую температуру, чем магма, из которой они выделились, вследствие экзотермических реакций.

Судя по многочисленным химическим анализам магматических газов, в них обычно резко преобладает вода. Однако далее будет показано, что по крайней мере в некоторых магмах наряду с водой важную роль играют также другие газы, например CO_2 и SO_2. Даже в газах, непосредственно отщепляющихся от магмы, вода в значительной мере имеет поверхностное происхождение, и, естественно, по мере удаления от источника доля поверхностных вод в магматических эманациях возрастает.

Вследствие загрязнения грунтовыми водами, самозагрязняющего эффекта в магматических газах [1] и реакций с вмещающими породами относительные количества растворенных в эманациях веществ могут лишь отдаленно соответствовать исходному химическому составу. Действительно, многие вулканологи в настоящее время придерживаются мнения, что состав вод горячих источников отражает попросту характер пород, сквозь которые они просачивались, хотя в них и может еще присутствовать от 5 до 10% магматических компонентов [831].

Однако газы, непосредственно выделяющиеся из магмы, вероятно, близки к равновесию с соответствующими веществами, растворенными в расплаве. Следовательно, они несут потенциальную информацию не только о «ювенильных» летучих компонентах, которые поступают из глубин планеты, но также о физико-химических механизмах и энергетике растворения в расплавах различных веществ. Все это объясняет большую ценность данных, получаемых при детальном изучении магматических газов.

Магматические газы. Прямые эманации вулканических магм в прошлом были получены в целом ряде исследований. Однако, несмотря на пятидесятилетнюю давность, наиболее серьезными до сих пор остаются исследования Т. Джеггера и Э. Шеферда. Химические анализы проб газа, отобранных в жерлах базальтовых вулканов на Гавайях в 1917—1919 гг., были выполнены Шефердом. Однако большое значение этих анализов обнаружилось лишь недавно в процессе математической обработки этих данных, проведенной Нордли [592, 593]. Эта последняя интерпретация кратко рассматривается в настоящей книге.

Анализы газов, использованные Нордли, относятся к серии *J* (по Джеггеру), поскольку они превосходят другие пробы как по условиям отбора, так и по технике химического анализа. Все эти анализы были изначально откорректированы на содержание атмосферных загрязняющих примесей. В своих расчетах Нордли принимал во внимание несколько различных типов загрязнения, поэтому им были получены первичные величины, которые и приведены в табл. 15.3.

Необходимо сразу же отметить, что из четырнадцати приведенных проб проба *J*-8 занимает совершенно особое положение, поскольку в ней, вероятно, присутствует наименьшее количество загрязняющих примесей. Это объясняется тем, что пробирка с этой пробой герметизировалась непосредственно в струе магматических газов в трещине раскаленной лавы.

---

[1] Это явление обусловлено процессами дистилляции и конденсации.

Таблица 15.3

Первоначальный химический состав гавайских вулканических газов, об.%

Проба *	CO	CO_2	H_2	H_2O	S_2	SO_2	SO_3	Cl_2 **	N_2	Ar	O_2	Сумма
J-2 (P)	0,000	0,336	0,000	4,35	0,000	0,276	0,140	0,239	75,9	0,009	19,0	100,0
J-3 (P)	0,150	4,51	0,102	54,7	0,000	2,20	3,75	0,756	26,6	0,683	6,73	100,0
J-4 (P)	0,111	5,36	0,134	67,1	0,118	1,09	2,71	0,490	18,2	0,195	4,39	99,9
J-6 (P)	0,115	0,626	0,0504	56,7	0,000	0,00719	0,0935	0,0216	36,2	0,262	5,88	100,0
J-8 (E)	1,32	43,2	0,435	32,8	0,0362	10,2	0,0381	0,0362	9,67	0,315	2,00	100,0
J-10 (E)	0,0736	11,0	0,0669	34,1	0,0334	9,10	2,38	0,0201	35,8	0,448	6,90	99,9
J-11 (E)	0,508	18,0	0,276	53,0	0,215	9,82	0,473	0,000	14,3	0,396	2,90	99,9
J-12 (P)	0,0413	1,18	0,0662	80,4	0,0580	0,422	0,000	0,0248	14,0	0,202	1,60	98,0
J-13 (E)	0,471	13,8	0,780	54,8	0,0730	6,42	2,00	0,0812	17,4	0,711	3,95	100,0
J-14 (F)	0,218	6,89	0,0792	35,8	0,0465	1,70	0,480	0,000	43,1	0,501	11,2	100,0
J-15 (F)	0,0858	7,60	0,0660	48,7	0,0198	4,05	1,12	0 0660	30,5	0,413	7,13	99,8
J-16 (E)	0,449	14,4	0,538	53,2	0,120	6,85	2,03	0,0642	17,9	0,248	4,15	100,0
J-17 (G)	0,276	8,67	0,433	59,2	0,179	4,84	0,000	0,0374	20,8	0,267	5,33	100,0
J-18 (E)	0,576	13,7	0,646	48,2	0,171	8,41	2,51	0,101	20,7	0,299	4,64	100,0

* Буквенные индексы в скобках означают степень сохранности первичного состава газов при отборе пробы: *E* — отличная, *G* — хорошая, *F* — средняя, *P* — плохая.
** Вероятно, преимущественно HCl.

Некоторые наиболее явные эффекты загрязнения видны при беглом взгляде на табл. 15.3. К их числу относится присутствие O_2 и N_2 примерно в таком же соотношении, как в атмосфере, заметные количества сильно окисленного компонента SO_3 и преобладающее, но весьма изменчивое содержание воды. Как будет показано далее, перечисленные особенности анализов несовместимы с такими первичными компонентами магматических эманаций, как CO_2, H_2, S_2 и SO_2. Таким образом, не вызывает сомнений, что проанализированные газы претерпели некоторые преобразования после их выделения из расплавов.

Нордли разграничивал следующие главные преобразующие эффекты в магматических газах:

1. Обогащение и потеря H_2O и SO_2, которые, очевидно, осуществляются при высоких температурах, вероятно, еще до того, как газы при опробовании захватываются в вакуумную емкость.
2. Загрязнение захваченными атмосферными газами Na_2, O_2, Ar и CO_2.

Первая задача, которую решал при анализе этого материала Нордли, заключалась в корректировке химических анализов на атмосферные загрязнения. Эта корректировка производилась несколькими способами:

1. На основе общего количества O_2.
2. На основе общего количества N_2.
3. На основе суммы общего содержания O_2 и общего содержания SO_3.
4. Комбинацией способов 1, 2 и 3.

При корректировке по первому способу из всех анализов вычитался свободный кислород совместно с пропорциональными количествами N_2, Ar и CO_2. По второму способу вычитался азот и соответствующие атмосферным соотношениям количества O_2, Ar и CO_2. В корректировке по третьему способу допускалось, что весь SO_3 образовался в результате реакции с атмосферным кислородом и весь прореагировавший и не участвующий в этой реакции кислород вычитался совместно с другими газами атмосферного происхождения в тех же пропорциях, как и в предыдущих способах корректировки.

Было установлено, что корректировка по первому способу соответствует наименьшему загрязнению, тогда как при корректировке по второму способу некоторые анализы приобретали излишне восстановленный характер. Не

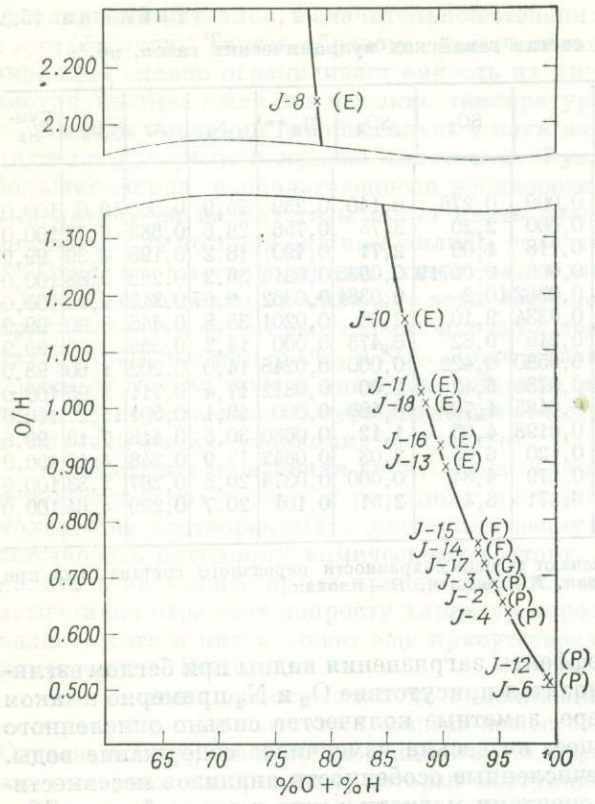


РИС. 15.8. Зависимость атомного отношения O/H от содержания O + H в пробах газа вулкана Килауэа [593].

Атмосферные примеси вычтены по четвертому способу корреляции Нордли (см. текст). Линия отражает «кривую прибавления воды». Буквы около фигуративных точек означают качество отбора проб: *E* — отличное, *G* — хорошее; *F* — посредственное, *P* — плохое.

обсуждая всех этих процедур в деталях, отметим лишь, что наиболее удовлетворительные результаты были получены при корректировке по четвертому способу. Цифры в анализах после этой корректировки находились во внутренней самосогласованности. Особенно существенно, что такие откорректированные цифры соответствовали интересной уникальной теоретической кривой. Эта кривая, получившая название «кривой прибавления воды» (рис. 15.8), имеет следующий смысл. Если, например, в образец *J*-8 с небольшим содержанием воды непрерывно добавлять этот компонент и наносить получающиеся при этом составы на диаграмму, осями которой являются O/H и %O + %H, то состав должен точно изменяться по нанесенной на этой диаграмме кривой, оканчиваясь при 100%-ном содержании O + H и величине O/H = 0,5. Тот факт, что все образцы серии *J* попадают на этой диаграмме на рассматриваемую кривую или очень близко от нее, убедительно доказывает, что вся эта серия образцов, по существу, отражает различную степень содержания воды и загрязнения атмосферными газами.

В действительности эта проблема имеет несколько более сложный характер, что и учел Нордли на следующей стадии своего анализа, приняв во внимание также вариации содержания углерода и серы. При этом Нордли исходил из того, что существует мало доказательств систематической потери углерода из вулканических газов, тогда как, наоборот, сера легко удаляется из них с образованием самородных скоплений этого элемента. В связи с этим было принято, что углерод не поступал и не удалялся из вулканических газов и что отношение C/S определялось исключительно утратой серы. Кроме того, анализы показали, что сера теряется в виде SO_3. Таким образом, оказалось возможным пересчитать все анализы на основе «эквивалентного угле-

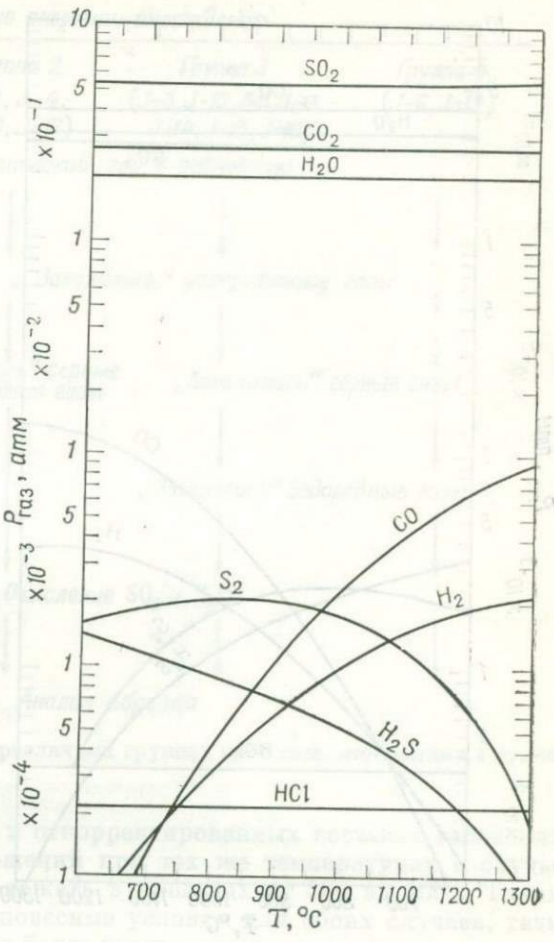


РИС. 15.9. Возможный равновесный состав магматического газа вулкана Килауэа, Гавайи [593].

Парциальные давления различных газов приведены в виде функции от температуры при общем давлении 1 атм и C/S = 0,5.

рода». Не вдаваясь в детали этой манипуляции, отметим лишь, что в результате пересчетов этим способом фигуративные точки анализов на рис. 15.8 только несколько смещались вдоль кривой прибавления воды без изменения формы распределения. Если для всех анализов табл. 15.3 провести корректировку на атмосферное загрязнение по четвертому способу Нордли и принять, что в анализе *J*-8 присутствуют только магматические вода и кислород, то для каждого зафиксированного отношения C/S можно определить содержание главных газов. Приняв общее давление 1 атм, можно рассчитать вариации относительных молекулярных содержаний газов в зависимости от температуры и величины отношения C/S. Например, на рис. 15.9 и 15.10 показаны вариации температур для величин C/S 0,5 и 1,0 соответственно. В результате такого рода манипуляций Нордли [593] пришел к выводу, что величина C/S, равная 0,5, вероятно, наиболее точно соответствует неизменному магматическому газу.

Для каждой фиксированной величины C/S были также определены зависимости состояния окисленности и летучести кислорода от температуры. Во всех случаях f_{O_2} при температурах ликвидуса 1100—1200 °C находилась в пределах от 10^{-9} до 10^{-8} атм. Эти величины весьма близки к прямо измеренным Сато и Райтом [694].

Нордли смог показать, что откорректированные анализы газов отражают термодинамическое равновесие лишь в той мере, в какой удалось зафиксировать в пробах («закалить») их состояние при магматических температурах.

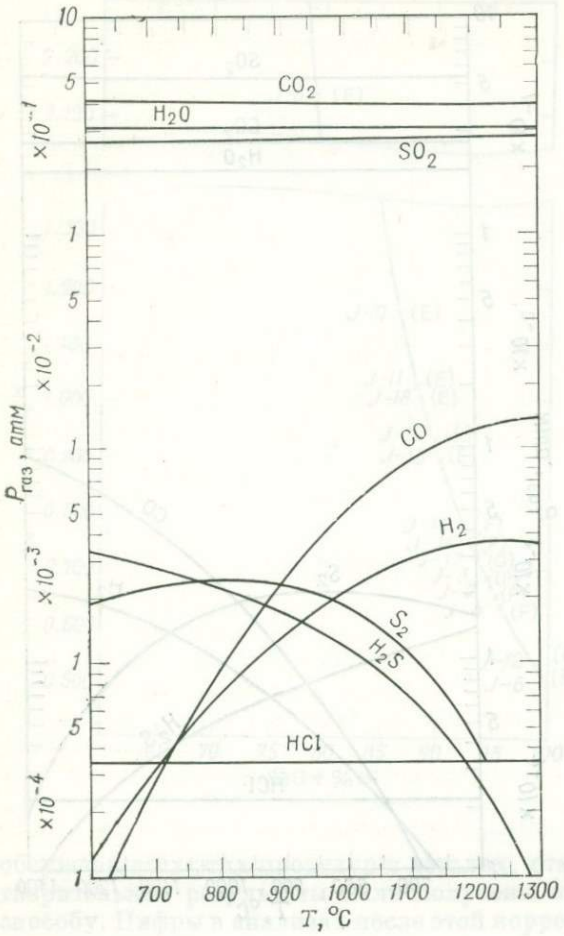


РИС. 15.10. Возможный равновесный состав магматического газа вулкана Килауэа, Гавайи, при общем давлении 1 атм и C/S = 1,0 [593].

Он нашел определенную корреляцию между видами газов и стадиями охлаждения проб, на которых происходит такая закалка. На рис. 15.11 приведена общая схема этих соотношений.

Остается неизвестным, в какой мере установленные составы гавайских газов соответствуют летучим базальтовых магм в целом и насколько они отличаются от летучих более кислых магм. Не ясно даже, насколько наименее загрязненный образец Л-8 с высокими содержаниями CO_2 и SO_2 соответствует летучим гавайских магм, поскольку некоторые составные части магматических газов, в частности тот же SO_2, утрачивались до выхода на поверхность. Возможно, что состав проанализированных проб практически отражает результат фильтрации наименее растворимых в магме газов в виде пузырьков, образовавшихся на глубине. Можно также предполагать, что это раннее обогащение отделявшихся газов CO_2 и SO_2 частично затем было скомпенсировано водой, конденсировавшейся непосредственно на выходе фумарол. Представляет интерес сравнение гавайских газов с фумарольными газами, пробы которых были отобраны на дацитовом куполе вулкана Усу в Японии. Состав этих газов, отображенный в табл. 15.4, отличается относительно повышенным содержанием CO и H_2. Например, в пробе № 1 при 760 °C обнаруживаются следующие соотношения:

$$\frac{H_2O}{H_2} = 158, \qquad \frac{CO_2}{CO} = 358.$$

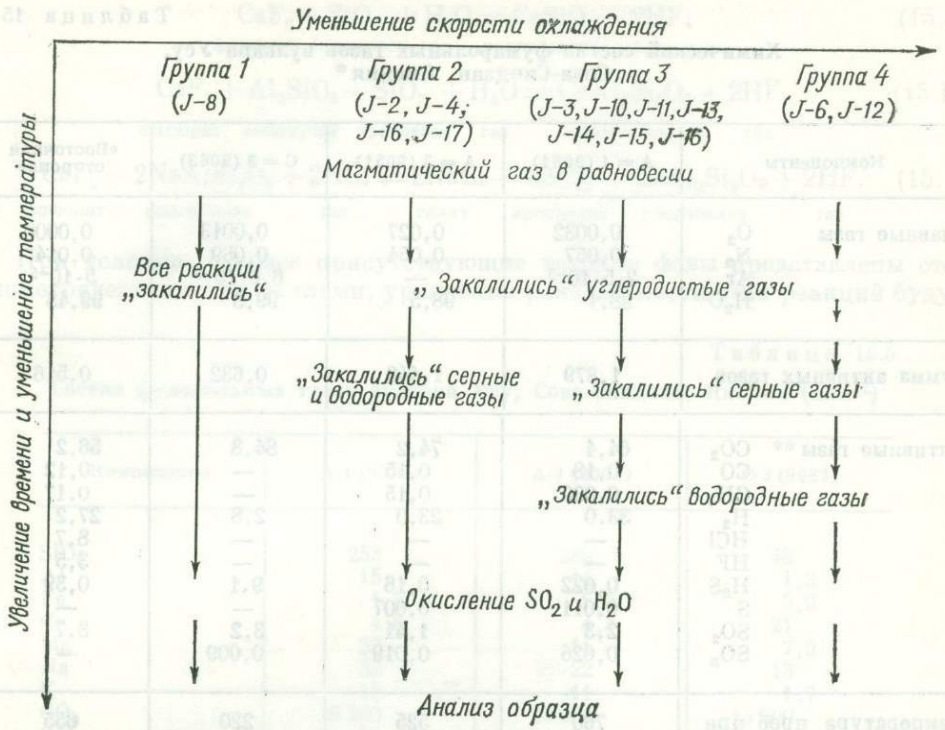


РИС. 15.11. Общая схема изменений в различных группах проб газа, отобранных в вулкане Килауэа, Гавайи [593].

На рис. 15.9 и 15.10 видно, что в откорректированных составах гавайских газов величины обоих этих отношений при тех же температурах в случае достижения равновесия должны лежать в пределах от 500 до 1000. Таким образом, если предположить равновесные условия для обоих случаев, газы вулкана Усу должны находиться в более восстановленном состоянии по сравнению с гавайскими. Проанализированные пробы газов вулкана Усу, видимо, менее загрязнены атмосферными примесями, а вода, присутствующая в них, имеет преимущественно магматическое происхождение. Однако и в этом случае часть воды, возможно, появилась в результате конденсации.

Анализы первых трех проб табл. 15.4 приведены в более развернутом виде в табл. 15.5. С целью упрощения эти анализы при обсуждении можно разбить на две группы компонентов. В первую группу входят «обычные летучие», в том числе CO_2, CO, SO_2 и H_2. Соотношения этих компонентов внутри газовой фазы и их участие в реакциях с такими кристаллическими фазами, как Fe_2SiO_4 и FeS, хорошо известны. Эти реакции, в частности, можно использовать для определения летучести кислорода равновесной магмы.

Вторая группа компонентов представлена тугоплавкими металлами и другими веществами, которые обычно присутствуют в газах лишь в незначительных количествах, но также находятся в определенных реакционных соотношениях либо с магматическими кристаллическими осадками, либо с вмещающими породами. Механизмы растворения и константы растворимости в расплаве очень плохо известны для компонентов обеих групп. Некоторые реакции, сопровождающиеся испарением тугоплавких металлов и окислов, уже рассматривались в предыдущих главах при обсуждении метасоматоза и магматического газового переноса. Эти же реакции играют важную роль и в концентрации тугоплавких веществ при отделении летучих.

Таблица 15.4

Химический состав фумарольных газов вулкана Усу, Сова-Синдзан, Япония*

Компоненты		A = 1 (9081)	A = 3 (9051)	C = 3 (9063)	«Восточная сторона»
Главные газы	O_2	0,0032	0,027	0,0013	0,0000
	N_2	0,057	0,054	0,089	0,014
	Ar	$2{,}5\cdot10^{-5}$	—	$6{,}6\cdot10^{-5}$	$5\cdot10^{-5}$
	H_2O	98,1	98,5	99,3	99,48
Сумма активных газов		1,879	1,442	0,632	0,516
Активные газы**	CO_2	64,4	74,2	84,8	56,2
	CO	0,18	0,15	—	0,12
	CH_4	0,090	0,15	—	0,17
	H_2	33,0	23,0	2,8	27,2
	HCl	—	—	—	8,7
	HF	—	—	—	3,5
	H_2S	0,022	0,16	9,1	0,39
	S	0,011	0,007	—	—
	SO_2	2,3	1,41	3,2	3,7
	SO_3	0,026	0,019	0,009	—
Температура проб при взятии, °C		760	525	220	655

* Пробы отбирались из фумарол экструзивного купола гиперстенового дацита. Данные Немото [577], заимствованные из работы Уайта и Уоринга [832].

** В процентах к суммарному количеству этих газов, принятому за 100%; величины для NH_3 для первых трех проб приведены в табл. 15.5.

Из тугоплавких веществ, приведенных в табл. 15.5, лишь SiO_2 и NaCl находятся в простых соотношениях с минеральными фазами. Эти соотношения подверглись экспериментальному исследованию, результаты которого отображены на рис. 15 12 и 15.13. При сопоставлении анализов высокотемпературных проб из табл. 15.5 и рис. 15.12 можно видеть, что содержание SiO_2 200—300 млн$^{-1}$ в фумарольных газах при условии их равновесия с кварцем отвечает давлению воды не более 500 бар. Аналогичным образом содержание NaCl 50 млн$^{-1}$ в этих газах в случае их насыщения NaCl означает давление воды менее 100 бар. Однако насыщение последним компонентом маловероятно, так что правильнее предполагать более высокое давление, соответствующее содержанию SiO_2.

Совершенно очевидно, что гораздо большее количество хлорида присутствует в газах вулкана Усу не в ассоциации с Na, K и т. д., а в сочетании с водородом в виде HCl. Содержание этого газа, а также HF можно оценить посредством рассмотрения некоторых интересных реакций этих кислых газов с силикатами и галогенидными солями [1], которые могут присутствовать во вмещающих породах или в самой магме.

К числу наиболее простейших из таких реакций относятся следующие:

$$\underset{\text{галит}}{2NaCl} + \underset{\text{андалузит}}{Al_2SiO_5} + \underset{\text{кремнезем}}{5SiO_2} + \underset{\text{газ}}{H_2O} \rightleftharpoons \underset{\text{плагиоклаз}}{2NaAlSi_3O_8} + \underset{\text{газ}}{2HCl}, \qquad (15.i)$$

[1] В определенной обстановке устойчивы фазы $CaCl_2$ и NaF, однако при одновременном присутствии Ca^{2+} и Na^{1+} стабилизируются NaCl и CaF_2, поскольку ΔG реакции $CaCl_2 + 2NaF \rightarrow 2NaCl + CaF_2$ имеет отрицательное значение.

$$\underset{\text{флюорит}}{CaF_2} + \underset{\text{кремнезем}}{SiO_2} + \underset{\text{газ}}{H_2O} \rightleftharpoons \underset{\text{волластонит}}{CaSiO_3} + \underset{\text{газ}}{2HF}, \qquad (15.j)$$

$$\underset{\text{флюорит}}{CaF_2} + \underset{\text{андалузит}}{Al_2SiO_5} + \underset{\text{кремнезем}}{SiO_2} + \underset{\text{газ}}{H_2O} \rightleftharpoons \underset{\text{плагиоклаз}}{CaAl_2Si_2O_8} + \underset{\text{газ}}{2HF}, \qquad (15.k)$$

$$\underset{\text{флюорит}}{CaF_2} + \underset{\text{плагиоклаз}}{2NaAlSi_3O_8} + \underset{\text{газ}}{2HCl} \rightleftharpoons \underset{\text{галит}}{2NaCl} + \underset{\text{кремнезем}}{4SiO_2} + \underset{\text{плагиоклаз}}{CaAl_2Si_2O_8} + \underset{\text{газ}}{2HF}. \qquad (15.l)$$

При условии, что все присутствующие твердые фазы представлены стехиометрическими кристаллами, уравнения равновесности этих реакций будут

Таблица 15.5

Состав фумарольных газов вулкана Усу, Сова-Синдзан, Япония (млн$^{-1}$)

Компоненты	А-1 (9081)	А-3 (9051)	С-3 (9063)
SiO_2	253	289	48
Al	15	14	1,3
Fe	1,3	1,2	5,9
Ca	4,6	4,3	21
Mg	32	14	7,9
Na	22	22	13
K	15	11	1,7
CO_2	29 200	25 800	13 000
CO	50	34	—
SO_2	1 490	716	716
SO_3	21	11	2,7
H_2S	8,0	42	1 080
S	3,7	1,8	—
Cl	728	420	433
F	238	169	35
Br	1,1	0,9	1,2
B	39	21	5,6
PO_4	2,8	3,0	0,8
NO_2	0,01	0,001	0,008
O_2	51	47	23
H_2	685	381	20
NH_3	1,3	0,8	17
N_2	567	676	1 250
^{40}Ar	0,6	—	1,5
CH_4	1,5	18	—
Ni *	$<$ 0,01	0,0007	0,0007
Cu *	0,03	0,03	0,004
Zn *	0,5	0,4	0,02
Ge *	$<$ 0,01	0,03	0,0007
As *	0,7	0,3	0,007
Mo *	сл.	сл.	сл.
Ag *	0,003	0,0007	$<$ 0,0001
Sn *	0,3	0,006	0,001
Sb *	$<$ 0,1	$<$ 0,01	$<$ 0,005
Pb *	0,03	0,03	0,005
Bi *	$<$ 0,05	$<$ 0,005	$<$ 0,002
Rn	(1,3)	(2,1)	(12,6)
Всего	33 432	28 698	16 685
Температура проб при взятии, °С	760	525	220

Данные Немото [577], заимствованные из работы Уайта и Уоринга [832].

* Полуколичественный анализ твердого вещества конденсата.

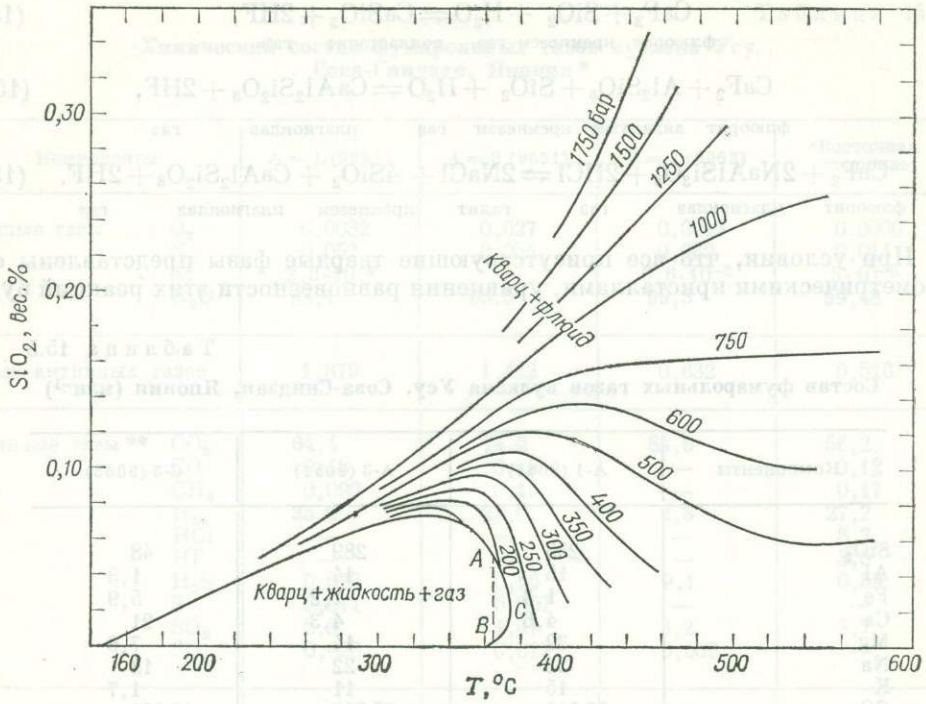


РИС. 15.12. Изобарические кривые растворимости кварца и H_2O [399].

иметь вид:

$$(f_{H_2O}K_{(l)})^{1/2} = f_{HCl}, \tag{15.5}$$

$$(f_{H_2O}K_{(j)})^{1/2} = f_{HF}, \tag{15.6}$$

$$(f_{H_2O}K_{(k)})^{1/2} = f_{HF}, \tag{15.7}$$

$$(K_{(l)})^{1/2} = \frac{f_{HF}}{f_{HCl}}. \tag{15.8}$$

Если кристаллические фазы имеют нестехиометрический состав или если некоторые реактанты или продукты реакции присутствуют лишь в виде компонентов, растворенных в магме или газовой фазе, то летучести кислых газов должны уменьшаться или возрастать по сравнению с вычисленными по приведенным уравнениям. Очевидно также, что такие реакции, как (15.1), нельзя считать независимыми, поскольку они представляют собой комбинации других реакций. Уравнения (15.5)—(15.7) можно записать следующим образом:

$$f_{H_2O}^{-1/2}K_{(l)}^{1/2} = \frac{f_{HCl}}{f_{H_2O}}, \tag{15.9}$$

$$f_{H_2O}^{-1/2}K_{(j)}^{1/2} = \frac{f_{HF}}{f_{H_2O}}, \tag{15.10}$$

$$f_{H_2O}^{-1/2}K_{(k)}^{1/2} = \frac{f_{HF}}{f_{H_2O}}. \tag{15.11}$$

Из этих уравнений можно видеть, что мольная доля кислых газов уменьшается по мере увеличения давления.

Приложимость этих реакций к фумарольным газам зависит от степени достигнутой равновесности и их соответствия реальным реакциям с породой или магмой. Наиболее правдоподобной представляется реакция (15.1), поскольку в кислых и средних породах в качестве обычных фаз присутствуют

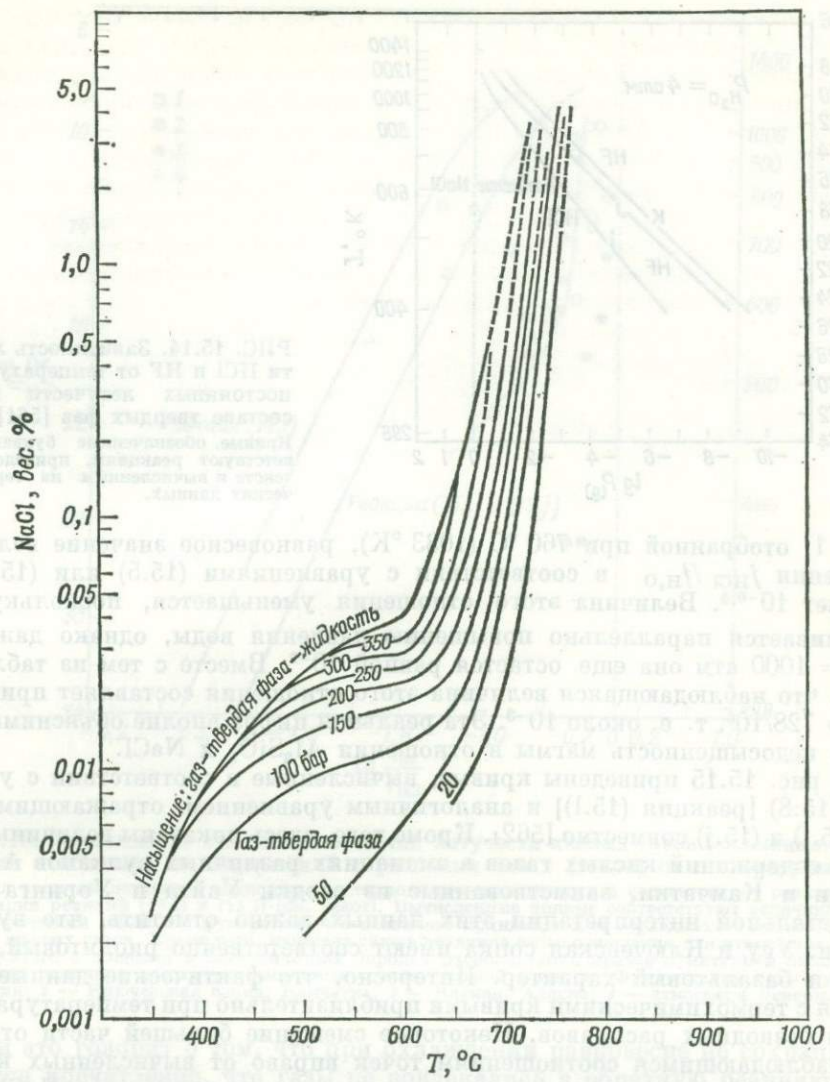


РИС. 15.13. Изобарические кривые растворимости кристаллического NaCl в H_2O [738].

плагиоклаз, свободный кремнезем и флюорит, тогда как во включениях, как правило, присутствуют рассолы, обогащенные NaCl. Однако NaCl ни в одном случае не был установлен в качестве первичной магматической кристаллической фазы, в связи с чем следует ожидать, что эта реакция должна несколько смещаться вправо по сравнению с соотношениями, определяемыми уравнением (15.8).

Еще большего отклонения от простых уравнений следует ожидать для реакций (15.i) и (15.k). Основанием для этого служит то обстоятельство, что ни Al_2SiO_5, ни NaCl не насыщают нормальных магм, в связи с чем летучесть кислого газа должна быть меньше, чем вытекающая из уравнений (15.5) и (15.7).

Отклонение от простых уравнений (15.5)—(15.11) можно проконтролировать существующими химическими анализами фумарольных газов. На рис. 15.14 приведены кривые, вычисленные по уравнениям (15.5), (15.6) и (15.7) для $f_{H_2O} = 1$ атм. Исходя из данных табл. 15.5 заметим, что для про-

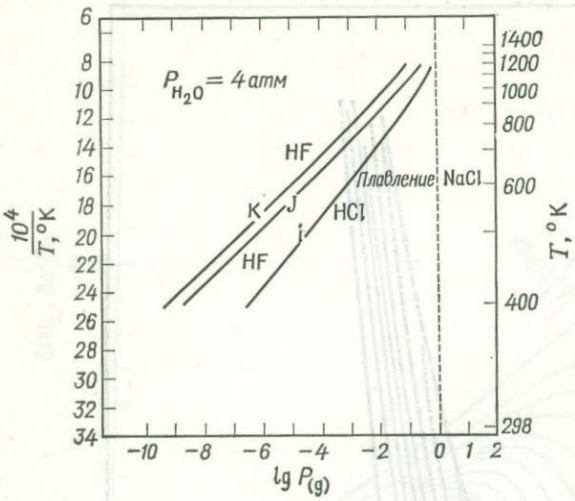


РИС. 15.14. Зависимость летучести HCl и HF от температуры при постоянных летучести воды и составе твердых фаз [561].

Кривые, обозначенные буквами, соответствуют реакциям, приведенным в тексте и вычисленным из термохимических данных.

бы № 1, отобранной при 760 °С (1033 °К), равновесное значение величины отношения f_{HCl}/f_{H_2O} в соответствии с уравнениями (15.5) или (15.9) составляет $10^{-0,5}$. Величина этого отношения уменьшается, поскольку $f_{H_2O}^{-1/2}$ увеличивается параллельно повышению давления воды, однако даже при f_{H_2O} = 1000 атм она еще остается равной 10^{-2}. Вместе с тем из табл. 15.5 видно, что наблюдающаяся величина этого отношения составляет приблизительно $728/10^6$, т. е. около 10^{-3}. Эта реальная цифра вполне объяснима, если учесть недосыщенность магмы в отношении Al_2SiO_5 и NaCl.

На рис. 15.15 приведены кривые, вычисленные в соответствии с уравнением (15.8) [реакция (15.l)] и аналогичным уравнением, отражающим реакции (15.i) и (15.j) совместно [562]. Кроме того, здесь показаны величины отношения содержаний кислых газов в эманациях различных вулканов Аляски, Японии и Камчатки, заимствованные из сводки Уайта и Уоринга [832]. Для детальной интерпретации этих данных важно отметить, что вулканы Катмаи, Усу и Ключевская сопка имеют соответственно риолитовый, дацитовый и базальтовый характер. Интересно, что фактические данные сближаются с термохимическими кривыми приблизительно при температурах ликвидуса безводных расплавов. Некоторое смещение большей части отвечающих наблюдающимся соотношениям точек вправо от вычисленных кривых можно объяснить, предположив недосыщенность в отношении NaCl. Возможно, конечно, также, что отношение активностей полевошпатовых молекул $a_{Ab}/a_{An}^{1/2}$, принятое в уравнении (15.8) равным единице, в действительности имеет другие величины. Можно, однако, показать, что в том случае, если плагиоклаз не отклоняется сильно от идеального раствора, этот эффект должен быть очень небольшим. Для того чтобы проиллюстрировать это, отметим, что $X_{Ab}/X_{An}^{1/2}$ должно быть равно единице, если $X_{An} = 0,38$, поскольку $0,38 = (0,62)^2$. Маловероятно, чтобы рассматриваемое отношение полевых шпатов в кислых или средних породах заметно отличалось от единицы, тогда как такие отклонения вполне реальны для полевых шпатов базальтоидов. Однако этот эффект должен в сильной мере элиминироваться тенденцией к недосыщенности кремнеземом.

Близкое расположение на рис. 15.15 теоретических кривых и фигуративных точек фактических соотношений свидетельствует о том, что при высоких температурах поведение кислых газов в вулканических эманациях приближается к равновесному. Вместе с тем почти столь же высокие величины отношения f_{HF}/f_{HCl} обнаруживаются и в низкотемпературных вулканических

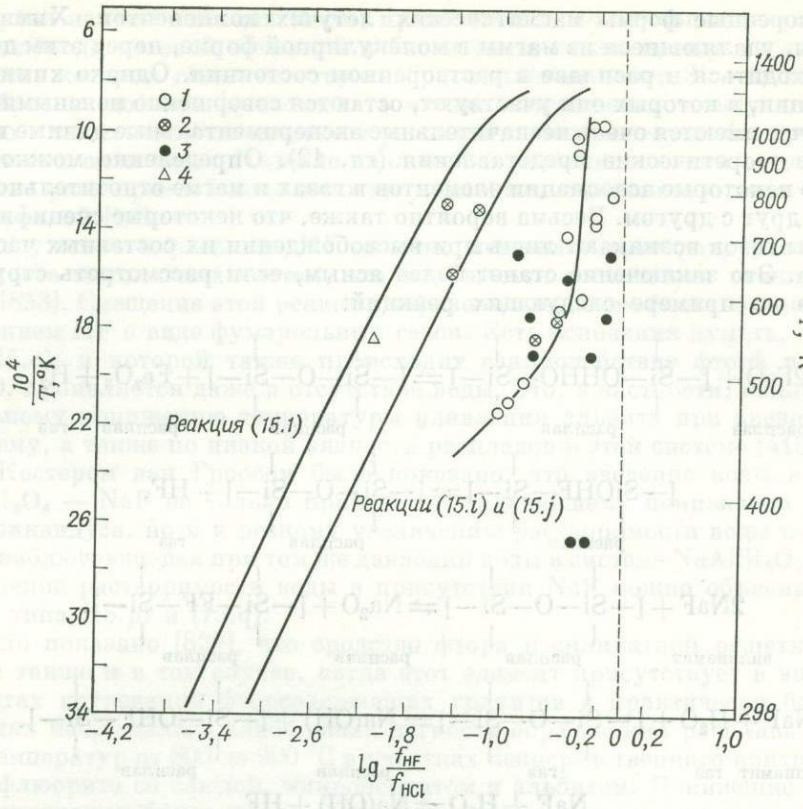


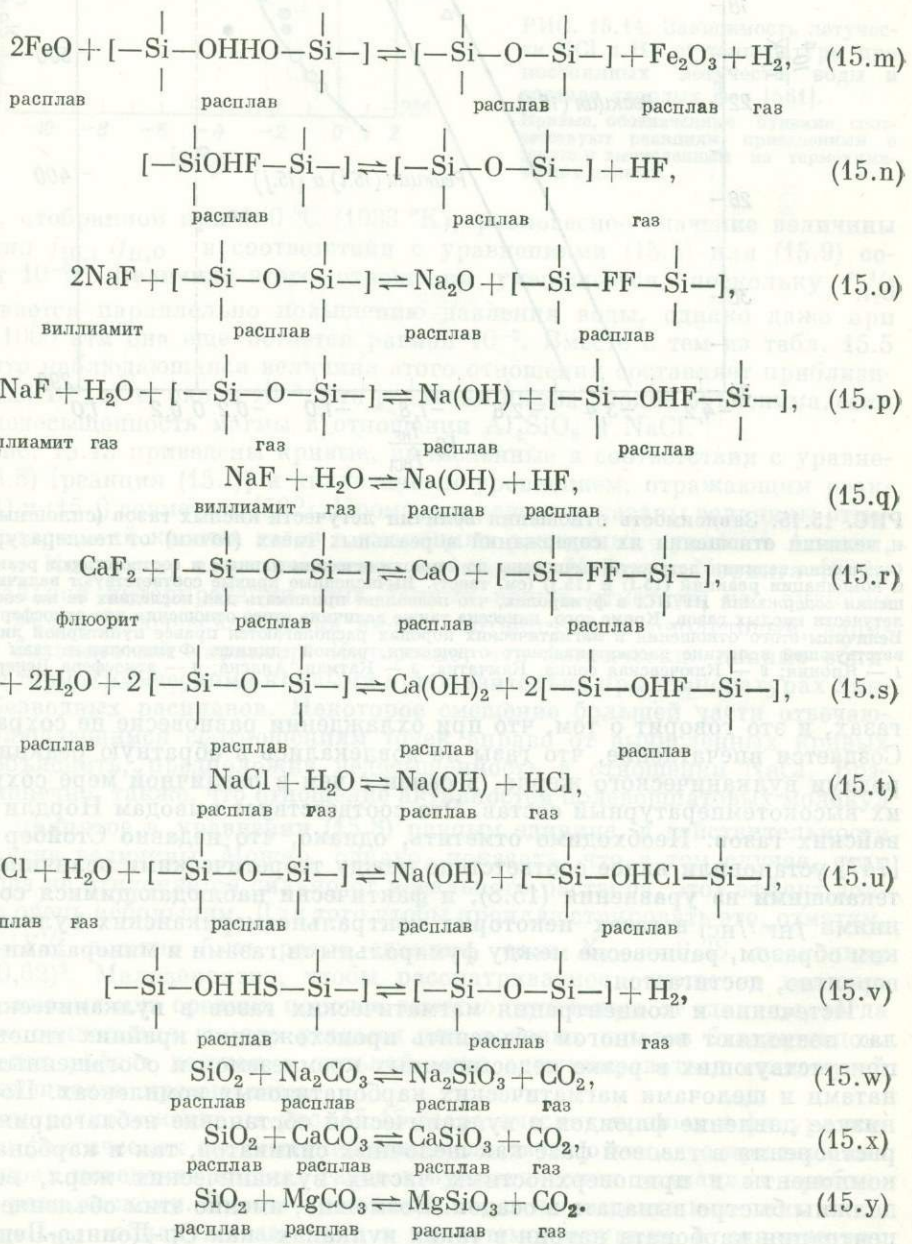
РИС. 15.15. Зависимость отношения величин летучести кислых газов (сплошные линии) и величин отношения их содержаний в реальных газах (точки) от температуры [561].

Отношения величин летучести вычислены по термохимическим данным и соответствуют реакции (15.1) и комбинации реакций (15.i) и (15.j) (см. текст). Вычисленные кривые соответствуют величинам отношения содержаний HF/HCl в фумаролах, что позволяет принимать для последних те же соотношения летучести кислых газов. Кроме того, нанесена также величина этого отношения для атмосферы Венеры. Величины этого отношения в магматических породах располагаются правее пунктирной линии, соответствующей величине рассматриваемого отношения, равной единице. Фумарольные газы вулканов: *1* — Япония; *2* — Ключевская сопка, Камчатка; *3* — Катмаи, Аляска; *4* — атмосфера Венеры.

газах, и это говорит о том, что при охлаждении равновесие не сохраняется. Создается впечатление, что газы не вовлекались в обратную реакцию с породами вулканического жерла, в связи с чем в различной мере сохранялся их высокотемпературный состав. Это соответствует выводам Нордли для гавайских газов. Необходимо отметить, однако, что недавно Стойбер и Роуз [747] установили явное соответствие между теоретическими величинами, вытекающими из уравнения (15.8), и фактически наблюдающимися соотношениями f_{HF}/f_{HCl} в газах некоторых центральноамериканских вулканов. Таким образом, равновесие между фумарольными газами и минералами иногда, вероятно, достигается.

Истечение и концентрация магматических газов в вулканических жерлах позволяют во многом объяснить происхождение крайних типов пород, присутствующих в резко недосыщенных кремнеземом и обогащенных карбонатами и щелочами магматических карбонатитовых комплексах. Поскольку низкое давление флюидов в вулканической обстановке неблагоприятно для растворения в газовой фазе как щелочных силикатов, так и карбонатов, эти компоненты в приповерхностных частях вулканических жерл, вероятно, должны быстро выпадать в осадок. Возможно, именно этим объясняется концентрация карбоната натрия в таких вулканах, как Ол-Доиньо-Ленгаи.

Растворенные формы магматических летучих компонентов. Химические элементы, удаляющиеся из магмы в молекулярной форме, перед этим должны были находиться в расплаве в растворенном состоянии. Однако химические комбинации, в которых они участвуют, остаются совершенно неясными. Пока на этот счет имеются очень незначительные экспериментальные данные и слабо развитые теоретические представления (гл. 12). Определенно можно полагать, что некоторые ассоциации элементов в газах и магме относительно слабо связаны друг с другом. Весьма вероятно также, что некоторые специфические молекулы газов возникают лишь при высвобождении их составных частей из расплава. Это заключение станет более ясным, если рассмотреть структуру расплава на примере следующих реакций:



Первая из этих реакций (15.m) предположена по аналогии со схемой потери водорода роговой обманкой и биотитом, а также исходя из данных по вязкости, которые свидетельствуют о расщеплении связи Si — O водой. Таким образом, должны существовать четкие соотношения между истечением летучих и состоянием окисленности расплава даже при отсутствии кристаллов железистых силикатов. Падение давления и связанное с этим выделение из расплава растворенной воды должны приводить к окислению хотя бы части растворенной FeO.

Присутствие в расплаве HF заметно понижает температуру ликвидуса и вязкость силикатных систем, что выражается в смещении реакции (15.n) влево [853]. Смещение этой реакции вправо скорее всего связано с первичным отделением HF в виде фумарольных газов. Есть основания думать, что реакция (15.o), в которой также происходит взаимодействие фтора и цепочек Si — O, проявляется даже в отсутствие воды. Это, в частности, видно по значительному понижению температуры плавления альбита при введении NaF в систему, а также по низкой вязкости расплавов в этой системе [415]. Кроме того, Костером ван Гроосом было показано, что введение воды в систему $NaAlSi_3O_8$ — NaF не только приводит к дальнейшему понижению температуры ликвидуса, но и к резкому увеличению растворимости воды по сравнению с наблюдающейся при том же давлении воды в системе $NaAlSi_3O_8$ — H_2O. Повышение растворимости воды в присутствии NaF можно объяснить реакциями типа (15.p) и (15.q).

Было показано [829], что сродство фтора к силикатной решетке проявляется также и в том случае, когда этот элемент присутствует в виде CaF_2. В опытах нагревания фторсодержащих гранитов в практически безводных условиях наблюдалась наибольшая легкость образования расплава в интервале температур от 800 до 900 °C в участках непосредственного контроля контакта флюорита со слюдой, микропертитом и альбитом. Понижение температуры плавления более чем на 100 °C по сравненению с нормальной точкой плавления безводного гранита в данном случае можно объяснить проявлением реакции типа (15.r). По аналогии с системой, в которой участвует NaF, в этом случае также можно ожидать проявления реакции с водой типа (15.s).

Костер ван Гроос [415] также нашел, что в системе $NaAlSi_3O_8$ — NaCl — H_2O хлористый натрий оказывает такой же эффект, как NaF, и увеличивает растворимость воды в силикатном расплаве, в связи с чем можно предполагать проявление реакции типа (15.t). Однако реакция типа (15.u), вероятно, не играет существенной роли, поскольку введение в систему NaCl оказывало лишь незначительный эффект на точку плавления альбита.

Реакцию (15.v) следует рассматривать как сугубо гипотетическую, однако она может играть некоторую роль как регулятор растворимости серы в маложелезистых магмах при относительно высоких давлениях. В присутствии железа сера, вероятно, преимущественно ассоциируется с этим элементом. Однако при высоком давлении серы и большом содержании железа проявляется разрыв смесимости и возникают ликвационные сульфидные расплавы.

Реакции (15.w)—(15.y), вероятно, должны играть важную роль в качестве благоприятствующих растворимости CO_2 в магмах. Эти реакции свидетельствуют, что между термической устойчивостью карбоната и активностью кремнезема в расплаве существует тесная зависимость. Карбонаты Na_2CO_3 и $CaCO_3$ с повышенной термической устойчивостью, по-видимому, могут существовать в более кремнеземистых расплавах по сравнению с $MgCO_3$. Возможно, что из обогащенных магнием базальтовых магм значительная часть CO_2 выделяется при относительно высоких давлениях, когда магма находится еще на большой глубине. С другой стороны, бедные кремнеземом щелочные базальты и недосыщенные кремнеземом щелочные породы удерживают этот

газ в растворенном состоянии до гораздо более высоких уровней. Эти процессы играют критическую роль в эволюции щелочных пород и карбонатитов [851, 417].

Воды горячих источников. Воды горячих источников легко подразделяются на два главнейших типа: 1) хлоридно-натровый, или щелочной, и 2) кислый сульфатный. Дополнительно различают кислые сульфатно-хлоридные, натрово-бикарбонатные и кальциево-бикарбонатные воды [831]. В термальных областях преобладают хлоридно-натровые воды, которые, видимо, тесно связаны с магматическим источником. Уайт [831] рассматривает их как смеси сильно соленых магматических эманаций, видоизмененных реакциями с боковыми породами и выделением наименее растворимых составных частей. В табл. 15.6 приведены химические анализы различных вод горячих источников.

Таблица 15.6

Химический состав типичных вод горячих источников, млн$^{-1}$

Компоненты	Хлоридно-натровые воды			Кислая сульфатная вода	Бикарбонатные воды	
					натровая	кальциевая
	1	2	3	4	5	6
SiO_2	293	233	256,0	230,0	364	56
Fe	—	—	0,05	0,25	2,9	—
Al	—	—	Н. о.	5,25	1,6	—
Ca	5,0	79	1,6	0,20	2,6	209
Mg	0,8	0,8	Н. о.	Н. о.	1,0	78
Sr	1	10	—	—	—	—
Na	653	1400	395,6	158,0	27	129
K	71	196	38,0	14,4	24	56
Li	7,6	9,2	—	—	0,1	1,4
NH_4	<1	<1	—	—	10	—
As	2,7	2,2	—	—	—	—
Sb	0,4	0,0	—	—	—	—
CO_3	0	0	—	—	—	—
HCO_3	305	52	—	—	Не обн.	526
SO_4	100	79	145,0	404,0	482	529
Cl	865	2430	512,0	166,0	6,0	169
F	1,8	1,5	—	—	—	—
Br	0,2	0,8	—	—	—	—
I	0,1	$<0,1$	—	—	—	—
B	49	88	—	—	1,5	4,4
H_2S	4,7	0,7	—	—	—	2,4
PO_4	—	—	0,55	0,57	—	—
Температура, °C	89,2	95,4	87	73	>100	70,5
pH	7,9	7,83	7,32*	2,45*	6,7	6,9

Прочерк указывает, что компонент не определялся, а н. о.— что компонент неопределим.

* pH измерен при указанной температуре.

1 — Стимбот-Спрингс, Невада; *2* — Морган-Спрингс, Калифорния; *3* и *4* — Йеллоустонский парк, Вайоминг; *5* — скважина 5, Уайракей, Новая Зеландия; *6* — Маммот, Йеллоустонский парк, Вайоминг.

Анализы *1*, *2*, *5*, *6* заимствованы из работы Уайта [837], анализы *3* и *4* — из работы Раймахашая [653].

В хлоридно-натровых водах присутствует весьма умеренное количество NaCl по сравнению с рассолами. Невелики в них также и концентрации Fe, Al, Ca, Mg и F. Однако, подобно другим термальным водам, они содержат довольно большие количества SiO_2. По данным Уайта и др. [830], растворенный в водах кремнезем присутствует в мономерной форме, вероятно, в виде $Si(OH)_4$. Наблюдающиеся концентрации кремнезема довольно тесно соответствуют предполагаемым величинам растворимости этого компонента в рав-

новесии с аморфным кремнеземом [426]. В отличие от хлоридных кислые сульфатные воды характеризуются значительно более высокими содержаниями Fe и Al. Как подчеркивали Эллис и Махон [172], химизм термальных вод тесно связан с минеральным составом пород, сквозь которые они мигрируют. В связи с этим можно ожидать, что концентрации элементов в таких водах должны определяться некоторыми равновесиями растворимости с участием этих минералов. Особенно интересны случаи равновесия с полевыми шпатами, которые иногда отлагаются из термальных вод. Термальные воды, несомненно, взаимодействуют и с первичными вулканическими полевыми шпатами. В результате воздействия термальных вод на первичные полевые шпаты, по наблюдениям в Йеллоустонском парке и в районе Уайракей, Новая Зеландия, образуется адуляр или другие обогащенные калием разновидности. По мнению Феннера, в этом случае калий частично заимствовался из магматических вод, а частично из вмещающих пород. Как уже отмечалось ранее, растворение K^{1+} при повышенных температурах и отложение его в низкотемпературных условиях убедительно подтверждаются экспериментами Орвилла [608]. В результате этого процесса из растворов могут отлагаться сильно обогащенные калием полевые шпаты, хотя в таких растворах сохраняется отношение K/Na, обычно свойственное водам горячих источников.

Ионообменные реакции полевых шпатов сопровождаются другими реакциями, в результате которых в конечном счете высвобождаются различные катионы. Например, полевой шпат может превращаться в слюдистые или глинистые минералы:

$$\underset{\text{полевой шпат}}{3NaAlSi_3O_8} + \underset{\text{раствор}}{2H_2O} \rightleftharpoons \underset{\text{слюда}}{NaAl_3Si_3O_{10}(OH)_2} + \underset{\text{раствор}}{6SiO_2} + \underset{\text{раствор}}{2Na(OH)}. \quad (15.z)$$

Реакции этого типа способствуют сохранению нейтрального или слабощелочного характера хлоридно-натровых вод, как было отмечено Деем и Алленом [151] в их классическом исследовании термального региона Лассен-Пик в Калифорнии.

В кислых сульфатных горячих источниках наблюдается совершенно иная ситуация по сравнению со щелочными источниками. В связи с кислым характером сульфатные воды должны образовываться не в результате реакций с силикатами. По мнению Уайта [831], кислый характер этих вод объясняется их возникновением в результате конденсации паров, выкипающих из хлоридно-натровых вод на глубине. Концентрация H_2S в таких парах должна быть больше, чем в исходных водах. Близ поверхности сероводород должен реагировать с кислородом с образованием серной кислоты. Другим продуктом окисления будет самородная сера, возникающая в результате реакции $H_2S + {}^1/_2O_2 \rightleftharpoons S + H_2O$. Конечно, сильнокислые сульфатные воды могут существовать лишь в том случае, если образование H_2SO_4 происходит по крайней мере с такой же скоростью, как и утрата или разложение этого соединения. Разложение H_2SO_4 осуществляется посредством реакций, в результате которых образуются специфические минералы, присутствующие в отложениях кислых термальных источников. По одной из таких реакций кристаллизуется алунит:

$$\underset{\text{полевой шпат}}{3KAlSi_3O_8} + \underset{\text{раствор}}{3H_2SO_4} \rightarrow \underset{\text{алунит}}{KAl_3(SO_4)_2(OH)_6} + \underset{\text{раствор}}{9SiO_2} + \underset{\text{раствор}}{K_2SO_4}. \quad (15.aa)$$

Другой важный продукт реакции этого типа — каолинит:

$$\underset{\text{полевой шпат}}{2KAlSi_3O_8} + \underset{\text{раствор}}{(H_2SO_4 + H_2O)} \rightarrow \underset{\text{каолинит}}{Al_2Si_2O_5(OH)_4} + \underset{\text{кремнезем}}{4SiO_2} + \underset{\text{раствор}}{K_2SO_4}. \quad (15.bb)$$

Две последние реакции рассматриваются как необратимые, поскольку изменяющийся полевой шпат образовался в иных условиях. Из всех приведенных выше реакций очевидно, что кремнезем представляет собой один из наи-

более важных продуктов деградации пород под воздействием вод горячих источников. Этот вывод резко отличается от представления о том, что кварц в таких измененных породах преимущественно имеет остаточный характер [653].

Высокое содержание алюминия в кислых сульфатных водах приписывают дальнейшему равновесному разложению в них каолинита и алунита:

$$\underset{\text{каолинит}}{Al_2Si_2O_5(OH)_4} + \underset{\text{раствор}}{6H^{1+}} \rightleftharpoons \underset{\text{раствор}}{2Al^{3+}} + \underset{\text{раствор}}{2Si(OH)_4} + \underset{\text{раствор}}{H_2O}, \qquad (15.cc)$$

$$\underset{\text{алунит}}{KAl_3(SO_4)_2(OH)_6} + \underset{\text{раствор}}{6H^{1+}} \rightleftharpoons \underset{\text{раствор}}{K^{1+}} + \underset{\text{раствор}}{3Al^{3+}} + \underset{\text{раствор}}{2SO_4^{2-}} + \underset{\text{раствор}}{6H_2O}. \qquad (15.dd)$$

Помимо растворения главных составных частей горных пород воды горячих источников также переносят различные малые элементы в определимых количествах (табл. 15.6). Среди них наиболее обычны растворенные металлы — As, Sb и Hg. Краускопф [425] показал, что при температурах, господствующих в горячих источниках, ртуть может транспортироваться растворами щелочно-сульфидного характера в виде летучего хлорида или в газообразном состоянии в виде паров металлической ртути. В термальном районе Стимбот-Спрингс, Невада, значительное количество ртути транспортируется парами, выделяющимися из горячих вод, при этом в кремнеземистых туфах и развитых поблизости галечниках отлагаются киноварь, стибнит, пирит и другие сульфиды. Кроме того, в некоторых кремнеземистых илах, отложившихся из этого источника, установлены повышенные содержания золота, сурьмы, серебра, ртути, меди и мышьяка [69]. В результате изучения таких отложений можно получить интересную информацию, которая позволит интерпретировать перенос и отложение металлов в более глубинных условиях.

Список литературы

1. *Adams L. H.* A note on the stability of jadeite. Am. J. Sci. 251, 299-308, 1953.
2. *Adler I., Tromka J., Gerard V., Lowman P., Schmadebeck R., Blodget H., Eller E., Yin L., Lamothe R., Osswald O., Gorenstein P., Bjorkholm P., Gursky H., Harris B.* Apollo 15 geochemical fluorescence experiment. Preliminary report. X-641-72-198. Goddard Space Flight Center, Greenbelt, Md., 1972.
3. *Akella J., Winkler H. G. F.* Orthorhombic amphibole in some metamorphic reactions. Contr. Mineral. Petrol. 12, 1-12, 1966.
4. *Albee A. L.* A petrogenetic grid for the Fe-Mg silicates of pelitic schists. Am. J. Sci. 263, 512-536, 1965a.
5. *Albee A. L.* Distribution of Fe, Mg, and Mn between garnet and biotite in natural mineral assemblages. J. Geol. 73, 155-164, 1965b.
6. *Albee A. L.* Phase equilibria in three assemblages of kyanite-zone pelitic schists, Lincoln mountain quadrangle, central Vermont. J. Petrol. 6, 246-301, 1965c.
7. *Олби А. Л., Е-ан Зен.* Зависимость фаций цеолитов от химических потенциалов CO_2 и H_2O. В кн.: Очерки физико-химической петрологии, Наука, 1969.
8. *Albee A. L.* Metamorphism of pelitic schists: Reaction relations of chloritoid and staurolite. Geol. Soc. Am. Bull. 83, 3249-3268, 1972.
9. *Alfvén H.* On the Origin of the Solar System. Oxford: Clarendon, 1954.
10. *Alfvén H.* On the mass distribution in the solar system. Astrophys. J. 136, 1005-1015, 1962.
11. *Alfvén H.* On the early history of the sun and the formation of the solar system. Astrophys. J. 137, 981-990, 1963.
12. *Allen J. G., Modreski P. J., Haygood C., Boettcher A. L.* The role of water in the mantle of the earth: The stability of amphiboles and micas. Proc. 24th Intern. Geol. Cong., Sec. 2, 231-240, 1972.
13. *Aller L. H.* The Abundance of Elements. New York: Interscience, 1961.
14. *Althaus E.* Der stabilitatsbereich des Pyrophyllits unter dem Einfluss von Sauren. I. Mitteilung, Experimentelle Untersuchungen. Contr. Mineral. Petrol. 13, 31-50, 1966.
15. *Althaus E.* The triple point andalusite-sillimanite-kyanite. Contr. Mineral. Petrol. 16, 29-44, 1967.
16. *Althaus E., Nitsch K. H., Winkler H. G. F.* An experimental re-examination of the stability limits of muscovite plus quartz. Neues. Jb. Mineral. 7, 325-336, 1970.
17. *Anders E.* Meteorite ages. Rev. Mod. Phys. 34, 287-325, 1962.
18. *Anders E.* Origin, age and composition of meteorites. Space Sci. Rev. 3, 583-714, 1964.
19. *Anderson D. L.* Composition and origin of the Moon. Earth Planet. Sci. Lett. 18, 301-316, 1973.
20. *Anderson G. M.* The calculated fugacity of water to 1000°C and 10,000 bars. Geochim. Cosmochim. Acta 28, 713-715, 1964.
21. *Annersten H.* A mineral chemical study of a metamorphosed iron formation in northern Sweden. Lithos I, 374-397, 1968.
22. Apollo 17 preliminary examination team. Apollo 17 Lunar Samples: Chemical and petrographic description. Science 182, 659-672, 1973.
23. *Atherton M. P.* The variation in garnet, biotite and chlorite composition in medium grade pelitic rocks from the Dalradian, Scotland, with particular reference to the zonation in garnet. Contr. Mineral. Petrol. 18, 347-371, 1968.
24. *Ave' Lallemont H. G., Carter N. L.* Syntectonic recrystallization of olivine and modes of flow in the upper mantle. Geol. Soc. Am. Bull. 81, 2203-2220, 1970.
25. *Baedecker P. A., Wasson J. T.* Elemental fractionations among enstatite chondrites. Geochim. Cosmochim. Acta 39, 735-765, 1975.
26. *Bailey A.* Comparison of low-temperature with high-temperature diffusion of sodium in albite. Geochim. Cosmochim. Acta 35, 1073-1081, 1971.
27. *Bailey D. K.* The stability of acmite in the presence of H_2O. Am. J. Sci. 267A, 1-16, 1969.

28. *Bailey E. H., Blake M. C., Jr.* Late Mesozoic sedimentation and deformation in western California. Geotektonika 3, 17-34; 4, 24-34, 1969.
29. *Baldwin R.* The Face of the Moon. Chicago: University of Chicago Press, 1949.
30. *Balk R.* Structural behavior of igneous rocks. Geol. Soc. Am. Mem. 5, 1-177, 1937.
31. *Barrow G.* On the geology of lower Dee-side and the southern Highland border. Geol. Assoc. Proc. 23, 268-284, 1912.
32. *Barth T. F. W.* Theoretical Petrology (2nd ed.). New York: Wiley, 1962.
33. *Barth T. F. W.* Feldspars. New York: Wiley-Interscience, 1969.
34. *Barton P. B., Jr., Toulmin P., III.* Phase relations involving sphalerite in the Fe-Zn-S system. Econ. Geol. 61, 815-849, 1966.
35. *Bateman P. C., Clark L. D., Huber N. K., Moore J. G., Reinhart C. D.* The Sierra Nevada batholith, a synthesis of recent work across the central part. U. S. Geol. Survey prof. paper 414-D, 1963.
36. *Becke F.* Uber Mineralbestand und Structur der Krystallinischen Schiefer. Ksehr. Akad. Wiss. Wien, 78, 1-53, 1913.
37. *Beloussov V. V.* Tectonophysical investigations. Bull. Geol. Soc. Am. 71, 1255, 1960.
38. *Benson W. N.* Cainozoic petrographic provinces of New Zealand and their residual magmas. Am. J. Sci. 239, 537-552, 1941.
39. *Berman R., Simon F.* On the graphite-diamond equilibrium. Z. Elektrochem. 59, 333, 1955.
40. *Berner R. A.* Principles of Chemical Sedimentology. New York: McGraw-Hill, 1971.
41. *Bernstein F.* Distribution of water and electrolyte between homoionic clays and saturating NaCl solutions. Proceedings of the Eighth National Conference on Clays and Clay Minerals. Oxford: Pergamon, pp. 122-149, 1960.
42. *Bhattacharji S.* Mechanics of flow differentiation in ultramafic and mafic sills. J. Geol. 75, 101-112, 1967.
43. *Bhattacharji S., Nehru C. E.* Igneous differentiation models for the origin of Mount Johnson, a zoned monteregion intrusion, Quebec, Canada. 24th Intern. Geol. Cong Sec. 14, 3-17, 1972.
44. *Bhattacharji S., Smith C. S.* Flowage differentiation. Science 145, 150-153, 1964.
45. *Birch F., Bancroft D.* The elasticity of glass at hith temperatures and the vitreous basaltic stratum. Am. J. Sci. 240, 457-490, 1942.
46. *Bird G. W., Fawcett J. J.* Stability relations of Mg-chlorite-muscovite and quartz between 5 and 10 kb. water pressure. J. Petrol. 14, 415-428, 1973.
47. *Blake M. C., Jr., Irwin W. P., Coleman R. G.* Blueschist facies metamorphism related to regional thrust faulting. Tectonophysics 8, 237-246, 1969.
48. *Blander M., Katz J. L.* Condensation of primordial dust. Geochim. Cosmochim. Acta 31, 1025-1034, 1967.
49. *Blander M., Fuchs L. H.* Calcium-aluminun rich inclusions in the Allende meteorite: evidence for a liquid origin. Geochim. Cosmochim. Acta 39, 1605-1619, 1975.
50. *Bloxam T. W.* Jadeite-rocks and blueschists in California. Geol. Soc. Am. Bull. 77, 781-786, 1966.
51. *Boettcher A. L.* The system $CaO—Al_2O_3—SiO_2—H_2O$ at high pressures and temperatures. J. Petrol. 11, 337-379, 1970.
52. *Boettcher A. L.* Volcanism and orogenic belts—The origin of andesites. Tectonophysics 17, 223-240, 1973.
53. *Boettcher A. L., Wyllie P. J.* Melting of granite with excess water to 30 kilobars pressure. J. Geol. 76, 235-244, 1968.
54. *Boettcher A. L., Wyllie P. J.* Phase relationships in the system $NaAlSiO_4—SiO_2—H_2O$ to 35 kilobars pressure. Am. J. Sci. 267, 875-909, 1969.
55. *Bolam T. R.* The Donnan Equilibria and Their Applications to Chemical, Physiological and Technical Processes. London: Bell, 1932.
56. *Bottinga Y. A., Weill D. F.* Densities of liquid silicate systems calculated from partial molar volumes of oxide components. Am. J. Sci. 269, 169-182, 1970.
57. *Bottinga Y. A., Weill D. F.* The viscosity of magmatic silicate liquids: A model for calculation. Am. J. Sci. 272, 438-475, 1972.
58. *Bowen N. L.* The melting phenomena of the plagioclase feldspars. Am. J. Sci. 35, 577-599, 1913.
59. *Bowen N. L.* Diffusion in silicate melts. J. Geol. 29, 295-317, 1921.
60. *Bowen N. L.* The Evolution of the Igneous Rocks. Princeton, N. J.: Princeton University Press, 1928.
61. *Bowen N. L. Schairer J. F.* The system $MgO—FeO—SiO_2$. Am. J. Sci. 29, 151-217, 1935.
62. *Bowen N. L., Tuttle O. F.* The system $MgO—SiO_2—H_2O$. Geol. Soc. Am. Bull. 60, 439-460, 1949.
63. *Boyd F. R.* Hydrothermal investigations of amphiboles. In: Researches in Geochemistry (*P. H. Abelson*, ed.). New York: Wiley, pp. 377-396, 1959.
64. *Boyd F. R.* Welded tuffs and flows. The rhyolite plateau of Yellowstone Park, Wyoming. Geol. Soc. Am. Bull. 72, 387-426, 1961.

65. *Boyd F. R.* Garnet peridotites and the system $CaSiO_3$—$MgSiO_3$—Al_2O_3. Mineral. Soc Am., Spec. Paper 3, 63-67, 1970.
66. *Boyd F. R.* A pyroxene geothermometer. Geochim. Cosmochim. Acta 37, 2533-2546, 1973.
67. *Boyd F. R., England J. L.* Pyrope. Carnegie Inst. Geophys. Lab. Yearbook, 1958-1959, 83-87, 1959.
68. *Bragg W. L., Williams E. J.* Effect of thermal agitation on atomic arrangement in alloys. Proc. Roy. Soc. (Lond.) 145A, 699-730, 1934.
69. *Brannock W. W., Fix P. F., Gianella V. P., White D. E.* Preliminary geochemical results at Steamboat Springs, Nevada. Trans. Am. Geophys. Union 29, 211-226, 1948.
70. *Braun G., Stout J. H.* Some chemographic relationships in *n*-component systems. Geochim. Cosmochim. Acta 39, 1259-1267, 1975.
71. *Brett R.* Cohenite in meteorites, a proposed origin. Science 153, 60-62, 1966.
72. *Brewer L.* The equilibrium distribution of elements in the earth's gravitational field. J. Geol. 59, 490-497, 1951.
73. *Bricker O. P., Nesbitt H. W., Gunter W. D.* The stability of talc. Am. Mineral. 58, 64-72, 1973.
74. *Brindley G. W., Hayami R.* Kinetics and mechanism of formation of forsterite (Mg_2SiO_4) by solid state reaction of MgO and SiO_2. Philosoph. Mag. 12, 505-514, 1965.
75. *Brothers R. N.* Glaucophane schists from the North Berkeley Hills, California. Am. J. Sci. 252, 614-626, 1954.
76. *Brown H.* An experimental method for the estimation of the age of the elements. Phys. Rev. 72, 348-349, 1947.
77. *Brown H., Patterson C.* The composition of meteoritic matter. 3. Phase equilibria, genetic relationships and planet structure. J. Geology 56, 85-111, 1948.
78. *Brown E. H.* The greenschist facies in part of eastern Otago, New Zealand, Contr. Mineral. Petrol. 14, 259-292, 1967.
79. *Brown E. H.* A petrogenetic grid for reactions producing biotite and other Al—Fe—Mg silicates in the greenschist facies. J. Petrol. 16, 258-271, 1975.
80. *Brown G. M., Emelus C. H., Holland J. G., Peckett A., Phyllips R.* Picrite basalts, ferrobasalts, feldspathic norites and rhyolites in a strongly fractionated lunar crust. Proceedings of the Second Lunar Science Conference. Boston: M. I. T. Press. Vol. 1, pp. 583-605, 1971.
81. *Bryhni I., Green D. H., Heier K. S., Fyfe W. S.* On the occurrence of eclogite in western Norway. Contr. Mineral. Petrol. 26, 12-19, 1970.
82. *Buchwald V. F.* The iron-nickel-phosphorus system and the structure of meteorites. Acta Polytech. Scand. Chem. Met. Ser. 51, 1—46, 1966.
83. *Buddington A. F.* Granite phocoliths and their contact zones in the northwest Adirondacks. N. Y. State Museum Bull. 281, 51-107, 1929.
84. *Buddington A. F.* Adirondack igneous rocks and their metamorphism. Geol. Soc. Am. Mem. 7, 1939.
85. *Buddington A. F., Lindsley D. H.* Iron-titanium oxide minerals and synthetic equivalents. J. Petrol. 5, 310-357, 1964.
86. *Buerger M. J., Washken E.* Metamorphism of minerals. Am. Mineral. 32, 296-308, 1947.
87. *Buerger M. J.*, The structural nature of the mineralizer action of fluorine and hydroxyl. Am. Mineral. 33, 744-747, 1948.
88. *Bunch T. E., Keil K., Olsen E. J.* Mineralogy and petrology of silicate inclusions in iron meteorites. Contr. Mineral. Petrol. 25, 297-340, 1970.
89. *Bunch T. E., Olsen E.* Restudy of pyroxene-pyroxene equilibration temperatures for ordinary chondritic meteorites. Contr. Mineral. Petrol. 43, 83-90, 1974.
90. *Bundy F. P.* Direct phase transformations in carbon. In: Reactivity of Solids (*J. W. Mitchell et al.*, ed.). New York: Wiley-Interscience, 1968.
91. *Burke J. E.* Metals Tech. T.P. 2472, 1948.
92. *Burnham C. W.* Hydrothermal fluids at the magmatic stage. In: Geochemistry of hydrothermal ore deposits (*H. L. Barnes*, ed.), New York: Holt, Rinehart and Winston, p. 34-76, 1967.
93. *Burnham C. W.* Water and magmas; a mixing model. Geochim. Cosmochim. Acta 39, 1077-1084, 1975.
94. *Burnham C. W., Davis N. F.* The role of H_2O in silicate melts. I. P-V-T relations in the system $NaAlSi_3O_8$—H_2O to 10 kilobars and 1000°C. Am. J. Sci. 270, 54-79, 1971.
95. *Burnham C. W., Davis N. F.* The role of H_2O in silicate melts: II. Thermodynamic and phase relations in the system $NaAlSi_3O_8$—H_2O to 10 kilobars and 700°C to 1100°C. Am. J. Sci. 274, 902-940, 1974.
96. *Burnham C. W., Holloway J. R., Davis N. F.* Thermodynamic properties of water to 1000°C and 10,000 bars. Geol. Soc. Am., Spec. Pap. 132, 1-96, 1969.
97. *Burnham C. W., Jahns R. H.* A method for determining the solubility of water in silicate melts. Am. J. Sci. V. 260, p. 721-745, 1962.
98. *Butler B. C. M.* Chemical study of minerals from the Moine schists of the Ardnamurchan area, Argyllshire, Scotland, J. Petrol. 8, 233-267, 1967.

99. *Butler P., Jr.* Mineral compositions and equilibria in the metamorphosed iron formation of the Gagnon Region, Quebec, Canada. J. Petrol. 10, 56-101, 1969.
100. *Cameron A. G. W.* A new table of abundances. In: Origin and Distribution of the Elements (*L. H. Ahrens*, ed.), New York: Pergamon, pp. 125-143, 1968.
101. *Cameron E. N.* Structure and rock sequences of the critical zone of the eastern Bushveld Complex. Mineral. Soc. Am. Spec. Paper 1, 93-107, 1963.
102. *Cameron K.L.* An experimental study of actinolite-cumming tonite phase relations with notes on the synthesis of Fe-rich anthophyllite. Am. Mineral 60, 375-390, 1975.
103. *Card K. D.* Metamorphism in the Agnew Lake Area, Sudbury District Ontario, Canada, Bull. Geol. Soc. Am. 75, 1011-1030, 1964.
104. *Carmichael I. S. E., Turner F. J., Verhoogen J.* Igneous Petrology, New York: McGraw-Hill, 1974.
105. *Carron J.-P.* Vue d ensemble sur la rhéologie des magmas silicates naturels. Soc. franc. Mineral. crystallographie. Bull. 92, 435-446, 1969.
106. *Carswell D. A.* Picrite Magma-residual dunite relationships in garnet peridotite at Kalskaret near Tafjord, South Norway. Contr. Mineral. Petrol. 19, 97-124, 1968.
107 *Chamberlin T. C.* The Two Solar Families. Chicago: University of Chicago Press, 1928.
108. *Chao E. C. T., Shoemaker E. M., Madsen B. M.* First natural occurrence of coesite. Science 132, 220-222, 1960.
109. *Charles R. W.* The phase equilibria of richterite and ferrorichterite. Am. Mineral. 60, 367-374, 1975.
110. *Chatterjee N. D.* Synthesis and upper stability of paragonite. Contr. Mineral. Petrol. 27, 244-257, 1970.
111. *Chatterjee N. D.* The upper stability limit of the assemblage paragonite + quartz and its natural occurrences. Contr. Mineral. Petrol. 34, 288-303, 1972.
112. *Chatterjee N. D., Froese E.* A thermodynamic study of the pseudobinary join muscovite-paragonite in the system $KAlSi_3O_8$—$NaAlSi_3O_8$—Al_2O_3—SiO_2—H_2O. Am. Mineral. 60, 985-993, 1975.
113. *Chayes F.* On estimating the magnitude of the hidden zone and compositions of the residual liquids in the Skaergaard layered series. J. Petrol. 11, 1—14, 1970.
114. *Chernosky J. V.*, The upper stability of clinochlore at low pressure and the free energy of formation of Mg-cordierite. Am. Mineral. 59, 496-507, 1974.
115. *Chinner G. A.* Pelitic gneisses with varying ferrous/ferric ratios from Glen Clova, Angus, Scotland. J. Petrol. 1, 178-217, 1960.
116. *Chinner G. A.* The distribution of temperature and pressure during Dalradian metamorphism. Geol. Soc. Lond. Quart. J. 486, 159-186, 1966.
117. *Chinner G. A.* Chloritoid, and the isochemical character of Barrow's zones. J. Petrol. 8, 268-282, 1967.
118. *Christiansen R. L., Lipman P. W.* Emplacement and thermal history of a rhyolite lava flow near Fortymile canyon. Southern Nevada. Geol. Soc. Am. Bull. 77, 671-684, 1966.
119. *Clark B. C., Toulmin P. III, Baird A. K., Keil K., Rose H. J., Jr.* Argon content of the Martian atmosphere at Viking I landing site: Analysis by X-ray fluorescence spectroscopy. Science 193, 804-805, 1976.
120. *Clark S. P., Jr.* A note on calcite-aragonite equilibrium. Am. Mineral. 42, 564-566, 1957.
121. *Clark S. P., Jr., Kullerud G.* Iron meteorites. Yearbook 58, The Carnegie Institution of Washington, Geophysical Laboratory, pp. 167-170, 1959.
122. *Clark S. P., Jr.* High pressure phase equilibria. In: Handbook of Physical Constants, Geol. Soc. Am., Mem. 97, 345-370, 1966.
123. *Clavan W., McNabb W. M., Watson E. H.* Some hypersthenes from southeastern Pennsylvania and Delaware. Am. Mineral. 39, 566-570, 1954.
124. *Clayton R. N., Epstein S.* The relationship between O^{18}/O^{16} ratios in coexisting quartz, carbonate, and iron oxides from various geologic deposits. J. Geol. 66, 352-373, 1958.
125. *Clements J. M.* The Vermilion iron-bearing district of Minnesota. U.S. Geol. Survey monog. V. XLV, 1903.
126. *Cloos E.* Der Sierra-Nevada-Pluton in Californien. Neues Jahrb. Mineral. Geol., Palaont., Beil. Bd., Abt. B, 76, 355-450, 1936.
127. *Cloos H.* Einfuhrung in die tektonische Behandlung magmatischer Erscheinungen (Granittektoni). Berlin: Gebruder Brobraeger, 1925.
128. *Cobel R. L.* A model for boundary diffusion controlled creep in polycrystalline materials. J. Appl. Phys. 34, 1679-1682, 163.
129. *Coleman R. G., Lee D. E.* Metamorphic aragonite in the glaucophane schists of Cazadero, California. Am. J. Sci. 260, 577-595, 1962.
130. *Coleman R. G., Lee D. E.* Glaucophne-bearing metamorphic rocktypes of the Cazadero area, California. J. Petrol. 4, 260-301, 1963.
131. *Coleman R. G., Beatty L. B., Branock W. W.* Eclogites and eclogites: Their differences and similarities. Bull. Geol. Soc. Am. 76, 483-508, 1965.
132 *Compton R. R.* Trondhjemite batholith near Bidwell Bar, California. Bull. Geol. Soc. Am. 66, 9-44, 1955.

133. *Connes P., Connes J., Benedict W. S., Kaplan L. D.* Traces of HCl and HF in the atmosphere of Venus. Astrophys. J **147**, 1230-1237, 1967.
134. *Coombs D. S., Ellis A. J., Fyfe W. S., Tayler A. M.* The zeolite facies, with comments on the interpolaion of hydrothermal synthesis. Geochim. Cosmochim. Acta **17**, 53-107, 1959.
135. *Coombs D. S., Wilkinson J F. G.* Lineages and fractionation trends in undersaturated volcanic rocks from the east Otago province (New Zealand) and related rocks. J. Petrol. **10**, 440-501, 1969.
136. *Coombs D. S., Horodyski R. J., Naylor R. S.* Occurrence of prehnite-pumpellyite facies metamorphism in northern Maine.Am. J. Sci. **268**, 142-156, 1970.
137. *Cook E. F.* Ignimbrites of the Great Basin, U.S.A. Bull. Volcanol. **25**, 89-96, 1963.
138. *Crawford W. A., Fyfe W. S.* Calcite-aragonite equilibrium at 100°C. Science **144**, 1569-1570, 1965.
139. *Cross W., Iddings J. P., Pirsson L. V., Washington H. S.* A quantitative chemicomineralogical classification and nomeclature of igneous rocks. J. Geol. **10** 555-690, 1902.
140. *Crutcher R. M.* Observation of molecules in interstellar dust clouds. Astrophys. J. **185**, 857-868, 1973.
141. *Currie K. L.* The reaction 3 cordierite = 2 garnet + 4 silimanite + 5 quartz as a geological thermometer in the Opinicon Lake Region, Ontario. Contr. Mineral. Petrol. **33**, 215-226, 1971.
142. *Czamanske G. K., Wones D. R.* Oxidation during magmatic differentiation, Finnmarka complex, Oslo area, Norway. II. The mafic silicates. J. Petrol. **14**, 349-380, 1973.
143. *Dallmeyer R. D., Dodd R. T.* Distribution and significance of cordierite in paragneisses of the Hudson Highlands, southeastern New York. Contr. Mineral. Petrol. **33** 289-308, 1971.
144. *Dallmeyer R. D.* Metamorphic history of the northeastern Reading Prog. New York and northern New Jersey. J. Petrol. **15**, 325-329, 1974.
145. *Daly R. A.* Bushveld igneous complex of the Transvaal. Geol. Soc. Am. Bull. **39**, 703 768, 1928.
146. *Daly R. A.* Igneous Rocks and the Depths of the Earth. New York: McGraw-Hill, 1933.
147. *Danielson A.* Das Calcit-Wollastonitgleichgewicht. Geochim. Cosmochim. Acta **1** 55-69, 1950.
148. *Darken L. S., Gurry R. W.* Physical Chemistry of Metals. New York: McGraw-Hill, 1953
149. *Dawson J. B.* The geology of Oldoinyo Lengai. Bull. Volcanol. **24**, 349-387, 1962a.
150. *Dawson J. B.* Sodium-carbonate lavas from Oldoinyo Lengai, Tanganyika. Nature, **195**, 1075-1076, 1962b.
151. *Day A. L., Allen E. T.* The volcanic activity and hot springs of Lassen Peak. Washington D. C.: Carnegie Institution, Publ. 360, 1925.
152. *Day H. W.* Geometrical analysis of the phase equilibria in ternary systems of six phases Am. J. Sci. **272**, 711-734, 1972.
153. *Day H. W.* The high temperature stability of muscovite plus quartz. Am. Mineral **58**, 255-262, 1973.
154. *De Waard D.* The occurrence of garnet in the granulite-facies terrain of the Adirondack highlands. J. Petrol. **8**, 210-232, 1967.
155. *Dienes G. J.* Kinetics of order-disorder transformations. Acta Met. **3**, 549-557, 1955.
156. *Dodd R. T.* Metamorphism of the ordinary chondrites. A review. Geochim. Cosmochim. Acta **33**, 161-203, 1969.
157. *Donnan F. G., Guggenheim E. A.* Die Genaue Thermodynamik der Membrangleichgewicht. Z. Physik. Chem. **162**(A), 346-360, 1932.
158. *Drake J. C.* The composition of almandine and coexisting minerals in the mica schists of the Errol Quadrangle, New Hampshire-Maine. Ph. D. Thesis, Harvard University, 1968.
159. *Drake M. J., Weill D. F.* The partition of Sr, Ba, Ca, Y, Eu^{2+}, Eu^{3+} and other REE between plagioclase feldspar and magmatic silicate liquid: An experimental study Geochim. Cosmochim. Acta **39**, 689-712, 1975.
160. *Drake M. J.* Plagioclase-melt equilibria. Geochim. Cosmochim. Acta **40**, 457-466, 1976.
161. *Dufay J.* Galactic Nebulae and Interstellar Matter. New York: Philosophical Library, 1957.
162. *DuFresne E. R., Anders E.* On the chemical evolution of the carbonaceaous chondrites. Geochim. Cosmochim. Acta **26**, 1085-1114, 1962.
163. *Dunning W. J.* Theory of crystal nucleations from vapor, liquid and solid systems. In: Chemistry of the Solid State (*W. E. Garner*, ed.). London: Butterworths, pp. 159-183, 1955.
164. *Edgar A. D.* Experimental studies. The Alkaline Rocks (*H. Sorensen*, ed.). New York: Wiley, pp. 355-389, 1974.
165. *Edmunds W. M., Atherton M. P.* Polymetamorphic evolution of garnet in the Fanad Aureole, Donegal, Eire. Lithos **4**, 147-161, 1971.
166. *Eggler D. H., Burnham C. W.* Crystallization and fractionation trends in the system

andesite-H_2O—CO_2—O_2 at pressures to 10 kb. Geol. Soc. Am. Bull. 84, 2517-2532, 1973.
167. *Eggler D. H.* Application of a portion of the system $CaAl_2Ai_2O_8$—$NaAlSi_3O_8$—SiO_2—MgO—Fe—O_2—H_2O—CO_2 to genesis of the calc-alkaline suite. Am. J. Sci. 274, 297-315, 1974.
168. *Eggleton R. A.* The crystal structure of stilpnomelane. Part II. The full cell. Mineral. Mag. 38, 693-711, 1972.
169. *Einstein A.* Eine neue Bestimmung der Moleculdimensionen. Ann. Phys. 19, 289-306, 1906.
170. *Einstein A.* Berichtigung zu meiner Arbeites Eine neue Bestimmung der Moleculdimensionen. Ann. Phys. 34, 591-592, 1911.
171. *Elliot D.* Diffusion flow laws in metamorphic rocks. Geol. Soc. Am. Bull. 84, 2645-2664, 1973.
172. *Ellis A. J. Mahon W. A. J.* Natural hydrothermal systems and experimental hot-water/rock interactions. Geochim. Cosmochim. Acta 28, 1323-1357, 1964.
173. *Engel A. E. J., Engel C. G.* Progressive metamorphism and granitization of the major paragneiss, northwest Adirondack Mountains, New York. I, II. Bull. Geol. Soc. Am. 69, 1369-414; 71, 1-58, 1958, 1960.
174. *Engel A. E. J., Engel C. E.* Progressive metamorphism of amphibolite, northwest Adirondack mountains, New York. Bull. Geol. Soc. Am., A-F (*Buddington vol.*), 37-82, 1962.
175. *Engel A. E. J., Engel C. G.* Metasomatic origin of large parts of the Adirondack phacoliths. Bull. Geol. Soc. Am. 74, 349-352, 1963.
176. *Engel A. E. J., Engel C. G.* Igneous rocks of the East Pacific Rise. Science 146, 477-485, 1964.
177. *Engel A. E. J., Engel C. G., Havens R. G.* Mineralogy of amphibolite interlayers in the gneiss complex, Northwest Adirondack Mountains, New York. J. Geol. 72, 131-156, 1964.
178. *Engel A. E. J., Itson S. P., Engel C. G., Stickney D. M., Gray E. J., Jr.* Crustal evolution and global tectonics, a petrogenetic view. Geol. Soc. Am. Bull. 85, 843-858, 1974.
179. *Ernst W. G.* Alkali Amphiboles. Carnegie Inst. of Washington, Yearbook 58, 1921-1926, 1959.
180. *Ernst W. G.* Diabase-granophyre relations in the Endion sill, Duluth, Minnesota. J. Petrol. 1, 286-303, 1960a.
181. *Ernst W. G.* The stability relations of magnesioriebeckite. Geochim. Cosmochim. Acta 19, 1-40, 1960b.
182. *Ernst W. G.* Stability relations of glaucophane. Am. J. Sci. 259, 735-765, 1961.
183. *Ernst W. G.* Synthesis, stability relations, and occurrence of riebeckite and riebeckite-arfvedsonite solid solutions. J. Geol. 70, 689-736, 1962.
184. *Ernst W. G.* Petrogenesis of glaucophane schists. J. Petrol. 4, 1-30, 1963a.
185. *Ernst W. G.* Polymorphism in alkali amphiboles. Am. Mineral. 48, 241-260, 1963b.
186. *Ernst W. G.* Significance of phengitic micas from low-grade schists. Am. Mineral. 48, 1357-1373, 1963c.
187. *Ernst W. G.* Petrochemical study of coexisting minerals from low-grade schists, Eastern Shikoku, Japan. Geochim. Cosmochim. Acta, 28, 1631-1668, 1964.
188. *Ernst W. G.* Synthesis and stability relations of ferrotremolite. Am. J. Sci. 264, 37-65, 1966.
189. *Ernst W. G.* Amphiboles, Crystal Chemistry, Phase Relations and Occurrence, New York: Springer-Verlag, 1968.
190. *Ernst W. G.* Occurrence and mineralogic evolution of blue schist belts with time. Am. J. Sci. 272, 657-668, 1972a.
191. *Ernst W. G.* Ca-amphibole parageneses in the Sharataki district, central Shikoku, Japan. Mem. Geol. Soc. Am. 135, 73-94, 1972b.
192. *Ernst W. G., Calvert S. E.* An experimental study of the recrystallization of porcelanite and its bearing on the origin of some bedded cherts. Am. J. Sci. 267-A, 114-133, 1969.
193. *Eskola P.* On the relations between the chemical and mineralogical composition in the metamorphic rocks of the Oriarvi region. Bull. Comm. geol. Finlande 44, 1915.
194. *Eskola P.* The mineral facies of rocks. Norsk Geol. Tidskr. 6, 143-194, 1920.
195. *Eskola P.* On the eclogites of Norway. Vidensk. Skrifter I. Mat.-naturv. Kl., Kristiania, 8, 1921.
196. *Eskola P.* Die metamorphen Gesteine. In: Die Enstehung der Gesteine (*T. F. W. Barth, C. W. Correns, P. Eskola*, eds.). Berlin: Springer, pp. 263-407, 1939.
197. *Essene E. J., Fyfe W. S., Turner F. J.* Petrogenesis of Franciscan glaucophane schists and associated metamorphic rocks, California. Contr. Mineral. Petrol. 11, 695-704, 1965.
198. *Essene E. J., Hensen B. J., Green D. H.* Experimental study of amphibolite and eclogite stability. Phys. Earth Planet Int. 3, 378-384, 1970.
199. *Eucken A.* Physikalisch-chemische Betractungen über früheste Entwicklungs geschichte der Erde. Nachr. Akad. Wiss. Gottingen. Math.-Phys. Kl. Heft, 1, 1-25, 1944.
200. *Eugster H. P.* Reduction and oxidation in metamorphism. In: Researches in Geochemistry (*P. H. Abelson*, ed.). New York: Wiley, pp. 397-426, 1959.

201. *Eugster H. P., Wones D. R.* Stability relations of the ferruginous biotite, annite. J. Petrol. 3, 82-125, 1962.
202. *Eugster H. P. Albee A L., Bence A. E., Thompson J. B., Jr., Waldbaum D. R.* The two-phase region and excess properties of paragonite-muscovite crystalline solutions. J. Petrol. **13**, 147-179, 1972.
203. *Evans B. W.* Application of a reaction-rate method to the breakdown equilibria of muscovite and muscovite plus quartz. Am. J. Sci. **263**, 647-667, 1965.
204. *Evans B. W., Guidotti C. V.* The sillimanite-potash feldspar isograd in estern Maine. U.S.A. Contr. Mineral. Petrol. **12**, 25-62, 1966.
205. *Evans B. W., Trommsdorff V.* Regional metamorphism of ultramafic rocks in the Central Alps. Parageneses in the system Cao-MgO—SiO_2—H_2O. Schweiz. Min. Pet. Mitt. **50**, 481-492, 1970.
206. *Evans B. W., Trommsdorff V.* Stability of enstatite + talc, and CO_2-metasomatism of metaperidotite, Val d efro, Lepontine Alps. Am. J. Sci. **272**, 274-296, 1974.
207. *Evernden J. F., Kistler R. W.* Chronology of the emplacement of Mesozoic batholithic complexes of California and western Nevada. U.S. Geol. Surv. Prof. Paper **623**, 1-42, 1970.
208. *Ewart A.* Petrology and petrogenesis of the quaternary pumic ash in the Taupo Area, New Zealand. J. Petrol. **4**, 392-431, 1963.
209. *Ewart A., Green D. C., Carmichael I. S. E., Brown F. H.* Voluminous low temperature rhyolitic magmas in New Zealand. Contr. Mineral. Petrol. **32**, 128-144, 1971.
210. *Fairbairn H. W.* Synthetic quartzite. Am. Mineral. **35**, 735-748, 1950.
211. *Farmer C. B., Davis D. W., LaPorte D. D.* Viking: Mars atmospheric water mapping experiment-Preliminary report of results. Science **193**, 776-780, 1976.
212. *Fawcett J. J., Yoder H. S., Jr.*, Phase relationships of chlorites in the system MgO—Al_2O_3—SiO_2—H_2O. Am. Mineral. **51**, 353-380, 1966.
213. *Feltham P.* Grain growth in metals. Acta Metall. **5**, 97-105, 1957.
214. *Fenner C. N.* The Katmai magmatic province. J. Geol. **34**, 673-772, 1926).
215. *Fenner C. N.* Incandescent tuff flows in southern Peru. Geol. Soc. Am. Bull. 59, 879-893, 1948.
216. *Ferguson I., Currie K. L.* Evidence of liquid immiscibility in alkaline ultrabasic dykes at Collander Bay, Ontario. J. Petrol. **12**, 566-574, 1971.
217. *Fireman E. L.* Distribution of helium-3 in the Carbo meteorite. Nature **181**, 1725, 1958.
218. *Fish R. A., Goles G. G., Anders E.* The record in the meteorites III. On the development of meteorites in asteroidal bodies. Astrophys. J. **132**, 243-258, 1960.
219. *Fisher J. R., Zen E-An.* Thermochemical calculations from hydrothermal phase equilibrium data and the free energy of H_2O Am. J. Sci. **270**, 297-314, 1971.
220. *Fisher G. W.* Nonequilibrium thermodynamics as a model for diffusion controlled metamorphic processes. Am. J. Sci. **273**, 897-924, 1974.
221. *Flory B.* Principles of Polymer Chemistry. Ithaca, N.Y.: Cornell University Press, 1953.
222. *Fodor R. V., Keil K., Jarosewich E., Huss G. I.* Mineralogy, petrology, and chemistry of the Burdett Kansas, Chondrite. Chemie der Erde **30**, 103-113, 1971.
223. *Folweiler R. C.* Creep behavior of pore-free polycrystalline aluminum oxide. J. Appl. Phys. **32**, 773-778, 1961.
224. *Forbes W. C.* Synthesis and stability relations of richterite $Na_2CaMg\ Si_8O_{22}(OH)_2$ or iron content of talc in the system $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$—$Fe_3Si_4O_{10}(OH)_2$. Am. Mineral. **56**, 997-1004, 1971.
225. *Forbes R. B., Swainbank R. C.* Garnet-clinopyroxenite from the Red Mountain Pluton, Alaska. Geol. Soc. Am. Bull. 85, 285-292, 1974.
226. *Frediksson K.* Chondrules and the meteorite parent bodies. Trans. N.Y. Acad. Sci. **25**, 756-769, 1963.
227. *Fredrikksson K., de Carli P.* Shockemplaced argon in a stony meteorite. J. Geophys. Res. **69**, 1403-1406, 1964.
228. *French B. M., Short N. M.* (eds.). Shock Metamorphism of Natural Materials. Baltimore: Mone Press, 1968.
229. *French B. M.* Stability relations of siderite ($FeCO_3$) in the system Fe—C—O. Am. J. Sci. **271**, 37-78, 1971.
230. *Friedman I., Long W., Smith R. L.* Viscosity and water content of rhyolite glass. J. Geophys. Res. **68**, 6523-6535, 1963.
231. *Froese E.* The oxidation of almandine and iron cordierite. Can. Mineral. **11**, 991-1002, 1973.
232. *Fudali R. F.* Experimental studies bearing on the origin of pseudoleucite and associated problems of alkalic rock systems. Geol. Soc. Am. Bull. **74**, 1101-1126, 1963.
233. *Fullman R. L.* The equilibrium from of crystalline bodies. Acta Metall. 5, 639-648, 1957.
234. *Fyfe W. S., burner F. J., Verhoogen J.* Metamorphic reactions and metamorphic facies. Geol. Soc. Am. Mem. **73**, 1-259, 1958.

235. *Fyfe W. S., Turner F. J.* Reappraisal of the concept of metamorphic facies. Contr. Mineral. Petrol. 12, 354-364, 1966.
236. *Gable D. J., Sims P. K.* Geology and regional metamorphism of some high grade cordierite gneisses, Front Range, Colorado. Geol. Soc. Am., Spec. Paper 128, 1-87, 1970.
237. *Galwey A. K., Jones K. A.* An attempt to determine the mechanism of a natural mineral-forming reaction from examination of the product. Chem. Soc. J. 1963 (Lond.), 5681-5686, 1963.
238. *Ganguly J.* Chloritoid stability and related parageneses: Theory, experiments, and applications. Am. J. Sci. 267, 910-944, 1969.
239. *Ganguly J.* Staurolite stability and related parageneses: Theory, experiments and applications. J. Petrol. 13, 335-365, 1972.
240. *Ganguly J.* Activity-composition relation of jadeite in omphacite pyroxene. Earth and Planet. Sci. Lett. 19, 145-153, 1973.
241. *Ganguly J.* Personal communication, 1974.
242. *Ganguly J., Kennedy G. C.* The energetics of natural garnet solid solution: I. Mixing of the aluminosilicate end-members. Contr. Mineral. Petrol. 48, 137-148, 1974.
243. *Ganguly J., Newton R. C.* Thermal stability of chloritoid at high pressure and relatively high oxygen fugacity. J. Petrol. 9, 444-466, 1968.
244. *Garner W. E.* (ed.). Chemistry of the Solid State. London: Butterworths, 1955.
245. *Garrels R. M.* Mineral Equilibria at Low Temperature and Pressure. New York: Harper and Row, 1960.
246. *Garrels R. M., Christ C. L.* Solutions, Minerals, and Equilibria. New York: Harper and Row, 1965.
247. *Garrels R. M., Howard P.* Reactions of feldspar and mica with water at low temperature and pressure. Proceedings of the Sixth National Conference on Clays and Clay Minerals. Oxford: Pergamon, pp. 68-88, 1959.
248. *Gehman H. M., Jr.* Notch Peak Intrusive, Millard County, Utah: Geology, petrogenesis and economic deposits. Utah Geol. and Mineral. Surv. Bull. 62, 1958.
249. *Gilbert M. C.* Synthesis and stability relationships of ferroparagasite. Am.J. Sci. 264, 698-742, 1966.
250. *Glasstone S., Laidler K. J., Eyring H.* The Theory of Rate Processes. McGraw-Hill, New York, 1941.
251. *Goldberg L., Muller E. A., Aller L. H.* The abundances of the elements in the solar atmosphere. Astrophys. J., Suppl. Ser. 5, 1-138, 1960.
252. *Goldsmith J. R.* Diffusion in plagioclase feldspars. J. Geol. 60, 288-291, 1952.
253. *Goldsmith J. R., Heard H. C.* Subsolidus phase relations in the system $CaCO_3$—$MgCO_3$. J. Geol. 69, 45-74, 1961.
254. *Goldsmith J. R., Newton R. C.* P-T-X-relations in the system $CaCO_3$—$MgCO_3$ at high temperatures and pressures. Am. J. Sci. 267-A, 160-190, 1969.
255. *Goldstein . I., Doan A. S. J.* The effect of phosphorous on the formation of the Widmanstätten pattern in iron meteorites. Geochim. Cosmochim. Acta 36, 51-69, 1972.
256. *Goldsteiv J. I., Ogilivie R. E.* A reevaluation of the Fe-rich portion of the Fe-Ni system. Trans. A.I.M.E. 233, 2083-2087, 1965.
257. *Goldstein J. I., Yakowitz H.* Metallic inclusions and metal particles in the Apollo 12 lunar soil. In: Proceedings of the Second Lunar Science Conference (*A. A. Levinson*, ed.). Houston: pp. 177-191. Pergamon Press, 1971.
258. *Goodspeed G. E.* Dilation and replacement dykes. J. Geol. 48, 15-195, 1940.
259. *Goranson R. W.* The solubility of water in granite magmas. Am. J. Sci. 22, 481-502, 1931.
260. *Goranson R. W.* Silicate-water systems. The solubility of water in albite-melt. Am. Geophys. Union Trans. 17, 257-259, 1936.
261. *Goransov R. W.* Silicate-water systems; phase equilibria in the $NaAlSi_3O_8$—H_2O and $KAlSi_3O_8$—H_2O systems at high temperatures and pressures. Am. J. Sci. 35-A, 71-91, 1938.
262. *Gordon T. M., Greenwood H. J.* The reaction dolomite + quartz + water = talc + + calcite + carbon dioxide. Am. J. Sci. 268, 225-242, 1970.
263. *Gordon T. M., Greenwood H. J.* The stability of grossularite in H_2O—CO_2 mixtures. Am. Mineral. 56, 1674-1688, 1971.
264. *Graf D. F., Goldsmith J. R.* Dolomite-magnesian calcite relations at elevated temperatures and CO_2 pressures. Geochim. Cosmochim. Acta 7, 109-128, 1955.
265. *Graf D. F., Goldsmith J. R.* The solid solubility of $MgCO_3$ in $CaCO_3$: A revision. Geochim. Cosmochim. Acta 13, 218-219, 1958.
266. *Grant J. A.* Phase equilibria in high grade metamorphism and partial melting of pelitic rocks. Am. J. Sci. 273, 289-317, 1973.
267. *Green D. H.* The origin of te «eclogites» from Salt Lake-Crater, Hawaii. Earth and Planet. Sci. Letts. 1, 414-420, 1966.
268. *Green D. H.* Experimental melting studies on a model upper mantle composition at high pressure under watersaturated an undersaturated conditions. Earth and Planet. Sci. Letts. 19, 37-53, 1973.

269. *Green D. H., Ringwood A. E.* An experimental investigation of the gabbro to eclogite transformation and its petrological applications. Geochim Cosmochim. Acta 31, 767-833, 1967.
270. *Green D. H., Ringwood A. E.* Mineralogy of peridotitic compositions under upper mantle conditions. Phys. Earth Planet Interiors 3, 359-371, 1970.
271. *Green D. H., Ringwood A. E.* A comparison of recent experimental data on the gabbro-garnet granulite-eclogite transition. J. Geol. 80, 277-288, 1972.
272. *Green J. C.* High-level metamorphism of pelitic rocks in northern New Hampshire. Am. Mineral. 48, 991-1023, 1963.
273. *Green T. H.* An experimental investigation of subsolidus assemblages formed at high pressure in high alumina basalt, kyanite eclogite and grospydite compositions. Contr. Mineral. Petrol. 16, 84-114, 1967.
274. *Green T. H.* High-pressure experimental studies on the origin of anorthosite. Can. J. Earth Sci. 6, 427-440, 1969.
275. *Green T. H.* Crystallization of calc-alkaline andesite under controlled high-pressure hydrous conditions. Contr. Mineral. Petrol. 34, 150-166, 1972.
276. *Green T. H., Ringwood A. E.* Origin of the calc-alkaline igneous rock suite. Earth and Planet. Sci. Letts. 1, 307-316, 1966.
277. *Green T. H., Ringwood A. E.* Crystallization of basalt and andesite under high pressure hydrous conditions. Earth and Planet. Sci. Letts. 3, 481-489, 1967.
278. *Green T. H., Ringwood A. E.* Genesis of the calc-alkaline igneous rock suite. Contr. Mineral. Petrol. 18, 105-162, 1968.
279. *Green T. H., Vernon R. H.* Cordierite breakdown under high-pressure, hydrous conditions. Contr. Mineral. Petrol. 46, 215-226, 1974.
280. *Greenwood H. J.* The synthesis and stability of anthophyllite. J. Petrol. 4, 317-351, 1963.
281. *Greenwood H. J.* The *N*-dimensional tie-line problem. Geochim. Cosmochim. Acta 31, 465-490, 1967a.
282. *Greenwood H. J.* Wollastonite: Stability in H_2O-CO_2 mixtures and occurrence in a contact-metamorphic aureole near Salmo, British Columbia, Canada. Am. Mineral. 52, 1669-1680, 1967b.
283. *Greenwood H. J.* The compressibility of gaseous mixtures of carbon dioxide and water between 0 and 500 bars pressure and 450°C and 800°C. Am. J. Sci. 267a, 191-208, 1969.
284. *Greenwood H. J.* Anthophyllite corrections and comments on its stability. Am. J. Sci. 271, 151-154, 1971.
285. *Greenwood H. J.* $Al^{IV}-Si^{IV}$ disorder in sillimanite and its effect on phase relations of the aluminum silicate minerals. Geol. Soc. Am. Mem. 132, 553-571, 1972.
286. *Greenwood H. J.* Thermodynamic properties of gaseous mixtures of H_2O-CO_2 between 450°C and 800°C and 0 to 500 bars. Am. J. Sci. 273, 561-571, 1973.
287. *Gregg S. J., Razouk R. I.* The kinetics of the thermal decomposition of magnesium hydroxide. J. Chem. Soc., Part V, 536-544, 1949.
288. *Gresens R. L.* Blueschist alteration during serpentinization. Contr. Mineral. Petrol. 24, 93-113, 1969.
289. *Gresens R. L.* Do mineral paragenesis reflect unusually high-pressure conditions of Franciscan metamorphism? Am. J. Sci. 271, 311-316, 1972.
290. *Griffen D. T., Ribbe P. H.* The crystal chemistry of staurolite. Am. J. Sci. 273A, 479-495, 1973.
291. *Griggs D. T., Paterson M. S., Heard H. C., Turner F. J.* Annealing recrystallization in calcite crystals and aggregates. In: Rock Deformation (*D. Griggs, J. Handin*, eds.). Geol. Soc. Am. Mem. 79, 21-38, 1960.
292. *Griggs D. T., Turner F. J., Heard H. C.* Deformation of rocks at 500°C to 800°C. In: Rock Deformation (*D. Griggs, J. Handin*, eds.) Geol. Soc. Am. Mem. 79, 39-104, 1958.
293. *Grim R. E.* Clay Mineralogy, New York: McGraw-Hill, 1953.
294. *Grossman L.* Condensation in the primitive solar nebula. Geochim. Cosmochim. Acta 36, 597-619, 1972.
295. *Grossman L., Olsen E.* Origin of high-temperature fraction of C_2 chondrites. Geochim. Cosmochim. Acta, 38, 173-187, 1974.
296. *Grout F. F.* The pegmatites of the Duluth gabbro. Econ. Geol. 13, 185-197, 1918.
297. *Guidotti C. V.* Prograde muscovite pseudomorphs after staurolite in the Rangeley-Oquossoc areas, Maine. Am. Mineral. 48, 772-791, 1968.
298. *Guidotti C. V.* A Comment on «Chemical study of minerals from the Moine schists of the Ardnamurchan area, Argyllshire, Scotland» by *B. C. M. Butler*, and its implications for the phengite problem. J. Petrol. 10, 164-170, 1969.
299. *Guidotti C. V.* The mineralogy and petrology of the transition from the lower to upper sillimanite zone in the Oquossoc area, Maine. J. Petrol. 11, 277-336, 1970.
300. *Guidotti C. V.* Transition from staurolite to sillimanite zone, Rangeley Quadrangle. Maine. Geol. Soc. Am. Bull. 85, 475-490, 1974.
301. *Guidotti C. V., Herd H. H., Tuttle C. L.* Composition and structural state of *K*-feldspars from *K*-feldspar + sillimanite grade rocks in northwestern Maine. Am. Mineral. 58, 705-716, 1973.

302. *Guitard G.* Associatons minérales subfacies et types de metamorphisms dans les mica-schist es et les gneiss pélitiques du Massif du Canigou. Bull. Geol. France 7, 356-382, 1965.
303. *Gunn B. M., Roobol M. J., Smith A. L.* Petrochemistry of the Pelean-type volcanoes of Martinique. Bull. Geol. Soc. Am. 85, 1023-1030, 1974.
304. *Gurney R. W.* Introduction to Statistical Mechanics. New York: McGraw-Hill, 1949.
305. *Hahn S. J., Ree T., Eyring H.* Mechanism for the plastic deformation of Yule marble. Bull. Geol. Soc. Am. 78, 773-782, 1967.
306. *Halfterdahl L. B.* Chloritoid: Its composition, X-ray and optical properties, stability and occurrence. J. Petrol. 2, 49-135, 1961.
307. *Hall A. L.* The Bushveld igneous complex of the central Transvaal. Geol. Surv. S. Africa Mem. 28, 1932.
308. *Hall R., Marcus J.* On the thermal decomposition of dolomite, IV. Thermogravimetric investigation of dolomite decomposition. J. Appl. Chem. 2, 298-301, 1952.
309. *Hamilton D. L., Burnham C. W., Osborn E. F.* The solubility of water and effects of oxygen fugacity and water content in crystallization in mafic magmas. J. Petrol. 5, 21-39, 1964.
310. *Hamilton W., Myers W. B.* The nature of batholiths. U.S. Geol. Surv. Prof. Paper 554-C, 1967.
311. *Hamilton W., Myers W. B.* Nature of the Boulder Batholith of Montana. Geol. Soc. Am. Bull. 85, 365-378, 1974a.
312. *Hamilton W., Myers W. B.* Reply. Geol. Soc. Am. Bull. 85, 1958-1960, 1974b.
313. *Hanel R., Conrath B., Hovis W., Kunde V., Lowman P., McGuire W., Pearl J., Pirraglia J., Prabhakara C., Schlachman B., Levin G., Straat P., Burke T.* Investigation of the Martian environment by infrared spectroscopy of Mariner 9. Icarus 17, 423-442, 1972.
314. *Hargraves R. B.* Petrology of the Allard Lake anorthosite suite, Quebec. Geol. Soc. Am., *Buddington vol.* 73, 163-189, 1962.
315. *Hariya Y., Kennedy G. C.* Equilibrium study of anorthite under high pressure and high temperature. Am. J. Sci. 266, 193-203, 1968.
316. *Harker A.* Metamorphism: A Study of the Transformations of Rock Masses. New York: Dutton, 1932.
317. *Harker R. I., Tuttle O. F.* Studies in the system CaO—MgO—CO_2. Part 2: Limits of solid solutions along the binary join, $CaCO_3$—$MgCO_3$, Am. J. Sci. 253, 274-282, 1955.
318. *Harker R. I., Tuttle O. F.* Experimental data on the P_{CO_2} curve for the reaction: calcite + quartz ⇌ wollastonite + carbon dioxide. Am. J. Sci. 254, 239-256, 1956.
319. *Haskell N. A.* The motion of viscous fluid under a surface load. Physics 6, 265-269, 1935.
320. *Hays J. F.* Lime-alumina-silicate. Carnegie Institution Washington Year Book 65, 234-239, 1967.
321. *Heard H. C.* Effect of large changes in strain rate in the experimental deformation of Yule marble. J. Geol. 71, 162-195, 1963.
322. *Heinrich E. W.* The Geology of Carbonatites. Chicago: Rand McNally, 1966.
323. *Helgesson H. C.* Thermodynamics of hydrothermal systems at elevated temperatures and pressures. Am. J. Sci. 267, 729-804, 1969.
324. *Helgesson H. C.* Kinetics of mass transfer among silicates and aqueous solutions. Geochim. Cosmochim. Acta 35, 421-469, 1971.
325. *Helgesson H. C.* Geol. Soc. Am. Meeting, 1975.
326. *Hellner E., Hinrichsen Th., Seifert F.* The study of mixed crystals of minerals in metamorphic rocks. In: Controls of Metamorphism (*W. S. Pitcher, G. W. Flinn*, eds.). New York: Wiley, 1965.
327. *Heming R. F., Carmichael I. S. E.* High temperature pumice flows from the Robaul caldera, Papua, New Guinea. Contr. Mineral. Petrol. 38, 1-20, 1973.
328. *Hemley J. J.* Stability relations of pyrophyllite, andalusite and quartz at elevated pressures and temperatures. (abs.). Am. Geophys. Union Trans. 48, 224, 1967.
329. *Hensen B. J.* Theoretical phase relations involving cordierite and garnet in the system MgO—FeO—Al_2O_3—SiO_2. Contr. Mineral. Petrol. 33, 191-214, 1971.
330. *Hensen B. J., Green D. H.* Experimental study of the stability of cordierite and garnet in pelitic compositions at high pressure and temperatures. Contr. Mineral. Petrol. 38, 151-166, 1973.
331. *Herd C. W., Barth C. A., Steward A. I.* Mariner ultraviolet spectrometer experiment; photometry and topography of Mars. Icarus 17, 443-456, 1972.
332. *Herring C.* Some theorems on the free energies of crystal surfaces. Phys. Res. 82, 87-93, 1951.
333. *Herzog G. F., Anders E., Alexander E. C., Jr., Davis P. K., Lewis R. S.* Iodine-129/Xenon-129 age of magnetite from the Orguiel meteorite. Science 180, 489-491, 1973.
334. *Hess H. H.* Stillwater Igneous Complex, Montana. Geol. Soc. Am. Mem. 80, 1960.
335. *Hess P. C.* The metamorphic paragenesis of cordierite in pelitic rocks. Contr. Mineral. Petrol. 24, 191-207, 1969.
336. *Hess P. C.* Polymer model of silicate melts. Geochim. Cosmochim. Acta 35, 289-306, 1971.

337. *Hewitt D. A., Wones D. R.* Experimental metamorphic petrology. EOS, Trans. Am. Geophys. Union 52, 73-82, 1971.
338. *Hietanen A.* Metamorphic and igneous rocks of the Merrimac area, Plumas National Forest, California. Bull. Geol. Soc. Am. 62, 565-608, 1951.
339. *Hietanen A.* Kyanite, andalusite and sillimanite in the schist in Boehls Butte quadrangle. Idaho. Am. Mineral. 41, 1-27, 1956.
340. *Hietanen A.* Kyanite-garnet gedritite near Orofino, Idaho. Am. Mineral. 44, 539-564, 1959.
341. *Hietanen A.* Metasomatic metamorphism in western Clearwater County, Idaho. U.S. Geol. Surv. Prof. Paper 344-A, 1962.
342. *Hietanen A.* Anorthosite and associated rocks in the Boehls Butte quadrangle and vicinity, Idaho. U.S. Geol. Surv., Prof. Paper 344-B, 1963a.
343. *Hietanen A.* Metasomatic metamorphism in western Clearwater County, Idaho. U.S. Geol. Surv. Prof. Paper 344-A, 1963b.
344. *Hietanen A.* Metamorphism of the Belt Series in the Elk-River-Clarkia area, Idaho. U.S. Geol. Surv., Prof. Paper 344-C, 1963c.
345. *Hietanen A.* Idaho batholith near Pierce and Bungalow Clearwater County, Idaho. U.S. Geol. Surv., Prof. Paper 344-D, 1963d.
346. *Hietanen A.* On facies series in various types of metamorphism. J. Geol. 75, 187-214, 1967.
347. *Hietanen A.* Distribution of Fe and Mg between garnet, staurolite, and biotite in aluminum-rich schist in various metamorphic zones noth of Idaho Batholith. Am. J. Sci. 267, 422-456, 1969.
348. *Hildebrand J. H.* Solubility XII. Regular solutions. J. Am. Chem. Soc. 51, 66, 1929.
349. *Hill R., Roedder P.* The crystallization of spinel from basaltic liquid as a fraction of oxygen fugacity. J. Geol. 82, 709-729, 1975.
350. *Hinrichsen Th. J.* Hydrothermal investigation and stability relations of orthorhombic amphiboles (abs.). Intern. Mineral. Soc. Meeting London, 1966
351. *Holdaway M. J.* Stability of epidote. Am. Geophys. Union Trans. 48, 225, 1967.
352. *Holdaway M. J.* Stability of andalusite and the aluminum silicate phase diagram. Am. J. Sci. 271, 97-131, 1971.
353. *Holdway M. J.* Thermal stability of Al-Fe epidote as a function of f_{O_2} and Fe content. Contr. Mineral. Petrol. 37, 307-340, 1972.
354. *Holgate N.* The role of liquid immiscibility in igneous petrogenesis. J. Geol. 62, 439-480, 1954.
355. *Hollister L. S.* Garnet zoning: An interpretation based on the Rayleigh fractionation model. Science 154, 1647-1651, 1966.
356. *Hollister L. S., Bence A. E.* Staurolite: Sectoral compositional variations. Science 158, 1053-1056, 1967.
357. *Hoschek G.* The stability of staurolite and chloritoid and their significance in metamorphism of pelitic rocks. Contr. Mineral. Petrol. 22, 208-232, 1969.
358. *Hounslow A. W., Moore J. M., Jr.* Chemical petrology of Grenville Schists near Fernleigh, Ontario. J. Petrol. 8, 1-28, 1967.
359. *Howard H. T., Tyler G. L., Fjeldbo G., Kliore A. J., Levi G. S., Bruno D. L., Dickinson R., Edelson R. E., Martin W. L., Postal R. B., Seidel B., Sesplaukis T. T., Shirley D. L., Stelzried C. T., Sweetham D. N., Zygielbaun A. I., Esposito P. B., Anderson J. D., Shapiro I. I., Reaserberg R. D.* Venus: Mass, Gravity field, atmosphere and ionosphere as measured by Mariner 10 Dual-frezuency radio system. Science 183, 1297-1301, 1974.
360. *Howie R. A.* The geochemistry of the charnockite series of Madras, India. Roy. Soc. Edinburgh Trans. 62, Pt. 3, No. 18, 725-768, 1955.
361. *Hoyle F.* Quart. J. Roy. Astron. Soc. 1, 28, 1960.
362. *Hsu L. C.* Selected phase relationships in the system Al—Mn—Fe—Si—O; a model for garnet equilibria. J. Petrol. 9, 40-83, 1968.
363. *Hsu L. C., Burnham C. W.* Phase relations in the system $Fe_3Al_2Si_3O_{12}$—$Mg_3Al_2Si_3O_{12}$—H_2O at 2.0 kilobars. Geol. Soc. Am. Bull. 80, 2393-2408, 1969.
364. *Huang W. L., Robertson J. K., Wyllie P. J.* Melting relations of muscovite to 30 kilobars in the system $KAlSi_3O_8$—Al_2O_3—H_2O. Am. J. Sci. 273, 415-427, 1973.
365. *Huckenholz H. G., Yoder H. S., Jr.* Andradite stability relations in the $CaSiO_3$—Fe_2O_3 join up to 30 Kb. Neues Jb. Mineral. Abh. 114, 246-280, 1971.
366. *Huebner J. S., Sato M.* The oxygen fugacity—temperature relationships of manganese oxide and nickel oxide buffers. Am. Mineral. 55, 934-952, 1970.
367. *Hurlbut C. S., Jr.* Dark inclusions in a tonalite of southern California. Am. Mineral. 20, 609-630, 1935.
368. *Hutton C. O.* The stilpnomelane group of minerals. Min. Mag. 25, 172-206, 1938.
369. *Hyndman D. W.* Petrology of Igneous and Metamorphic Rocks. New York: McGraw-Hill, 1972.
370. *Irving R. D., Van Hise C. R.* The Penokee ironbearing series of Michigan and Wisconsin. U.S. Geol. Surv. Monogr. V. XIX, 1892.

371. *Irvine T. N.* The ultramafic rocks of the Muskox intrusion, Northwest Territories, Canada. In: Ultramafic and Related Rocks (*P. J. Wyllie*, ed.). New York: Wiley, pp. 38-49, 1967.
372. *Isacks B., Oliver J., Sykes L. R.* Seismology and the new global tectonics. J. Geophys. Res. 73, 5855-5899, 1968.
373. *Ito K., Kennedy G. C.* An experimental study of the basalt-garnet granulite-eclogite transition. In: The Structure and Physical Properties of the Earth's Crust (*J. G. Heacock*, ed.). Am. Geophys. Union monogr. 14, 303-314, 1971.
374. *Ito K., Kennedy G. C.* The composition of liquids formed by partial melting of eclogites at high temperatures and pressures. J. Geol. 82, 383-392, 1974.
375. *Иванов И. П., Гусинин В. Ф.* Устойчивость парагонита в системе $SiO_2NaAlSi_3O_8$—Al_2O_3—H_2O. Геохимия, № 7, 1970.
376. *Jackson E. D.* Primary textures and mineral associations in the ultramafic zone of the Stillwater Complex Montana. U.S. Geol. Surv. Prof. Paper 358, 1961.
377. *Jacobs P. M., Tompkins F. C.* Classification and theory of solid reactions. In: Chemistry of the Solid State (*W. E. Garner*, ed.). London: Butterworths, pp. 184-212, 1955.
378. *James H. L.* Zones of regional metamorphism in the Precambrian of northern Michigan. Bull. Geol. Soc. Am. 66, 1455-1488, 1955.
379. *Jamieson J. C.* Phase equilibrium in the system calcite-aragonite. J. Chem. Phys. 21, 1385-1390, 1953.
380. *Jenks W. F., Goldich S. S.* Rhyolitic tuff flows in southern Peru, J. Geol. 64, 156-172, 1956.
381. *Johannes W.* Experimental investigation of the reaction forsterite + H_2O = serpentine + brucite. Contr. Mineral. Petrol. 19, 309-315, 1958a.
382. *Johannes W.* Experimentelle Sederitbildung aus Calcit + $FeCl_2$. Contr. Mineral. Petrol. 17, 155-164, 1968b.
383. *Johannes W.* An experimental investigation of the system MgO—SiO_2—H_2O—CO_2. Am. J. Sci. 267, 1083-1104, 1969.
384. *Johannsen A.* A. Descriptive Petrography of the Igneous Rocks, Vol. 1. Chicago: University of Chicago Press, 1939.
385. *Johnson A. M., Pollard D. D.* Mechanics of growth of some laccolithic intrusions in the Henry Mountains, Utah. I and II. Tectonophysics 18, 261-354, 1973.
386. *Johnson R. E.* Conflicts between Gibbsian thermodynamics and recent treatments of interfacial energies in solid-liquid-vapor systems. J. Phys. Chem. 63, 1655-1658, 1959.
387. *Jokipii J. R.* The distribution of gases in the postplanetary nebula. Icarus 3, 248-252, 1964.
388. *Jones K. A., Galwey A. K.* A study of possible factors concerning garnet formation in rocks from Ardara, Co. Donegal, Ireland. Geol. Mag. 101, 76-92, 1964.
389. *Jones W. R., Peoples J. W., Howland A. L.* Igneous and tectonic structures of the Stillwater Complex, Montana. U.S. Geol. Surv. Bull. 1071-H, 281-340, 1960.
390. *Kani K.* The measurement of the viscosity of basalt glass at high temperature II. Imperial Acad. Tokyo Proc. 10, 82, 1934.
391. *Kamb W. B.* Theory of preferred crystal orientation, J. Geol. 67, 153-170, 1959.
392. *Kaufman L. Cohen M.* Trans. A.I.M.E. 207, 1393, 1956.
393. *Keesman I., Matthes S., Schreyer W., Seifert F.* Stability of almandine in the system FeO—(Fe_2O_3)—Al_2O_3—SiO_2—H_2O) at elevated pressures. Contr. Mineral. Petrol. 31, 132-144, 1971.
394. *Keil K.* Meteorite composition. In: Handbook of Geochemistry, Vol. 1 (*K. H. Wedepohl*, ed.). Berlin: Springer-Verlag, 1969.
395. *Keil K., Andersen C. A.* Electronmicroprobe study of the Jajh deh Kot Lalu enstatite chondrite. Geochim. Cosmochim. Acta 24, 621-632, 1965.
396. *Keil K., Fredriksson K.* The Fe, Mg, and Ca distribution in coexisting olivines and rhombic pyroxenes in chondrites. J. Geophys. Res. 69, 3487-3515, 1964.
397. *Kelly K. K.* Contributions to the data on theoretical metallurgy XIII. High temperature heat-content, heat-capacity, and entropy data for the elements and inorganic compounds. U.S. Bureau Mines Bull. 584, 1960.
398. *Kennedy W. Q.* Trends of differentiation in basaltic magmas. Am. J. Sci. 25, 239-256, 1933.
399. *Kennedy G. C.* A portion of the system silica-water. Econ. Geol. 45, 629-653, 1950.
400. *Kennedy G. C.* Some aspects of the role of water in rock melts. Geol. Soc. Am., Special Paper 67, 489-503, 1955.
401. *Kerrick D. M.* Experiments on the upper stability limit of pyrophyllite at 1.8 kilobars and 3.9 kilobars water pressure. Am. J. Sci. 266, 204-214, 1968.
402. *Kerrick D. M.* Contact metamorphism in some areas of the Sierra Nevada, California. Geol. Soc. Am. Bull. 81, 2913-2938, 1970.
403. *Kerrick D. M.* Experimental determination of muscovite + quartz stability with $P_{H_2O} < P_{total}$. Am. J. Sci. 272, 946-958, 1972.
404. *Kerrick D. M.* Review of metamorphic mixed volatile (H_2O—CO_2) equilibria. Am. Mineral. 59, 729-762, 1974.

405. *Khitarov N. I., Lebedev E. B., Kadik A. A.* Solubility of water in granitic melt at pressures to 7000 atmospheres. Geochemistry 10, 992-994, 1963.
406. *Kingsley L.* Cauldron-subsidence of the Ossipee Mountains. Am. J. Sci. 22, 139-168, 1931.
407. *Kistler R. W.* Phanerozoic batholiths in western North America. An. Rev. Earth and Planet. Sci. 2, 403-418, 1974.
408. *Klein C.* Mineralogy and petrology of the metamorphosed Wabush iron formation, southwestern Labrador. J. Petrol. 7, 246-305, 1966.
409. *Klepper M. R., Robinson G. D., Smedes H. W.* Nature of the Boulder Batholith of Montana: Discussion. Geol. Soc. Am. Bull. 85,1953-1958, 1974.
410. *Klotz I. M.* Chemical Thermodynamics. New York: Prentice-Hall, 1950.
411. *Koenig L. R., Murray F. W., Michaux C. M., Hyatt H. A.* Handbook of the Physical Properties of the Planet Venus. Washington, D.C.: Office of Technology Utilization, National Aeronautics and Space Administration, 1967.
412. *Komar P. D.* Mechanical interactions of phenocrysts and flow differentiation of igneous dikes and sills. Geol. Soc. Am. Bull. 83, 973-988, 1972a.
413. *Komar P. D.* Flow differentiation in igneous dikes and sills. Profiles of velocity and phenocryst concentration. Geol. Soc. Am. Bull. 83, 3443-3448, 1972b.
414. *Коржинский Д. С.* Физико-химические основы анализа парагенезиса минералов. М., Изд-во АН СССР, 1957.
415. *Koster van Groos A. F.* The effect of NaF, NaCl and Na_2CO_3 on the phase relationships in selected joins of the system Na_2O—CaO—Al_2O_3—SiO_2—H_2O at elevated temperatures and pressures. Ph. D. Thesis, University of Leiden, Netherlands, 1966.
416. *Koster van Groos A. F.* Meting relationships in the system $NaAlSi_3O_8$—$NaCl$—H_2O at 1 kilobar pressure. J. Geol. 77, 581-605, 1969.
417. *Koster van Groos A. F.* The effect of high CO_2 pressures on alkali rocks and its bearing on the formation of alkalic ultrabasic rocks and the associated carbonatites. Am. J. Sci. 275, 163-185, 1975.
418. *Koster van Groos A. F., Wyllie P. J.* Liquid immiscibility in the system Na_2O—Al_2O_3—SiO_2—CO_2 at pressures to 1 kilobar. Am. J. Sci. 264, 234-255, 1966.
419. *Koster van Groos A. F., Wyllie P. J.* Melting relationships in the system $NaAlSi_3O_8$—NaF—H_2O to 4 kilobars pressure. J. Geol. 76, 50-70, 1968a.
420. *Koster van Groos A. F., Wyllie P. J.* Liquid immiscibility in the join $NaAlSi_3O_8$—Na_2CO_3—H_2O and its bearing on the genesis of carbonatites. Am. J. Sci. 266, 932-967, 1968b.
421. *Koster van Groos A. F., Wyllie P. J.* Liquid immiscibility in the join $NaAlSi_3O_8$—$CaAlSi_2O_8$—$NaCO_3$—H_2O. Am. J. Sci. 273, 465-487, 1973.
422. *Kracek F. C.* Binary systems Li_{20}—SiO_2. J. Phys. Chem. 34, 2641-2650, 1930.
423. *Kranck S. H.* A study of phase equilibria in a metamorphic iron formation. J. Petrol. 2, 137-184, 1961.
424. *Krauskopf K. B.* Mechanism of eruption at Pericutin Volcano, Mexico. Bull. Geol. Soc. Am. 59, 711-731, 1948.
425. *Krauskopf K. B.* Physical chemistry of quicksilver transportation in vein fluids. Econ. Geol. 46, 498-523, 1951.
426. *Krauskopf K. B.* Dissolution and precipitation of silica at low temperatures. Geochim. Cosmochim. Acta 10, 1-26, 1956.
427. *Krauskopf K. B.* The use of equilibrium calculations in finding the composition of a magmatic gas phase. In: Researches in Geochemistry (*P. H. Abelson*, ed.), p. 260-278, 1959.
428. *Kretz R.* Chemical study of garnet, biotite and hornblende from gneisses of southwestern Quebec, with emphasis on distribution of elements in coexisting minerals. J. Geol. 67, 371-402, 1959.
429. *Kretz R.* Preliminary examination of quartz-plagioclase layers and veins in amphibolite facies gneisses, southwestern Quebec. Geol. Assoc. Can. Proc. 13, 25-43, 1961.
430. *Kretz R.* Distribution of magnesium and iron between orthopyroxene and calcic pyroxene in natural mineral assemblages. J. Geol. 71, 773-785, 1963.
431. *Kretz R.* Analysis of equilibrium in garnet-biotite-sillimanite gneisses from Quebec. J. Petrol. 5, 1-20, 1964.
432. *Kretz R.* Interpretation of the shape of mineral grains in metamorphic rocks. J. Petrol. 7, 68-94, 1966a.
433. *Kretz R.* Grain-size distribution for certain metamorphic minerals in relation to nucleation and growth. J. Geol. 74, 147-173, 1966b.
434. *Kretz R.* Study of pegmatite bodies and enclosing rocks, Yellowknife-Beaulieu Region, District of MacKenzie. Geol. Surv. Can. Bull. 159, 1968.
435. *Kretz R.* Variation in the composition of muscovite and albite in a pegmatite dike near Yellowknife. Can. J. Earth Sci. 7, 1219-1235, 1970.
436. *Kretz R.* Kinetics of the crystallization of garnet at two localities near Yellowknife. Can. Mineral. 12, 1-20, 1973.
437. *Kridelbaugh S. J.* The kinetics of the reaction: calcite + quartz = wollastonite + + carbon-dioxide at elevated temperatures and pressures. Am. J. Sci. 273, 757-777, 1973.

438. *Kudo A. M., Weill D. F.* An igneous plagioclase thermometer. Contr. Mineral. Petrol. **25**, 52-65, 1970.
439. *Kuiper G. P.* (ed.). Atmospheres of the Earth and Planets. Chicago: University of Chicago Press, 1952.
440. *Kuno H.* Petrology of Hakone volcano and the adjacent areas, Japan. Bull. Geol. Soc. Am. **61**, 957-1020, 1950.
441. *Курепин В. А.* Об условиях устойчивости пироксенов ряда $MgSiO_3$—$FeSiO_3$. Геохимия, № 8, 1970.
442. *Kushiro I.* Clinopyroxene solid solutions formed by reactions between diopside and plagioclase at high pressures. Mineral. Soc. Am. Spec. Paper **2**, 179-191, 1969.
443. *Kushiro I.* Origin of some magmas in oceanic and circum-oceanic regions. Tectonophysics **17**, 211-222, 1973.
444. *Kushiro I., Yoder H. S., Jr.* Anorthite-forsterite and anorthite-enstatite reactions and their bearing on the basalt-eclogite transformation. J. Petrol. **7**, 337-362, 1966.
445. *Kushiro I., Yoder H. S., Jr.* Stability field of iron-free pigeonite in the system $MgSiO_3$—$CaMgSi_2O_6$. Carnegie Inst. Yearbook **68**, 226-229, 1969.
446. *Lal R. K., Moorehouse W. W.* Cordierite-gedrite rocks and associated gneisses of Fishtail Lake, Harcourt Township, Ontario. Can. J. Earth Sci. **6**, 145-165, 1969.
447. *Landau L. D., Lifshitz E. M.* Statistical Physics (*E. Peierls, R. F. Peierls*, trans.). London: Pergamon, 1958.
448. *Lappin M. A.* The field relationships of basic and ultrabasic masses in the basal gneiss complex of Stadlandet and Almklovdalen, Nordfjord, Southwestern Norway. Norsk Geol. Tidskr. **46**, 439-496, 1966.
449. *Larimer J. W.* Chemical fractionation in meteorites. I. Condensation of the elements. Geochim. Cosmochim. Acta **31**, 1215-1238, 1967.
450. *Larimer J. W.* Experimental studies on the system Fe—MgO—SiO_2—O_2 and their bearing on the petrology of chondritic meteorites. Geochim. Cosmochim. Acta **32**, 1187-1207, 1968.
451. *Larimer J. W.* Chemistry of the solar nebula. Space Sci. Rev. **15**, 103-119, 1973.
452. *Larimer J. W., Buseck P. R.* Equilibration temperatures in enstatite chondrites. Geochim. Cosmochim. Acta **38**, 471-477, 1974.
453. *Larsen E. S.* Some new variation diagrams for groups of igneous rocks. J. Geol. **46**, 506-520, 1938.
454. *Larsen E. S.* Petrographic province of central Montana. Bull. Geol. Soc. Am. **51**, 887-948, 1940.
455. *Larsen E. S., Jr.* Batholith and associated rocks of Corona, Elsinore and San Luis Rey quadrangles Southern California. Geol. Soc. Am. Mem. **29**, 1948.
456. *Larsen E. S., Jr., Draisin W. M.* Composition of the minerals in the rocks of the southern California batholith. Intern. Geol. Cong. Rept., 18th Sess., Great Britain, Pt. 2, pp. 66-79, 1948.
457. *Larsen E. S., Jr., Cross W.* Geology and petrology of the San Juan Region, southwestern Colorado. U.S. Geol. Surv., Prof. Paper **258**, 1956.
458. *Larsen E. S., Jr., Irving J., Gonyer F. A., Larsen E. S.* Petrologic results of a study of the minerals from the Tertiary volcanic rocks of the San Juan region, Colorado. Am. Mineral. **22**, 889-905, 1937.
459. *Larsen E. S., Jr., Schmidt R. G.* A reconnaissance of the Idaho batholith and comparison with the southern California batholith. U.S. Geol. Surv. Bull. **1070A**, 1958.
460. *Latimer W. M.* Science, **112**, 101, 1950.
461. *Laves F., Goldsmith J. R.* Polymorphism, order, disorder, diffusion and confusion in the feldspars. Cursiles Y. Conferences, Fusc. VIII, 71-80, 1961.
462. *Лебедев Е. Б., Хитаров Н. И.* Начало плавления гранита и электропроводность его расплава в зависимости от высокого давления паров воды. Геохимия, № 3, 1964.
463. *Leelanandam C.* Chemical study of pyroxenes from the charnockitic rocks of Kondapalli (Andhra Pradesh), India, with emphasis on the distribution of elements in coexisting pyroxenes. Mineral. Mag. **36**, 153-179, 1967.
464. *Лепезин Г. Г.* Значение воды в кордиеритах при природном минералообразовании. ДАН СССР, **186**, № 3, 1969.
465. *Lever R. F., Mandel G.* Diffusion and vapotransport of solids. J. Phys. Chem. Solids **23**, 599-600, 1962.
466. *Левин Б. Ю., Слонимский Г. Л.* К вопросу о происхождении метеоритных хондр. ДАН СССР, **113**, № 1, 1957.
467. *Lewis J. S.* Geochemistry of volatile elements on Venus. Icarus **11**, 367, 1968.
468. *Lindsley D. H.* Ferrosilite. Carnegie Inst. Yearbook **64**, 148, 1965.
469. *Liou J. G.* Synthesis and stability relations of wairakite, $CaAl_2Si_4O_{12}$—$2H_2O$. Contr. Mineral. Petrol. **27**, 259-282, 1970.
470. *Liou J. G.* Synthesis and stability relations of prehnite, $Ca_2Al_2Si_3O_{10}(OH)_2$. Am. Mineral. **56**, 507-531, 1971a.
471. *Liou J. G.* Stilbite-laumontite equilibrium. Contr. Mineral. Petrol. **31**, 171-177, 1971b.

472. *Liou J. G.* Synthesis and stability relations of epidote, $Ca_2Al_2FeSi_3O_{12}$. J. Petrol. **14**, 381-413, 1973.
473. *Liou J. G., Ito K., Kuniyoshi S.* Experimental studies of the phase relations between greenschist and amphibolite in a basaltic system. Abs. Geol. Soc. Am. Meeting, 634-635, 1971.
474. *Lipman P. W.* Water pressures during differentiation and crystallization of some ash-flow magmas from southern Nevada. Am. J. Sci. **264**, 810-826, 1966.
475. *Lipschutz M. E., Anders A.* The record in the meteorites. IV. Origin of diamonds in iron meteorites. Geochim. Cosmochim. Acta **24**, 83-105, 1961.
476. *Lombaard B. V.* On the differentiation and relationships of the rocks of the Bushveld complex. Geol. Soc. S. Africa Trans. **35**, 126-189, 1934.
477. *Lord H. C., III.* Molecular equilibria and condensation in a solar nebula and cool stellar atmospheres. Icarus **4**, 279-288, 1965.
478. *Lovering J. F.* Pressures and temperatures within a typical parent meteorite body. Geochim. Cosmochim. Acta **12**, 253-261, 1957.
479. *Lovering J. F., White A. J. R.* Granulitic and eclogitic inclusions from basic pipes at Delegate, Australia. Contr. Mineral. Petrol. **21**, 9-52, 1969.
480. *Lovering T. S.* Theory of heat conduction applied to geological problems. Geol. Soc. Am. Bull. **46**, 69-94, 1935.
481. *Lowman P. D., Jr.* The geologic evolution of the moon. J. Geol. **80**, 125-166, 1972.
482. *Lowman P. D.* Evolution of the Earth's crust: evidence from comparative planetology. NASA X-document, X-644-73-322, 1973.
483. *Lowman P. D., Jr.* Crustal evolution in silicate planets: Implications for the origin of continents. J. Geol. **84**, 1-30, 1976.
484. *Luth W. C., Jahns R. H., Tuttle O. F.* The granite system at pressures of 4 to 10 kilobars. J. Geophys. Res. **69**, 759-773, 1964.
485. *Luth W. C., Tuttle O. F.* The alkali feldspar solvus in the system $Na_2O-K_2O-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$. Am. Mineral. **51**, 1359-1373, 1966.
486. *MacColl R. S.* Geochemical and structural studies in batholithic rocks of southern California. Part I: Structural geology of the Rattlesnake Mountain pluton. Geol. Soc. Am. Bull. **75**, 805-822, 1964.
487. *MacDonald G. J. F.* Thermodynamics of solids under nonhydrostatic stress with geologic applications. Am. J. Sci. **255**, 266-281, 1957.
488. *MacGregor I. D.* The system $MgO-Al_2O_3-SiO_2$: Solubility of Al_2O_3 in enstatite for spinel and garnet peridotite compositions. Am. Mineral. **59**, 110-119, 1974.
489. *MacGregor I. D., Basu A. R.* Thermal structure of the lithosphere: A petrologic model. Science **185**, 1007-1011, 1974.
490. *Mandel G.* Vapor transport of solids by vaporphase reactions. J. Phys. Chem. Solids **23**, 587-598, 1962.
491. *Марфунин А. С.* Полевые шпаты — фазовые взаимоотношения, оптические свойства, геологическое распределение. Изд-во АН СССР, 1962.
492. *Marshall C. E.* Thermodynamic, quasi-thermodynamic and non-thermodynamic methods as applied to the electro-chemistry of clays in clays and clay minerals. Fourth National Conference of Clays and Clay Minerals (*A. Swineford*, ed.). Washington, D.C.: National Academy of Sciences, 1955.
493. *Martignole J., Schrijver K.* Tectonic setting and evolution of the Morin anorthosite, Grenville province, Quebec. Bull. Geol. Soc. Finland **42**, 165-209, 1970.
494. *Mason B.* Meteorites. New York: Wiley, 1960.
495. *Mason B., Wiik H. B.* The composition of the Ottawa, Chateau-Renard, Mocs and New Concord meteorites. Am. Museum Novitates **2069**, 1-25, 1961.
496. *Mason B.* The carbonaceous chondrites. Space Sci. Rev. **1**, 621-646, 1962a.
497. *Mason B.* Extraterrestrial mineralogy. Am. Mineral. **52**, 307-325, 1962b.
498. *Mason B.* The enstatite chondrites. Geochim. Cosmochim. Acta **30**, 23-39, 1965.
499. *Mason B.* The mineralogy of meteorites. Meteoretics **7**, 309-326, 1972.
500. *Mather J. D.* The biotite isograd and the lower greenschist facies in the Dalradian rocks of Scotland. J. Petrol. **11**, 253-275, 1970.
501. *Matthes S.* Ergebnisse zur Granatsynthese und ihre Beziehungen zur naturlichen Granatbildung innerhalb der Pyralspit-Gruppe. Geochim. Cosmochim. Acta **23**, 233-294, 1961.
502. *McCallum I. S.* Equilibrium relationships among the coexisting minerals in the Stillwater Complex, Montana. Ph. D. Thesis, University of Chicago, 1968.
503. *McCauley J. F., Carr M. H., Cutts J. A., Hartmann W. K., Masursky H., Milton D. V., Sharp R. P., Wilhelms D. E.* Preliminary Mariner 9 report on the geology of Mars. Icarus **17**, 289-327, 1972.
504. *McConnell R. K.* Viscosity of the mantle from relaxation time spectra of isostatic adjustment. J. Geophys. Res. **73**, 7089-7105, 1968.
505. *McDowell S. D.* Emplacement of the Little Chief Stock Paramint Range, California. Geol. Soc. Am. Bull. **85**, 1539-1546, 1974.
506. *McNamara M. J.* The lower greenschist facies in the Scottish Highlands. Geol. Foren. Stockholm Forh. **87**, 347-389, 1965.

507. *Medaris L. G., Jr.* Partitioning of Fe^{2+} and Mg^{2+} between coexisting synthetic olivine and orthopyroxene. Am. J. Sci. **267**, 945-968, 1969.
508. *Merill R. B., Robertson J. K., Wyllie P. J.* Melting reaction in the system $NaAlSi_3O_8$—$KAlSi_3O_8$—SiO_2—H_2O at 20 kilobars compared with results for other feldspar-quartz-H_2O and rock-H_2O systems. J. Geol. **78**, 558-569, 1970.
509. *Merrihue C. M.* Excess Xenon-129 in chondrules from the Bruderheim meteorite. J. Geophys. Res. **68**, 325-330, 1963.
510. *Metz P.* Experimental investigation of the metamorphism of siliceous dolomites, 2. The conditions of diopside formation. Contr. Mineral. Petrol. **28**, 221-250, 1970.
511. *Metz P., Puhan D.* Experimentalle Untersuchung der Metamorphose von kieselig dolomitischen Sedimenten. Contr. Mineral. Petrol. **26**, 302-314, 1970.
512. *Metz P., Puhan D.* Korrektur zur Arbeit. Experimentalle Untersuchung der Metamorphose von kieselig dolomitischen Sedimenten. Contr. Mineral. Petrol. **31**, 169-170, 1971.
513. *Metz P., Trommsdorff V.* On phase equilibria in metamorphosed siliceous dolomites. Contr. Mineral. Petrol. **18**, 305-309, 1968.
514. *Meyer C., Jr.* An experimental approach to circumstellar condensation. Geochim. Cosmochim. Acta **35**, 531-565, 1971.
515. *Miller F. S.* Petrology of the San Marcus gabbro, southern California. Geol. Soc. Am. Bull. **48**, 1397-1426, 1937.
516. *Millhollen G. L., Wyllie P. J.* Melting relations of brown hornblende mylonite from St. Pauls rocks under water saturated and water-undersaturated conditions to 30 kilobars. J. Geol. **82**, 589-606, 1974.
517. *Minakami T.* On the temperature and viscosity of the fresh lava extruded in the 1951 Oo-sima eruption: Earthquake Res. Inst. Bull. (Tokyo) **29**, pt. 3, 487-498, 1951.
518. *Misch P. H.* Metasomatic granitization of batholithic dimensions. Part I. Am. J. Sci. **247**, 209-245, 1949.
519. *Misch P. H.* Stable association wollastonite-anorthite, and other calc-selicate assemblages in amphibolite-facies crystalline schists of Nanga Parbat, northwest Himalayas. Beitr. Mineral. Petrogr. **10**, 315-356, 1964a.
520. *Misch P. H.* Radial epidote glomeroblasts, formed under conditions of synkinematic metamorphism — a new mechanism of collective crystallobastesis. Geolog. Rundschau **54**, 944-956, 1964b.
521. *Misch P. H.* Plagioclase compositions and nonanatectic origin for migmatitic gneisses in northern Cascade Mountains of Washington State. Contr. Mineral. Petrol. **17**, 1-70, 1968.
522. *Misch P. H.* Paracrystalline microboudinage of zoned grains and other criteria for synkinematic growth of metamorphic minerals. Am. J. Sci. **267**, 43-63, 1969.
523. *Miyashiro A.* Progressive metamorphism of the calcium-rich rocks of the Gosaisyo-Takanuki district, Abu-Kuma Plateau, Japan. Japan J. Geol. Geogr. **23**, 81-107, 1953a.
524. *Miyashiro A.* Calcium-poor garnet in relation to metamorphism. Geochim. Cosmochim. Acta **4**, 179-208, 1953b.
525. *Miyashiro A.* Thermodynamics of reactions of rockforming minerals with silica. Part IV. Decomposition reactions of muscovite. Japan J. Geol. Geogr. **31**, 113-120, 1960.
526. *Miyashiro A.* Evolution of metamorphic belts. J. Petrol. **2**, 277-318, 1961.
527. *Miyashiro A.* Aspects of metamorphism in the circum-Pacific region. Tectonophysics **4**, 519-521, 1967a.
528. *Miyashiro A.* Orogeny, regional metamorphism, and magmatism in the Japanese Islands. Medd. Dansk. Geol. Forening **17**, 390-446, 1967b.
529. *Miyashiro A.* Metamorphism of mafic rocks. In: Basalts: Treatise on Rocks of Basaltic Composition, Vol. 2 (*H. H. Hess, A. Poldervaart*, eds.). New York: Wiley-Interscience, pp. 799-834, 1967c.
530. *Miyashiro A.* Pressure and temperature conditions and tectonic significance of regional and ocean floor metamorphism. Tectonophysics **13**, 141-159, 1972a.
531. *Miyashiro A.* Metamorphism and related magmatism in plate tectonics. Am. J. Sci. **272**, 629-656, 1972b.
532. *Miyashiro A.* Metamorphism and Metamorphic Belts. New York: Halsted, 1973.
533. *Miyashiro A., Banno S.* Nature of glaucophane metamorphism. Am. J. Sci. **256**, 97-110, 1958.
534. *Miyashiro A., Seki Y.* Enlargement of the composition field of epidote and piedmontite with rising temperature. Am. J. Sci. **256**, 423-430, 1958.
535. *Moore B. N.* Deposits of possible Nuée Ardente origin in the Crater Lake region, Oregon. J. Geol. **42**, 358-385, 1934.
536. *Morelock C. R.* Sub-micro whiskers by vapor deposition. Acta. Metal. **10**, 161-167, 1962.
537. *Morey G. W.* Theapplication of thermodynamics to heterogeneous equilibria. J. Franklin Inst. **194**, 425-484, 1922.
538. *Morey G. W., Fleischer M.* Equilibrium between vapor and liquid phases in the system CO_2—H_2O—K_2O—SiO_2. Geol. Soc. Am. Bull. **51**, 1035-1058, 1940.
539. *Morey G. W., Hesselgesser J. M.* The solubility of some minerals in superheated steam at high pressures. Econ. Geol. **46**, 821-835, 1951.

540. *Morgan B. A.* Petrology and mineralogy of eclogite and garnet amphibolite from Puerto Cabella, Venezuela. J. Petrol. **11**, 101-145, 1970.
541. *Morgan B. A.* Mineralogy and origin of skarns in the Mount Morrison pendant, Sierra Nevada, California. Am. J. Sci. **275**, 119-142, 1975.
542. *Morse S. A.* Feldspars. Carnegie Inst. Yearbook **67**, 120-126, 1968.
543. *Morse S. A.* Alkali feldspars with water at 5 kb pressure. J. Petrol. **11**, pt. 2, 221-251, 1970.
544. *Mosesman M. A., Petzer K. S.* Thermodynamic properties of crystalline forms of silica. J. Am. Chem. Soc. **63**, 356-438, 1941.
545. *Muan A., Osborn E. F.* Phase equilibria at liquidus temperatures in the system MgO—FeO—Fe_2O_3—SiO_2. Am. Ceramic Soc. J. **39**, 121-140, 1956.
546. *Mueller R. F.* Compositional characteristics and equilibrium relations in mineral assemblages of a metamorphosed iron formation. Am. J. Sci. **258**, 449-497, 1960.
547. *Mueller R. F.* Oxidation in high temperature petrogenesis. Am. J. Sci. **259**, 460-470, 1961a.
548. *Mueller R. F.* Analysis of relations among Mg, Fe, Mn in certain metamorphic minerals. Geochim. Cosmochim. Acta **25**, 267-296, 1961b.
549. *Mueller R. F.* Energetics of certain silicate solutions. Geochim. Cosmochim. Acta **26**, 581-598, 1962.
550. *Mueller R. F.* Interaction of chemistry and mechanics in magmatism. J. Geol. **71**, 759-772, 1963a.
551. *Mueller R. F.* A comparison of oxidative equilibria in meteorites and terrestrial rocks. Geochim. Cosmochim. Acta **27**, 273-278, 1963b.
552. *Mueller R. F.* Theory of the equilibria between complex silicate melts and crystalline solutions. Am. J. Sci. **262**, 643-652, 1964.
553. *Mueller R. F.* Chemistry in planetology. J. Chem. Educ. **42**, 294-301, 1965.
554. *Mueller R. F.* Stability relations of the pyroxenes and olivine in certain high grade metamorphic rocks. J. Petrol. **7**, 363-374, 1966.
555. *Mueller R. F.* Mobility of the elements in metamorphism. J. Geol. **75**, 565-582, 1967a.
556. *Mueller R. F.* Model for order-disorder kinetics in certain quasi-binary crystals of continuously variable composition. J. Phys. Chem. Solids **28**, 2239-2243, 1967b.
557. *Mueller R. F.* High temperature and pressure aqueous solubility data bearing on the stability of the silicates. J. Geol. **75**, 121-126, 1967c.
558. *Mueller R. F.* Hydration, oxidation and the origin of the calc-alkali series. Natl. Aeronautics and Space Admin. Tech. Note D-5400, 1969a.
559. *Mueller R. F.* Effect of temperature on the strength and composition of the upper lithosphere of Venus. Nature **224**, 354-356, 1969b.
560. *Mueller R. F.* Kinetics and thermodynamics of intracrystalline distributions. Mineral. Soc. Am. Spec. Paper **2**, 83-93, 1969c.
561. *Mueller R. F.* Energetics of HCl and HF in volcanic emanations. Natl. Aeronautics and Space Admin. Document X-644-69-254, 1969d.
562. *Mueller R. F.* Energetics of HCl and HF in volcanic emanations. Geochim. Cosmochim. Acta **34**, 737-744, 1970.
563. *Mueller R. F.* Stability of biotite: A discussion. Am. Mineral. **57**, 300-316, 1972.
564. *Mueller R. F.* System CaO—MgO—FeO—SiO_2—C—H_2—O_2: Some correlations from nature and experiment. Am. J. Sci. **273**, 152-170, 1973.
565. *Mueller R. F.* Chemical aspects of viscous flow in planetary mantles. Geochem. J. **9**, 185-199, 1975.
566. *Mueller R. F., Condie K. C.* Stability relations of carbon mineral assemblages in the southern California batholith. J. Geol. **72**, 400-411, 1964.
567. *Mueller R. F., Kridelbaugh S. J.* Kinetics of CO_2 production of Venus. Icarus **19**, 531-541, 1973.
568. *Murase T., McBirney A.* Viscosity of lunar lavas. Science **167**, 1491-1492, 1970.
569. *Murase T., McBirney A. R.* Properties of some common igneous rocks and their melts at high temperatures. Geol. Soc. Am. Bull. **84**, 3563-3592, 1973.
570. *Murdock T. L., Ney E. P.* Mercury: The dark side temperature. Science **170**, 535-537, 1970.
571. *Murry B. C., Soderblom L. A., Cutts J. A., Sharp R. P., Milton D. J., Leighton R. B.* Geological framework of the South Polar region of Mars. Icarus **17**, 328-345, 1972.
572. *Murry B. C., Belton M. J. S., Danielson G. E., Duis M. E., Gault D., Hoke B., O'Leory B., Strom R. G., Suomi V., Trask N.* Mariner 10 pictures of Mercury: First results. Science **184**, 459-461, 1974.
573. *Mutch T. A., Binder A. B., Huck F. O., Levinthal E. C., Liebes S., Jr., Morris E. C., Patterson W. R., Pollack J. B., Sagan C., Taylor G. R.* The surface of Mars; The view from the Viking I Lander. Science **193**, 791-801, 1976.
574. *Mysen B. O.* The role of volatiles in silicate melts: Solubility of carbon dioxide and water in feldspar, pyroxene and feldspathoid melts to 30 kb and 1625°C. Am. J. Sci. **276**, 969-996, 1976.
575. *Nafziger R. H., Muan A.* Equilibrium phase compositions and thermodynamic properties of olivines and pyroxenes in the system MgO—«FeO»—SiO_2. Am. Mineral. **52**, 1364-1385, 1967.

576. *Nash W. P., Wilkinson J. F. G.* Shonkin Sag laccolith, Montana I. Mafic minerals and estimates of temperature, pressure, oxygen fugacity and silica activity. Contr. Mineral. Petrol. **25**, 241-269, 1970.
577. *Nemoto T., Hayakawa M., Takahashi K., Oana S.* Report on the geological, geophysical and geochemical studies of Showa-Shinzan, Usu Volcano. Geol. Surv., Japan Rept. **170** (in Japanese), 1957.
578. *Newton M. S., Kennedy G. C.* Jadeite, analcite, nepheline and albite at high temperatures and pressures. Am. J. Sci. **266**, 728-735, 1968.
579. *Newton R. C.* Some calc-silicate equilibrium relations. Am. J. Sci. **264**, 204-222, 1966a.
580. *Newton R. C.* Kyanite-andalusite equilibrium from 700-800°C. Science (N.Y.) **153**, 170-172, 1966b.
581. *Newton R. C.* An experimental determination of the high-pressure stability limits of magnesian cordierite under wet and dry conditions. J. Geol. **80**, 398-420, 1972.
582. *Newton R. C., Goldsmith J. R., Smith J. V.* Aragonite crystallization from strained calcite at reduced pressures and its bearing on aragonite in low-grade metamorphism. Contr. Mineral. Petrol. **22**, 335-348, 1969.
583. *Newton R. C., Kennedy G. C.* Some equilibrium reactions in the join $CaAl_2Si_2O_8$—H_2O. J. Geophys. Res. **68**, 2967-2983, 1963.
584. *Newton R. C., Smith J. V.* Investigations concerning the breakdown of albite at depth in the earth. J. Geol. **75**, **268**, 286, 1967.
585. *Nichols I. A.* Liquids in equilibrium with peridotite mineral assemblages at high water pressures. Contr. Mineral. Petrol. **45**, 289-316, 1974.
586. *Niggli P.* Die Magmentypen. Schweiz. Min. Petr. Mitt. **16**, 1936.
587. *Nitsch K. H.* Stabilititätsbezichungen von Prehnit und Pumpellyit-haltigen Paragenesen. Contr. Min. Pet. **30**, 240-260, 1971.
588. *Nitsch K. H., Winkler H. G. F.* Bildungsbedingungen von Epidot und Orthozoisit. Beitr. Miner. Petrogr. **11**, 470-486, 1965.
589. *Nockolds S. R.* The Garabal Hill-Glen Fyne igneous complex. Geol. Soc. Lond. Quart. J. **96**, 451-511, 1940.
590. *Nockolds S. R.* Average chemical composition of some igneous rocks. Geol. Soc. Am. Bull. **65**, 1007-1032, 1954.
591. *Nordenskjold K. E.* On the composition and common origin of the meteorites. Nature **10**, 510-511, 1878.
592. *Nordlie B. E.* The composition of the basaltic gas phase. Ph. D. thesis. University of Chicago, 1967.
593. *Nordlie B. E.* The composition of the magmatic gas of Kilouea and its behavior in the near surface environment. Am. J. Sci. **271**, 417-463, 1971.
594. *Norton D. A., Clavan W. S.* The optical mineralogy, chemistry and X-ray crystallography of ten clinopyroxenes from the Pennsylvania and Delaware Piedmont Province. Am. Mineral. **44**, 844-874, 1959.
595. *Nussbaumer H., Swings V. P.* (Fe II). Magnetic dipole transition probabilities and the problem of the solar iron abundance. Astron. Astrophys. **7**, 455-458, 1970.
596. *O'Hara M. J.* Primary magmas and the origin of basalts. Scot. J. Geol. **1**, 19-40, 1965.
597. *O'Hara M. J., Mercy E.L. P.* Petrology and petrogenesis of some garnetiferrous peridotites. Trans. Roy. Soc. Edinb. **65**, 251-314, 1963.
598. *O'Hara M. J., Yoder H. S.* Formation and fractionation of basic magmas at high pressures. Scot. J. Geol. **3**, 67-113, 1967.
599. *Olsen E.* Equilibrium calculations in the system Mg, Fe, Si, O, H, and Ni. Am. J. Sci. **261**, 943-956, 1963.
600. *Olsen E.* Some calculations concerning the effect of nickel on the stability of cohenite in meteorites. Geochim. Cosmochim. Acta **28**, 609-617, 1964.
601. *Olsen E. J., Fuchs L.* The state of oxidation of some iron meteorites. Icarus **6**, 242-253, 1966.
602. *Olsen E., Fredriksson K.* Phosphate in iron and pallasite meteorites. Geochim. Cosmochim. Acta **30**, 459-470, 1966.
603. *Olsen E. J., Mueller R. F.* Silicates in some iron meteorites. Nature **201**, 596-597, 1964.
604. *Olsen E., Mueller R. F.* Stability of orthopyroxenes with respect to pressure and composition. J. Geol. **74**, 620-625, 1966.
605. *Onuma N., Clayton R. N., Mayeda T. K.* Oxygen isotope temperatures of «equilibrated» ordinary chondrites. Geochim. Cosmochim. Acta **36**, 157-168, 1972.
606. *Öpik E. J.* Progress in the Astronautical Sciences. Vol. I. Amsterdam: North-Holland, 1962.
607. *Öpik E. J., Singer S. F.* Escape of gases from the moon. J. Geophys. Rev. **65**, 3065—3070, 1960.
608. *Orville P. M.* Alkali ion exchange between vapor and feldspar phases. Am. J. Sci. **261**, 201-237, 1963.
609. *Osann A.* Versuch einer Chemischen Klassification der Eruptivgesteine. Tscherm. Mineral. Petrograph. Mitt. **XIX** (1899), 351-469; **XX** (1901), 399-559; **XXI** (1902), 365-448; **XXII** (1903), 322-356, 403-436.

610. *Osborn E. F.* Role of oxygen pressure in the crystallization and differentiation of basaltic magma. Am. J. Sci. **257**, 609-647, 1959.
611. *Owen E. A., Sully A. H.* The equilibria diagram of iron-nickel alloys. Phil. Mag. **27**, 614-636, 1939.
612. *Owen E. A., Liu Y. H.* Further x-ray study of the equilibrium diagram of the iron-nickel system. J. Iron, Steel Inst. **163**, 132-138, 1949.
613. *Owen Tobias, Biemann K.* Composition of the atmosphere at the surface of Mars, Detection of Argon-36 and preliminary analysis. Science **193**, 801-803, 1976.
614. *Pabst A.* Observations on inclusions in the granitic rocks of the Sierra Nevada. Calif. Univ. Dept. Geol. Sci. Bull. **17**, 325-386, 1928.
615. *Pauling L.* The Nature of the Chemical Bond. Ithaca, N.Y.: Cornell University Press, 1948.
616. *Перчук Л. Л.* Парагенезис нефелина со шелочным полевым шпатом как показатель термодинамических условий минерального равновесия. ДАН СССР, **161**, № 4, 1965.
617. *Peret F. A.* The eruption of Mt. Pelee 1929-1932. Carnegie Inst. Pub. No. 458, 1937.
618. *Perry K., Jr.* An application of linear algebra to petrologic problems. Geochim. Cosmochim. Acta **31**, 1043-1078, 1967.
619. *Philpotts A. R.* Origin of the anorthosite-mangerite rocks in Southern Quebec. J. Petrol. **7**, 1-64, 1966.
620. *Philpotts A. R.* Density surface tension and viscosity of the immiscible phase of a basic alkaline magma. Lithos 5, 1-18, 1972.
621. *Pickering J. S.* Captives of the Sun. New York: Dodd, Mead, 1961.
622. *Pistorius C. W. F. T., Kennedy G. C.* Stability relations of grossularite and hydrogrossularite at high temperatures and pressures. Am. J. Sci. **258**, 247-257, 1960.
623. *Piwinskii A. J.* Experimental studies of igneous rock series, central Sierra Nevada batholith, California. J. Geol. **76**, 548-570, 1968.
624. *Piwinskii A. J.* Experimental studies of igneous rock series, central Sierra Nevada batholith, California. Part II. N. Jb. Miner. Mh. H5, 193-215, 1973.
625. *Piwinskii A. J., Wyllie P. J.* Experimental studies of igneous rock series; A zoned pluton in the Wallowa batholith, Oregon. J. Geol. **76**, 205-234, 1968.
626. *Popp R. K., Gilbert M. C.* Stability of acmite-jadeite pyroxenes at low pressure. Am. Mineral. **57**, 1210-1231, 1972.
627. *Post R. H., Jr., Griggs D. T.* The Earth's mantle; evidence of non-Newtonian flow. Science **181**, 1242-1244, 1973.
628. *Powell J. L., Hurley P. M., Fairbairn H. W.* The strontium isotopic composition and origin of carbonatites. In: Carbonatites (*O. F. Tuttle, J. Gittins*, eds.). New York: Wiley, pp. 365-378, 1966.
629. *Presnall D. C.* The geometrical analysis of partial fusion. Am. J. Sci. **267**, 1178-1194, 1969.
630. *Presnall D. C., Bateman P. C.* Fusion relations in the system $NaAlSi_2O_8$—$CaAl_2Si_2O_8$—$KAlSi_3O_8$—SiO_2—H_2O and generation of granitic magmas in the Sierra Nevada Batholith. Geol. Soc. Am. Bull. **84**, 3181-3202, 1973.
631. *Prigogine I., Defay R.* Chemical Thermodynamics. London: Longmans Green, 1954.
632. *Prior G. T.* On the genetic relationship and classification of meteorites. Mineral. Mag. **18**, 28-44, 1916.
633. *Prior G. T.* The classification of meteorites. Mineral. Mag. **19**, 51-63, 1920.
634. *Prior G. T.* Catalogue of Meteorites (2nd ed., rev. by *M. H. Hoy*). London: British Museum, 1953.
635. *Puhan D., Hoffer E.* Phase relations of talc and tremolite in metamorphic calcite-dolomite sediments in the southern portion of the Damara Belt (Southwest Africa). Contr. Mineral. Petrol. **40**, 207-214, 1973.
636. *Rabbitt J. C.* A new study of the anthophyllite series. Am. Mineral. **33**, 263-323, 1948.
637. *Ramberg H.* Petrologic significance of subsolidus phase transitions in mixed crystals. Norsk Geol. Tidskr. **24**, 42-74, 1944a.
638. *Ramberg H.* The thermodynamics of the earth's crust. I, II. Norsk Geol. Tidskr. **24**, 98-111; 25, 307-326, 1944b.
639. *Ramberg H.* Kjemisk likevekt i gravitasjonsfeldet og dens betydning for jordskorpens differentiasjon. Medd. Dansk. Geol. Foren. **11**, 13-18, 1946.
640. *Ramberg H.* The force of crystallization as a well definable property of crystals. Geol. Foren. Stockholm Förh. **69**, 189-194, 1947.
641. *Ramberg H.* On sapphirine-bearing rocks in the vicinity of Sukkertoppen (West Greenland). Medd. Gronland, **142** (5), 1-33, 1948a
642. *Ramberg H.* Radial diffusion and chemical stability in the gravitational field. J. Geol. **56**, 448-458, 1948b.
643. *Ramberg H.* The facies classification of rocks: A clue to the origin of quartzofeldspathic massifs and veins. J. Geol. **57**, 18-54, 1949.
644. *Ramberg H.* The Origin of Metamorphic and Metasomatic Rocks. Chicago: University of Chicago Press, 1952.
645. *Ramberg H.* Pegmatites in west Greenland. Bull. Geol. Soc. Am. **67**, 185-214, 1956.

646. *Ramberg H.* The Gibbs' free energy of crystals under anisotropic stress, a possible cause for preferred mineral orientation. Arais du Escola de Minas de Ouro Preto (Brazil). Ancto ao. 72, 1-13, 1959.
647. *Ramberg H.* A study of veins in Caledonian rocks around Trondheim Fjord, Norway. Norsk Geol. Tidskr. 41, 1-43, 1961.
648. *Ramberg H.* Experimental study of gravity tectonics by means of centrifuged models. Bull. Geol. Uppsala 42, 1963.
649. *Ramberg H.* A model for the evolution of continents, oceans and orogens. Tectonophysics 2, 1964.
650. *Ramberg H.* Gravity, Deformation and the Earth's Crust. London: Academic, 1967.
651. *Ramberg H., DeVore G. W.* The distribution of Fe^{2+} and Mg^{2+} in coexisting olivines and pyroxenes. J. Geol. 59, 193-210, 1951.
652. *Ramsay J. G.* Folding and Fracturing of Rocks. New York: McGraw-Hill, 1967.
653. *Raymahashay B. C.* A geochemical study of rock alteration by hot springs in the Paint Pot Hill area, Yellowstone Park. Geochim. Cosmochim. Acta 32, 499-522, 1968.
654. *Read H. H.* The Granite Controversy. New York: Interscience, 1957.
655. *Read W. T., Shockley W.* Dislocation models of crystal grain boundaries. Phys. Rev. 78, 275-289, 1950.
656. *Reinhardt E. W.* Phase relations in cordierite bearing gneisses from the Gananoque area, Ontario. Can. J. Earth Sci. 5, 455-483, 1968.
657. *Reverdatto V. V., Sharapov V. N.* The controls and selected peculiarities of the origin of contact metamorphic zonation. Contr. Mineral. Petrol. 29, 310-337, 1970.
658. *Reynolds J. H.* Determination of the age of the elements. Phys. Rev. Letts. 4, 8-10, 1960.
659. *Richardson S. W.* Staurolite stability in a part of the system Fe—Al—Si—O—H. J. Petrol. 9, 468-488, 1968.
660. *Richardson S. W., Bell P. M., Gilbert M. C.* Kyanite-sillimanite equilibrium between 700 and 1500°C. Am. J. Sci. 266, 513-541, 1968.
661. *Richardson S. W., Gilbert M. C., Bell P. M.* Experimental determination of kyanite-andalusite and andalusite-sillimanite equilibria; the aluminum silicate triple point. Am. J. Sci. 267, 259-272, 1969.
662. *Riebling E. F.* Structure of sodium alumino-silicate melts containing at least 50 mole SiO_2 at 1500°C. J. Chem. Phys. 44, 2857-2865, 1966.
663. *Ringwood A. E.* Cohenite as a pressure indicator in iron meteorites. Geochim. Cosmochim. Acta 20, 155-158, 1960.
664. *Ringwood A. E.* Silicon in the metal phase of enstatite chondrites and some geochemical implications. Geochim. Cosmochim. Acta 25, 1-13, 1961a.
665. *Ringwood A. E.* Chemical and genetic relationship among meteorites. Geochim. Cosmochim. Acta 24, 159-197, 1961b.
666. *Ringwood A. E.* Genesis of chondritic meteorites. Rev. Geophys. 4, 113-175, 1966.
667. *Ringwood A. E., Essene E.* Petrogenesis of lunar basalts and the internal constitution and origin of the Moon. Science 167, 607-610 1970.
668. *Ringwood A. E., Green D. H.* An experimental investigation of the gabbro-eclogite transformation and some geophysical implications. Tectonophysics 3, 383-427, 1966a.
669. *Ringwood A. E., Green D. H.* Petrological nature of the stable continental crust. In: The Earth Beneath the Continents (*J. S. Steinhart, T. J. Smith*, eds.). Washington, D.C.: American Geophysical Union, Monogr. 10, pp. 611-619, 1966b.
670. *Robie R. A., Bethke P. M.* Molar volumes and densities of minerals. Geol. Soc. Am. Mem. 97, 60-73, 1966.
671. *Robie R. A., Bethke P. M., Beardsley K. M.* Selected X-ray crystallographic data; molar volumes, and densities of minerals and related substances. U.S. Geol. Surv. Bull. 1248, 1967.
672. *Robie R. A., Waldbaum D. R.* Thermodynamic properties of minerals and related substrances at 298.15 K(25.0°C) and one atmosphere (1.013 bars) pressure and at higher temperature. U.S. Geol. Surv. Bull. 1259, 1968.
673. *Robinson P.* Gneiss domes of tue Orange Area, Mass. and N.H.Ph.D. thesis, Harvard University, 1963.
674. *Robinsov P., Jaffe H. W.* Aluminous enclaves in gedrite-cordierite gneiss from southwestern New Hampshire. Am. J. Sci. 267, 389-421, 1969a.
675. *Robinson P., Jaffe H. W.* Chemographic exploration of amphibole assemblages from Central Massachusetts and southwestern New Hampshire. Mineral. Soc., Spec. Paper 2, 251-274, 1969b.
676. *Robinson P., Ross M., Jaffe H. W.* Composition of the anthophyllite-gedrite series, comparison of gedrite and hornblende, and the anthophyllite-gedrite solvus. Am. Mineral. 56, 1005-1041, 1971.
677. *Roedder E.* Low temperature liquid immiscibility in the system K_2O—FeO—Al_2O_3—SiO_2. Am. Mineral. 36, 282-286, 1951.
678. *Roedder E.* Liquid inclusions in olivine-bearing nodules and phenocrysts from basalts. Am. Mineral. 50, 1746-1782, 1965.

679. *Roedder E., Coombs D. S.* Immiscibility in granite melts, indicated by fluid inclusions in ejected granitic blocks from Ascension Island. J. Petrol. 8, 417-451, 1967.
680. *Roedder E., Weiblen P. W.* Silicate immiscibility in lunar magmas evidenced by melt inclusions in lunar rocks. Science **167**, 641-644, 1970.
681. *Roeder P. L.* Paths of crystallization and fusion in systems showing ternary solid solution. Am. J. Sci. **274**, 48-60, 1974.
682. *Roscoe R.* The viscosity of suspensions of rigid spheres. Br. J. Appl. Phys. **3**, 267-269, 1952.
683. *Rosenfeld J. L.* Garnet rotations due to major Palaeozoic deformations in southeast Vermont. In: Studies of Appalachian Geology, Northern and Maritime (*E-An Zen et al.*, eds.). New York: Wiley, pp. 185-202, 1968.
684. *Rosenfeld J. L.* Rotated garnets in metamorphic rocks. Geol. Soc. Am., Spec. Paper 129, 1970.
685. *Ross C. S., Smith J.* Water and other volatiles in volcanic glasses. Am. Mineral. **40**, 1071-1089, 1955.
686. *Ross C. S.* Volatiles in volcanic glasses and their stability relations. Am. Mineral. **49**, 258-271, 1964.
687. *Ross M., Papike J. J., Shaw K. W.* Exsolution textures in amphiboles as indicators of subsolidus thermal histories. Mineral. Soc. Paper **2**, 275-299, 1969.
688. *Rouse J. R.* Genesis and structural relationships of the Absaroka volcanic rocks. Geol. Soc. Am. Bull. **48**, 1257-1296, 1937.
689. *Roy D. M., Roy R.* Synthesis and stability of minerals in the system $MgO—Al_2O_3—SiO_2—H_2O$. Am. Mineral. **40**, 147-178, 1957.
690. *Runcorn S. K.* On the implications of the shape of Mars. Icarus **18**, 109-112, 1973.
691. *Rutherford M. J.* The phase relations of aluminous iron biotites in the system $KAlSi_3O_8—KAlSiO_4—Al_2O_3—Fe—O—H$. J. Petrol. **14**, 159-180, 1973.
692. *Sahama T. G., Meyer A.* A study of the Volcano Nyirangongo: Exploration du Parc National Albert: Mission d'études vulcanologiques, fasc. **2**, 1958.
693. *Sander B.* Gefügekunde der Gesteine. Vienna: Springer, 1930.
694. *Sato M., Wright T. L.* Oxygen fugacities directly measured in magmatic gases. Nature **153**, 1103-1105, 1966.
695. *Sauramo M.* Die Geschichte der Ostsee. Ann. Acad. Sci. Fennicae A(3), 44, 1958.
696. *Saxena S. K.* Chemical study of phase equilibria in charnockites, Varberg, Sweden. Am. Mineral. 53, 1674-1695, 1968.
697. *Saxena S. K.* $Mg^{2+}—Fe^{2+}$ order-disorder in orthopyroxene and the $Mg^{2+}—Fe$ distribution between coexisting minerals. Lithos **4**, 345-354, 1971.
698. *Saxena S. K.* Thermodynamics of Rock-Forming Crystalline Solutions. New York: Springer-Verlag, 1973.
699. *Saxena S. K.* The two-pyroxene geothermometer. Am. Mineral. **61**, 643-652, 1976.
700. *Saxena S. K., Ghose S.* Order-disorder and the activity-composition relation in a binary crystalline solution. Part 1. Metamorphic orthopyroxene. Am. Mineral. **55**, 1219-1225, 1970.
701. *Saxena S. K., Ghose S.* $Mg^{2+}—Fe^{2+}$ order-disorder and the thermodynamics of the orthopyroxene crystalline solution. Am. Mineral. **56**, 532-559, 1971.
702. *Scarfe C. M., Luth W. C., Tuttle O. F.* An experimental study bearing on the absence of leucite in plutonic rocks. Am. Mineral. **51**, 726-735, 1966.
703. *Scarfe C. M., Wyllie P. J.* Serpentine dehydration curves and their bearing on serpentine deformation orogenesis. Nature **215**, 945-946, 1967.
704. *Scarfe C. M.* Viscosity of basaltic magmas at varying pressures. Nature **241**, 101-102, 1973.
705. *Schairer J. F.* Melting relations of the common rock-forming silicates. Am. Ceram. Soc. J. **40**, 215-235, 1957.
706. *Schwarcz H. P., Scott S. D., Kissin S. A.* Pressure of formation of iron meteorites from sphalerite compositions. Geochim. Cosmochim. Acta **39**, 1457-1466, 1975.
707. *Schwartz G. M., Sandberg A. E.* Rock series in diabase sills at Duluth, Minnesota. Bull. Geol. Soc. Am. 51, 1135-1172, 1940.
708. *Schreyer W.* A reconnaissance study of the system $MgO—Al_2O_3—SiO_2—H_2O$ at pressures between 10 and 20 kbar. Carnegie Inst. Geophys. Lab. Yearbook, **1967-1968**, pp. 380-392, 1968.
709. *Schreyer W., Chinner G. A.* Staurolite-quartzite bands in Kyanite quartzite at Big Rock, Rio Arriba County, New Mexico. Contr. Mineral. Petrol. **12**, 233-244, 1966.
710. *Schreyer W., Seifert F.* Metastability of an osumilite end member in the system $K_2O—MgO—Al_2O_3—SiO_2—H_2O$ and its possible bearing on the rarity of natural osumilites. Contr. Mineral. Petrol. **14**, 343-358, 1967.
711. *Schreyer W., Seifert F.* Synthetic amphiboles in the system $Na_2O—MgO—SiO_2—H_2O$ and their significance for the chemistry of natural amphiboles (abst.). Proc. 5th Meet. Int. Mineral. Assoc. Cambridge, 337-338, 1968.
712. *Schreyer W., Seifert F.* High-pressure phases in the system $MgO-Al_2O_3—SiO_2—H_2O$. Am. J. Sci. **267A**, 407, 1969.

713. *Scott S. D., Barnes H. L.* Sphalerite geothermometry and geobarometry. Econ. Geol. **66**, 653-669, 1971.
714. *Seck H. A.* Koexistierende Alkalifeldspate und Plagioclase in System $NaAlSi_3O_8$—$KAlSi_3O_8$—$CaAl_2Si_2O_8$—H_2O bei Temperaturen von 650°C bis 900°C. Neues Jahrb. Mineral. Abhandl. **115**, 315-345, 1971a.
715. *Seck H. A.* Der Einfluss des Drucks auf die Zusammensetzung koexistierender Alkalifeldspate und Plagioclase. Contr. Mineral. Petrol. **31**, 67-86, 1971b.
716. *Seifert F., Schreyer W.* Low temperature stability limit of Mg cordierite in the range 1-7 kbar water pressure: A redetermination. Contr. Mineral. Petrol. **27**, 225-238, 1970.
717. *Seifert F.* Low-temperature compatibility relations of cordierite in haplopelites of system K_2O—MgO—Al_2O_3—SiO_2—H_2O. J. Petrol. **11**, 73-99, 1970.
718. *Seifert F., Virgo D.* Kinetics of the Fe^{2+}—Mg order-disorder reaction in anthophyllite: Quantitative cooling rates. Science **188**, 1107-1109, 1975.
719. *Seki Y.* Lower grade stability limit of epidote in the light of natural occurrences. J. Geol. Soc. Japan **78**, 405-413, 1972.
720. *Shafer H.* Über der transport der Bodenkörpers im Temperatur gefälle mit Hilfe hetergeser Gleichgewichte. Z. Anorg. Chem. **286**, 27-41, 1956.
721. *Shaw H. R.* Obsidian-H_2O viscosities at 1000 and 2000 bars in the temperature range 700 to 900°C. J. Geophys. Res. **68**, 6337-6343, 1963.
722. *Shaw H. R.* Theoretical solubility of H_2O in silicate melts: quasi-crystalline models. J. Geol. **72**, 601-617, 1964.
723. *Shaw H. R.* Comments on viscosity, crystal settling and convection in granitic magmas. Am. J. Sci. **263**, 120-152, 1965.
724. *Shaw H. R.* Rheology of basalt in the melting range. J. Petrol. **10**, 510-535, 1969.
725. *Shaw H. R.* Viscosities of magmatic silicate liquids: An empirical method of prediction. Am. J. Sci. **272**, 870-893, 1972.
726. *Shaw H. R., Wones D. R.* Fugacity coefficients for hydrogen gas between 0° and 1000°C, for pressures to 3000 atm. Am. J. Sci. **262**, 918-929, 1964.
727. *Shimizu M.* Vertical distribution of neutral gases on Venus. Planet Space Sci. Letts. **11**, 269-273, 1963.
728. *Sippel R. F.* Sodium selfdiffusion in natural minerals. Geochim. Cosmochim. Acta **27**, 107-120, 1963.
729. *Skippen G. B.* Experimental data for reactions in siliceous marbles. J. Geol. **79**, 451-481, 1971.
730. *Skippen G.* An experimental model for low pressure metamorphism of siliceous dolomitic marble. Am. J. Sci. **274**, 487-509, 1974.
731. *Smith C. S.* Grains, phases and interfaces; en interpretation of microstructure. Trans. Am. Inst. Min. Metall. Engrs. **175**, 15-51, 1948.
732. *Smith D.* Stability of the assemblage iron-rich orthopyroxene-olivine-quartz. Am. J. Sci. **271**, 370-382, 1971.
733. *Smith J. V.* The crystal structure of staurolite. Am. Mineral. **53**, 1139-1155, 1968.
734. *Smith J. V.* Critical review of synthesis and occurrence of plagioclase feldspars and a possible phase diagram. J. Geol. **80**, 505-523, 1973.
735. *Smith J. V.* Feldspar Minerals, Parts 1 and 2. New York: Springer-Verlag, 1974.
736. *Sobolev N. V., Jr., Kuznetsova I. K., Zyuzin N. I.* The petrology of grospydite zenoliths from the Zagadochnaya kimberlite pipe in Yakutia. J. Petrol. **9**, 253-280, 1968.
737. *Sorby H. C.* On the structure and origin of meteorites. Nature **15**, 495-498, 1877.
738. *Sourirajan S., Kennedy G. C.* The system H_2O—NaCl at elevated temperatures and pressures. Am. J. Sci. **260**, 115-141, 1962.
739. *Speidel D. H., Osborn E. F.* Element distribution among coexisting phases in the system MgO—FeO—Fe_2O_3—SiO_2 as a function of temperature and oxygen fugacity. Am. Mineral. **52**, 1139-1152, 1967.
740. *Spengler C. J., Burnham C. W.* Compositions in the upper three-phase region of the system $KAlSi_3O_8$—H_2O at pressures up to 6 kilobars (Abs.). Geol. Soc. Am., Spec. Paper **68**, 277, 1962.
741. *Spitzer L., Jr.* The terrestrial atmosphere above 300 km. In: Atmospheres of the Earth and Planets (*G.* Kuiper, ed.). Chapt. 7, Chicago, University of Chicago Press, Illinois, 1952.
742. *Spry A.* The origin and significance of snowball structure in garnet. J. Petrol. **4**, 211-222, 1963.
743. *Staatz M. H., Murata K. J., Glass J.* Variation in composition and physical properties of tourmaline with its position in the pegmatite. Am. Mineral. **40**, 789-804, 1955.
744. *Stecher T. P., Williams D. A.* Interstellar molecule formation. Astrophys. J. **146**, 88-103, 1966.
745. *Stern C. R., Wyllie P. J.* Water-saturated and undersaturated melting relations of a granite to 35 kilobars. Earth Planet Sci. Letts. **18**, 163-167, 1973.
746. *Stewart D. B.* System $CaAl_2Si_2O_8$—SiO_2—H_2O (Abs.). Geol. Soc. Am. Bull. **69**, 1648, 1958.
747. *Stoiber R. E., Rose W. I., Jr.* Fumarole incrustations at active Central American volcanoes. Geochim. Cosmochim. Acta **38**, 495-516, 1974.

748. *Storre B.* Dry melting of muscovite + quartz in the range $P_s = 7$ kb to $P_s = 20$ kb. Contr. Mineral. Petrol. **37**, 87-89, 1972.
749. *Storre B.* Stabilitatsbedingungen Grossular-furender Paragenesen im System $CaO—Al_2O_3—SiO_2—CO_2—H_2O$. Contr. Mineral. Petrol. **29**, 145-162, 1970.
750. *Storre B., Karotke E.* An experimental determination of the upper stability limit of muscovite + quartz in the range 7-20 kb water pressure. Neues Jahr. Mineral. Monatsh. 237-240, 1971.
751. *Struve O.* Stellar Evolution. Princeton, N. J.: Princeton University Press, 1950.
752. *Studier M. H., Hayatsu R., Anders E.* Origin of organic matter in early solar system. 2. Further studies of meteorite hydrocarbons and a siscussion of their origin. Geochim. Cosmochim. Acta **36**, 189-215, 1972.
753. *Suess H. E.* Zur chemie der Planeten und Meteoritenbildung. Z. Electrochemie **53**, 237-241, 1949.
754. *Suess H. E., Urey H. C.* Abundances of the elements. Rev. Mod. Phys. **28**, 53-74, 1956.
755. *Sundius N.* Uber die Mischungslücken Zwischen Anthophyllit-Gedrit, Cummingtonit-Grünerit and Tremolit-Aktinolith. Tschermak Mineralog. Petrog. **43**, 422-440, 1933.
756. *Surdam R. C.* Low grade metamorphism of tuffaceous rocks in the Karmutsen Group, Vancouver Island, British Columbia. Geol. Soc. Am. Bull. **84**, 1911-1925, 1973.
757. *Swalin R. A.* Thermodynamics of Solids. New York: Wiley, 1962.
758. *Sylvester A. G., Christie J. M.* The origin of cross-girdle orientation of optic oxes in deformed quartzites. J. Geol. **76**, 571-580, 1968.
759. Symposium on the Bushveld igneous complex and other layered intrusions. *D.J.L. Visser, G. von Gruenewaldt*, eds. Publication No. 1, Geol. Soc. of South Africa, Johannesburg, S. A., 1969.
760. *Tatsumoto M., Knight R. J., Allegre C. J.* Time difference in the formation of meteorites as determined from the ratio of lead-207 to lead-206. Science **180**, 1279-1283, 1973.
761. *Taubeneck W. H.* Geology of the Elkhorn Mountains, Northeastern Oregon: Bald Mountain batholith. Bull. Geol. Soc. Am. **68**, 181-238, 1957.
762. *Taylor S. R.* Lunar Science: A Post-Apollo View. New York: Pergamon, 1975.
763. *Thomas G. E.* Mercury: Does its atmosphere contain water? Science **183**, 1197-1198, 1974.
764. *Thompson A. B.* A note on the kaolinite-pyrophyllite equilibrium. Am. J. Sci. **268**, 454-458, 1970a.
765. *Thompson A. B.* Laumontite equilibria and the zeolite facies. Am. J. Sci. **269**, 267—275, 1970b.
766. *Thompson A. B.* Analcite-albite equilibria at low temperatures. Am. J. Sci. **271**, 79-92, 1971a.
767. *Thompson A. B.* P_{CO_2} in low-grade metamorphism: zeolite, carbonate; clay mineral, prehnite relations in the system $CaO—Al_2O_3—SiO_2—CO_2—H_2O$. Contr. Mineral. Petrol. **33**, 145-161, 1971b.
768. *Thompson J. B., Jr.* The graphical analysis of mineral assemblages in pelitic schist. Am. Mineral. **42**, 842-858, 1957.
769. *Thompson J. B., Jr.* Thermodnamic properties of simple solutions. In: Researches in Geochemistry, Vol. II (*P. H. Abelson*, ed.). New York: Wiley, pp. 340-361, 1967.
770. *Thompson J. B., Jr.* Geochemical reaction and open systems. Geochim. Cosmochim. Acta **34**, 529-551, 1970.
771. *Thompson J. B., Norton S.* R. Paleozoic regional metamorphism in New England and adjacent areas. In: Studies of Appalachian Geology: Northern and Maritime (*E-an Zen et al.*, eds.). New York: Interscience, pp. 319-327, 1968.
772. *Thompson J. B., Jr., Waldbaum D. R.* Mixing properties of sanidine crystalline solutions. III. Calculations based on two-phase data. Am. Mineral. **54**, 811-838, 1969.
773. *Thorarinsson S., Sigvaldason G. E.* The eruption in Askja, 1961, a preliminary report. Am. J. Sci. **260**, 641-651, 1962.
774. *Thornton C., Tuttle O. F.* Chemistry of igneous rocks, I. Differentiation index. Am. J. Sci. **258**, 664-684, 1960.
775. *Tilley C. E.* Density refractivity and composition relation of some natural glasses. Mineral. Mag. **19**, 275-294, 1922.
776. *Tilley C. E.* Contact metamorphism in the Comrie area of the Perthshire Highlands. Quart. J. Geol. Soc. Lond. **80**, 22-70, 1924.
777. *Tilley C. E.* Anthophyllite-cordierite granulites of the Lizard. Geol. Mag. **74**, 300-309, 1937.
778. *Tomasson J., Kristmansdottir H.* High temperature alteration minerals and thermal brines, Reykjanes, Iceland. Contr. Mineral. Petrol. **36**, 123-134, 1972.
779. *Tomlinson J. W.* Some aspects of the constitution of liquid oxides. In: Physical Chemistry of Melts. London: Institution of Mining and Metallurgy, 1953.
780. *Toulmin Priestley III, Barton P. B., Jr.* A thermodynamic study of pyrite and pyrrhotite. Geochim. Cosmochim. Acta **28**, 641-671, 1964.
781. *Trommsdorff V., Evans B. W.* The stable association enstatite-forsterite-chlorite in amphibolite facies ultramafics of the Lepontine Alps. Schweiz. Mineral. Petrograph. Mitteil. **49/2**, 326-332, 1969.

782. *Trommsdorff V., Evans B. W.* Progressive metamorphism of antigorite schist in the Bergell Tonalite Aureole (Italy). Am. J. Sci. **272**, 423-437, 1972.
783. *Turnbull D., Fisher J. C.* Rate of nucleation in condensed systems. J. Chem. Phys. **17**, 71-73, 1949.
784. *Turner F. J., Verhoogen J.* Igneous and Metamorphic Petrology. New York: McGraw-Hill, 1960.
785. *Turner F. J.* Metamorphic Petrology. New York: McGraw-Hill, 1968.
786. *Turnock A. C.* The stability of iron chlorites. Carnegie Inst. Yearbook 59, 98-103, 1960.
787. *Tuttle O. F., Bowen N. L.* Origin of granite in the light of experimental studies in the system $NaAlSi_3$—O_8—$KAlSi_3O_8$—SiO_2—H_2O. Mem. Geol. Soc. Am. **74**, 1958.
788. *Uhlig H. H.* Contributionof metallurgy to the study of meteorites. Part I. Structure of metallic meteorites, their composition and the effect of pressure. Geochim. Cosmochim. Acta **6**, 282-301, 1954.
789. *Urey H. C.* The Planets: Their Origin and Development. New Haven: Yale University Press, 1952.
790. *Urey H. C., Craig H.* The composition of the stone meteorites and the origin of the meteorites. Geochim. Cosmochim. Acta **4**, 36-82, 1953.
791. *Urey H. C.*, Diamonds, meteorites and the origin of the solar system. Astrophys. J. **124**, 623-637, 1956.
792. *Urey H. C.* Primary and secondary objects. J. Geophys. Res. **64**, 1721-1722, 1959.
793. *Urey H. C.* The origin and evolution of the solar system. In: Space Science (*P. P. LeGalley*, ed.). New York: Wiley, pp. 123-168, 1963.
794. *Urey H. C.* A review of atomic abundances in chondrites and the origin of meteorites. Rev. Geophys. **2**, 1-34, 1964.
795. *Urey H. C., Mayeda T.* The metal particles of some chondrites. Geochim. Cosmochim. Acta **17**, 113-124, 1959.
796. *Uruno K., Kanisawa S.* Staurolite-bearing rocks in the Abukuma metamorphic belt, Japan. J. Assoc. Geol. Collab. Japan **81**, 1-12, 1965.
797. *Van Bemmelen R. W.* On the geophysical foundation of the undation theory. Koninbl. Ned. Akad. Vetenskap. Proc. Ser. **36**, 686, 1933.
798. *Van Schmus W. R., Koffman D. M.* Equilibrium temperatures of iron and magnesium in chondritic meteorites. Science **155**, 1009-1011, 1967.
799. *Van Schmus W. R., Wood J. A.* A chemical petrologic classification for the chondritic meteorites. Icarus **31**, 747-765, 1967.
800. *Velde B.* Upper stability of muscovite. Am. Mineral. **51**, 924-929, 1966.
801. *Velde B., Kornprobst J.* Stabilite des silicates d'alumine hydrates. Contr. Mineral. Petrol. **21**, 63-74, 1969.
802. *Verhoogen J.* Volcanic heat. Am. J. Sci. **244**, 745-771, 1946.
803. *Verhoogen J.* Mechanics of ash formation. Am. J. Sci. **249**, 729-739, 1951a.
804. *Verhoogen J.* The chemical potential of a stressed solid. Am. Geophys. Union **32**, 251-258, 1951b.
805. *Vernon R. H.* Micro-structures of high grade metamorphic rocks at Broken Hill, Australia. J. Petrol. **9**, 1-22, 1968.
806. *Vernon R. H.* Comparative grain-boundary studies of some basic and ultrabasic granulites, nodules and cumulates. Scot. J. Geol. **6**, 337-351, 1970.
807. *Vincent E. A., Phillips R.* Iron-titanium oxide minerals in layered gabbros of the Skaergaard intrusion, East Greenland. Part I. Chemistry and ore-microscopy. Geochim. Cosmochim. Acta **6**, 1-26, 1954.
808. *Virgo D., Hafner S. S.* Fe^{2+}, Mg order-disorder in heated orthopyroxenes. Mineral. Soc. Am., Spec. Paper **2**, 67-81, 1969.
809. *Воларович М. П., Толстой Т. М., Корчемкин Л. И.* Исследование вязкости расплавленных лав с Алагеза. ДАН СССР, т. 1, вып. 8, 321-324, 1936.
810. *Von Weizäcker C. F.* Über die Entstehung des Planetensystems. Zeitschr. Astrophys. Bd. **22**, 139, 1944.
811. *Виноградов А. П., Сурков Ю. А., Кирнозов Ф. Ф., Глазов В. Н.* Содержание естественных радиоактивных элементов в венерианской породе. ДАН СССР, **208**, № 3, 1973.
812. *Wager L. R., Deer W. A.* Geological investigations in east Greenland. Part III. The petrology of the Skaergaard intrusion, Kangerdlugssuaq, east Greenland. Medd. Grönland 105 (4), 1-352, 1939.
813. *Water L. R., Brown G. M.* Layered Igneous Rocks. San Francisco: Freeman, 1967.
814. *Wahl W.* Beitrage zur Chemi der Meteoriten. Z. Anorg. Chem. **69**, 52-96, 1910.
815. *Waldbaum D. R., Thompson J. B., Jr.* Mixing properties of sanidine crystalline solutions: IV. Phase diagrams from equations of state. Am. Mineral. **54**, 1274-1298, 1969.
816. *Waldbaum D. R., Robie R. A.* Calorimetric investigation of Na-K mixing and polymorphism in the alkali feldspars. Zeit. Kristallogr. **134**, 381-420, 1971.
817. *Walker F.* Differentiation of the Palisade diabase, New Jersey. Bull. Geol. Soc. Am. **51**, 1059-1106, 1940.

818. *Walker G. P. L.* Crystal concentration in ignombrites. Contr. Mineral. Petrol. 36, 135-146, 1972.
819. *Wasserburg G. J.* The effects of H_2O in silicate systems. J. Geol. 65, 15-23, 1957.
820. *Wasserburg G. J.* The solubility of quartz in supercritical water as a function of pressure. J. Geol. 66, 559-578, 1958.
821. *Wasson J. T.* Meteorites, Classification and Properties. New York: Springer-Verlag, 1974.
822. *Watts B. J.* Relationship between fluid-bearing and fluid-absent invariant points and a petrogenetic grid for a greenschist facies assemblage in the system CaO—MgO—Al_2O_3—SiO_2—CO_2—H_2O. Contr. Mineral. Petrol. 40, 225-238, 1973.
823. *Weeks W. F.* A thermochemical study of equilibrium relations during metamorphism of siliceous carbonate rocks. J. Geol. 64, 245-1270, 1956.
824. *Weidner J. R.* Phase equilibria in a portion of the system Fe—C—O from 250 to 10,000 bars and 400°C to 1200°C and its petrologic significance. Ph. D. dissertation, Pennsylvania State University, 1968.
825. *Weidner J. R.* Equilibria in the system Fe—C—O. Part I; Siderite-magnetite-carbon-vapor equilibrium from 500 to 10,000 bars. Am. J. Sci. 272, 735-775, 1972.
826. *Weisbrod A.* Refinements of the equilibrium conditions of the reaction Fe cordierite$\rightleftharpoons$ $\rightleftharpoons$almandine + quartz + sillimanite (+H_2O). Carnegie Inst. Geophys. Lab., Yearbook 72, 515-522, 1973.
827. *Welch A. J. E.* Solid-solid reactions. In: Chemistry of the Solid State (*W. E. Garner*, ed.). London: Butterworths, pp. 297-310, 1955.
828. *Weyl P. K.* Pressure solution and the force of crystallization — A phenomenological theory. J. Geophys. Res. 64, 2001-2025, 1959.
829. *Weymouth J. H., Williamson W. O.* Some effects of artificial heating on fluorite-bearing albite-granite from St. Austell, Cornwall. Geol. Mag. 44, 69-80, 1957.
830. *White D. E., Brannock W. W., Murata K. J.* Silica in hot spring waters. Geochim. Cosmochim. Acta 10, 27-59, 1956.
831. *White D. E.* Thermal waters of volcanic origin. Bull. Geol. Soc. Am. 68, 1637-1658, 1957.
832. *White D. E., Waring G. A.* Volcanic emanations. In: Data of Geochemistry (*M. Fleischer*, ed.). U.S. Geol. Surv. Prof. Paper 440—K, 1963.
833. *Wiik H. B.* The chemical composition of some stony meteorites. Geochim. Cosmochim. Acta 9, 279-289, 1956.
834. *Wilkinson J.F.G., Vernon R. H., Shaw S. E.* The petrology of an adamellite porphyrite from the New England Bathylith (New South Wales). J. Petrol. 5, 461-488, 1964.
835. *Wilkinson J. F. G.* Petrography of basaltic rocks. In: Basalts (*H. H. Hess, A. Poldervaart*, eds.) New York: Wiley, 1967.
836. *Williams H.* Geology of Crater Lake National Park, Oregon. Carnegie Inst. Publ. 540, 1942.
837. *Williams H., Turner F. J., Gilbert C. M.* Petrography: An Introduction to the Study of Rocks in Thin Sections. San Francisco: Freeman, 1954.
838. *Williams R. J.* Equilibrium temperatures, pressure, and oxygen fugacities of the equilibrated chondrites, Geochim. Cosmochim. Acta 35, 407-411, 1971.
839. *Winkler H. G. F.* Petrogenesis of Metamorphic Rocks, 1st and 2nd eds. New York: Springer-Verlag, 1965, 1967, 1974).
840. *Wood J. A.* On the origin of chondrules and chondrites. Icarus 2, 152-180, 1963.
841. *Wood B. J.* The solubility of alumina in orthopyroxenes coexisting with garnet. Contr. Mineral. Petrol. 46, 1-15, 1974a.
842. *Wood B. J.* Fe^{2+}—Mg^{2+} partition between coexisting cordierite and garnet — a discussion of the experimental data. Contr. Mineral. Petrol. 40, 253-258, 1974b.
843. *Woodford A. O., Harris T. F.* Geological reconnaissance across Sierra San Pedro Martir, Baja California. Geol. Soc. Am. Bull. 49, 1297-1336, 1938.
844. *Wones D. R., Eugster H. P.* Stability of biotite: Experiment, theory and application. Am. Mineral. 50, 1228-1272, 1965.
845. *Wones D. R., Gilbert M. E.* The fayalite-magnetite-quartz assemblage between 600°C and 800°C. Am. J. Sci. 267-A (Schairer Volume), 480-488, 1969.
846. *Wright T. L., KonoshitaW. T., Peek D. L.* March 1965 eruption of Kilauea Volcano and the formation of Ma Kaopuhi Lava Lake. J. Geophys. Res. 73, 3181—3205, 1968.
847. *Wulff G.* Zur Frage der Geschwindigkeit des Wachsthums und der Auflosung der Krystallflachen. Z. Kristallogr. Mineral. 34, 449-530, 1901.
848. *Wyllie P. J.* Heating relationship in the system CaO—MgO—CO_2—H_2O with petrologic applications. J. Petrol. 6, 101-123, 1965.
849. *Wyllie P. J.* Experimental limits of melting in the earth's crust and upper mantle. In: The Structure and Physical Properties of the Earth's Crust (*J. G. Heacock*, ed.). Washington, D. C.: American Geophysical Union, 1971a.
850. *Wyllie P. J.* Role of water in magma generation and initiation of diapiric uprise in the mantle. J. Geophys. Res. 76, 1328-1328, 1971b.
851. *Wyllie P. J.* Limestone assimilation. In: The Alkaline Rocks (*H. Sorensen*, ed.). New York: Wiley, pp. 459-474, 1974.

852. *Wyllie P. J., Tuttle O. F.* Effect of carbon dioxide on the melting of granite and feldspars. Am. Sci. **257**, 648-655, 1959.
853. *Wyllie P. J., Tuttle O. F.* Experimental investigations of silicate systems containing two volatile components. Part II: The effects of NH_3 and HF, in addition to H_2O on the melting temperatures of albite and granite. Am. J. Sci. **259**, 128-143, 1961.
854. *Wyllie P. J., Tuttle O. F.* Experimental investigations of silicate systems containing two volatile components. Part III: The effects of SO_3, P_2O_5, HCl and Li_2O in addition to H_2O, on the melting temperatures of albite and granite. Am. J. Sci. **262**, 930-939, 1964.
855. *Wyllie P. J., Hass J L., Jr.* The system $CaO—SiO_2—CO_2—H_2O$. II—The petrogenetic model. Geochim. Cosmochim. Acta **30**, 525-543, 1966.
856. *Wyrne-Edwards H. R.* Westport map-area, Ontario, with special emphasis on the Precambrian rocks. Geol. Surv. Canada Mem. **346**, 1967.
857. *Yoder H. S., Jr.* Stability of grossularite. J. Geol. **58**, 221-253, 1950.
858. *Yoder H. S., Jr.* Almandine stability range (abs.). Am. Mineral. **40**, 342, 1955.
859. *Yoder H. S., Jr.* Contemporaneous basaltic and rhyolitic magmas. Am. Mineral. **58**, 153-171, 1973.
860. *Yoder H. S., Jr., Eugster H. P.* Phlogopite synthesis and stability range. Geochim. Cosmochim. Acta **6**, 157-185, 1954.
861. *Yoder H. S., Jr., Eugster H. P.* Synthetic and natural muscovites. Geochim. Cosmochim. Acta **8**, 225-280, 1955.
862. *Yoder H. S., Jr., Stewart D. B., Smith J. R.* Ternary Feldspars. Annual Report 1956—1957. Carnegie Inst. Geophys. Lab. Yearbook, pp. 206—214, 1957.
863. *Yoder H. S., Jr., Tillay C. E.* Origin of basalt magmas; an experimental study of natural and synthetic rock systems. J. Petrol. **3**, 342-532, 1962.
864. *Yoder H. S., Jr., Weir C. E.* Change of free energy with pressure of the reaction nepheline + albite = 2 jadeite. Am. J. Sci. **249**, 683-694, 1951.
865. *Young L. D. G.* High resolution spectra of Venus. A review. Icarus **17**, 632-658, 1972.
866. *Заварицкий А. Н.* О некоторых структурных особенностях метеоритов. Метеоритика, № 8, 1950.
867. *Zen E-an.* Metamorphism of Lower Paleozoic rocks in the vicinity of the Taconic Range in west-central Vermont. Am. Mineral. **45**, 129-175, 1960.
868. *Zen E-an.* Construction of pressure-temperature diagrams for multicomponent systems after the method oy Schreinemakers—a geometric approach. U.S. Geol. Surv. Bull. **1225**, 1966.
869. *Zen E-an.* Some topological relationships in multisystems of $n + 3$ phases. II. Unary and binary metastable sequences. Am. J. Sci. **265**, 871-897, 1967.
870. *Zen E-an.* The stability relations of the polymorphs of aluminum silicate; a survey and some comments. Am. J. Sci. **267**, 297-309, 1969.
871. *Zen E-an, Roseboom E. H., Jr.* Some topological relationships in multisystems of $n + 3$ phases. III. Ternary systems. Am. J. Sci. **272**, 677-710, 1972.
872. *Zies E. G.* Temperature measurements at Paricutin Volcano. Am. Geophys. Union Trans. **27**, 178-180, 1946.

Именной указатель

Адамс (Adams) 29
Акелла (Akella) 236
Аллен (Allen) 350, 459
Альвен (Alfvén) 91, 92, 151, 152
Альтхаус (Althaus) 220, 221, 224, 227, 243
Андерс (Anders) 108, 141, 143, 145, 146
Андерсен (Andersen) 115
Андерсон (Anderson) 174
Аннерстен (Annersten) 323
Атертон (Atherton) 221, 213

Баддингтон (Buddington) 403, 440, 441
Байот (Biot) 203
Банди (Bundy) 28
Банкрофт (Bancroft) 344, 345
Банч (Bunch) 134
Барнс (Barnes) 131
Барроу (Barrow) 249
Барт (Barth) 75, 228, 390
Бартон (Barton) 131
Басу (Basu) 332
Батлер (Butler) 34, 246, 296, 323
Бейли (Bailey) 63, 328
Бейтман (Bateman) 370, 371, 419
Бекке (Becke) 185
Белоусов 154
Бенс (Bence) 185
Берман (Berman) 27, 28
Бернем (Burnham) 180, 232, 243, 336—339, 344, 362, 426
Бернер (Berner) 250
Бернштейн (Bernstein) 46
Беттчер (Boettcher) 233, 236, 300, 301, 428
Бёрч (Birch) 344, 345
Бландер (Blander) 99, 143
Блейк (Blake) 328
Блоксэм (Bloxam) 327
Бойд (Boyd) 237, 244, 318, 326, 332, 447, 459, 460, 461
Болдуин (Baldwin) 170, 172
Болк (Balk) 434
Боттинга (Bottinga) 342, 344, 382
Боуэн (Bowen) 49, 53, 102, 103, 129, 134, 338, 346, 354, 355, 357, 359, 362, 364, 371, 374—376, 379, 387, 388, 397, 411, 430—432, 446
Братерс (Brothers) 327
Браун (Braun) 109, 140, 218, 258, 260, 273, 277—279, 406
Бретт (Brett) 141, 171
Бриндли (Brindley) 195
Брини (Bryhni) 331
Бруэр (Brewer) 17, 154
Брэгг (Bragg) 196
Бурке (Burke) 187
Бухвальд (Buchwald) 132
Бхаттачарджи (Bhattacharji) 6, 366
Бюргер (Buerger) 201

Вальдбаум (Waldbaum) 228, 229, 242, 244
Ван Беммелен (Van Bemmelen) 154
Вант-Гофф (Van't Hoff) 250
Ван Шмус (Van Schmus) 118, 134, 145
Вассербург (Wasserburg) 210, 334, 337, 338
Вашкен (Washken) 201
Вейднер (Weidner) 245, 246, 306
Вейзеккер (Weizäcker) 91
Вейль (Weill) 53, 342, 344, 382
Вейсброд (Weisbrod) 240—242, 302
Вельде (Velde) 220, 227
Вернон (Vernon) 185, 226
Виик (Wiik) 110
Вильямс (Williams) 79
Винклер (Winkler) 177, 219, 236, 249, 250, 252, 254, 379
Вирго (Virgo) 197
Воларович 342
Вуд (Wood) 97, 98, 118, 138, 143, 145, 147

Гамильтон (Hamilton) 420
Гангули (Ganguly) 220, 222—225, 239, 261, 284—286, 294, 318
Ганн (Gunn) 457
Гарнер (Garner) 67
Гаррелс (Garrels) 44, 251
Герни (Gurney) 11
Герцог (Herzog) 109
Гёрри (Gurry) 20, 21, 59
Гидотти (Guidotti) 266, 284, 294, 296
Гилберт (Gilbert) 235, 237
Гилдебранд (Hildebrand) 11
Гласстон (Glasstone) 20, 23
Говард (Howard) 251
Голви (Galwey) 189
Голдсмит (Goldsmith) 30, 31, 33, 62, 64, 315
Гольдберг (Goldberg) 98
Гольдшмидт (Goldschmidt) 162, 250
Гольдштейн (Goldstein) 101, 132
Горансон (Goranson) 336—338
Гордон (Gordon) 33, 233, 234, 309, 310, 314, 315
Гоулс (Goles) 143, 234
Гоус (Ghose) 36, 197

Грант (Grant) 250, 297, 299
Граф (Graf) 30, 31, 33, 315
Грегг (Gregg) 66, 67
Григгс (Griggs) 73, 199, 201, 203
Гризенс (Gresens) 327
Грин (Green) 226, 283, 302, 324, 325, 329, 349, 381, 384
Гринвуд (Greenwood) 33, 55, 67, 86, 161, 180, 195, 196, 224, 233, 234, 236, 237, 239, 267, 273, 309, 310, 314, 315, 318
Гриффен (Griffen) 223
Гроссман (Grossman) 92, 99, 143
Гроут (Grout) 461
Гуггенхейм (Guggenheim) 13
Гудспид (Goodspeed) 205
Гусынин 227

Дайнес (Dienes) 196
Даниэлсон (Danielson) 29, 30
Даннинг (Dunning) 25
Даркен (Darken) 20, 21, 59
Де Вард (De Waard) 266
Де-Вор (DeVore) 34
Дей (Day) 227, 272, 459
Дейвис (Davis) 337—339, 363
Дейли (Daly) 434
Дефай (Defay) 8
Джаффе (Jaffe) 237, 265, 299
Джеггер (Jaggar) 464
Джонс (Jones) 189
Джонсон (Johnson) 183
Джоханнес (Johannes) 309, 310, 318
Дир (Deer) 397—399, 402—404, 406
Доан (Doan) 132
Додд (Dodd) 145, 241, 291, 293, 294
Доллмейер (Dallmeyer) 241, 291, 293, 294, 329
Доннэн (Donnan) 13
Драйсен (Draisin) 419
Дрейк (Drake) 53, 283

Епик (Öpik) 165

Заварицкий 140
Зандер (Sander) 198
Зейферт (Seifert) 197, 223, 231, 238, 250, 279, 280, 283
Зен (Zen E-An) 218, 224, 252, 271, 272
Зингер (Singer) 165
Зюсс (Suess) 123, 143, 151, 152

Иванов 227
Иохансен (Johannsen) 75, 79, 80
Ито (Ito) 324

Йодер (Yoder) 29, 228, 231, 234, 324, 325, 350, 371, 374, 375, 381, 410, 426

Калверт (Calvert) 195
Камб (Kamb) 200
Камерон (Cameron) 153
Кани (Kani) 342
Каписава (Kanisawa) 223
Кармайкл (Carmichael) 452
Каротке (Karotke) 227
Кауфман (Kaufman) 101
Кац (Katz) 99, 143
Кейл (Keil) 104, 115, 147
Кеннеди (Kennedy) 29, 217, 234, 239, 301, 324, 397
Керри (Currie) 241
Керрик (Kerrick) 220, 221, 227, 259, 266
Кёйпер (Kuiper) 152
Кисманн (Keesmann) 232
Кистлер (Kistler) 428
Клаван (Clavan) 34
Кларк (Clark) 426
Клоос (Cloos) 419, 434
Клоц (Klotz) 13, 14
Комар (Komar) 366
Комптон (Compton) 422
Коржинский 54, 272
Корнпробст (Kornprobst) 220
Костер ван Гроос (Koster van Groos) 339, 449, 477
Коффман (Koffman) 134
Коэн (Cohen) 101
Кранк (Kranck) 34, 40, 321—323
Краускопф (Krauskopf) 363, 453, 480
Крачек (Kracek) 346
Крейг (Craig) 121, 123
Крец (Kretz) 6, 34, 37, 40, 183, 187, 189, 191—194, 213, 242, 244, 268, 294
Крист (Christ) 44
Кристи (Christie) 200
Кросс (Cross) 75
Кудо (Kudo) 53
Кумс (Coombs) 250, 252, 449
Куно (Kuno) 462
Курепин 234, 235, 239
Кусиро (Kushiro) 324—326

Лавес (Laves) 64
Лал (Lal) 296
Лаример (Larimer) 99, 143
Ларсен (Larsen) 387, 393, 394, 413—416, 418—420, 440, 446
Латимер (Latimer) 91, 99
Левер (Lever) 56
Левин 143
Линдсли (Lindsley) 234, 403
Липман (Lipman) 462
Лиу (Liou) 215, 219, 220, 250, 252, 254, 265, 300, 306
Ловеринг (Lovering) 140, 411
Лорд (Lord) 143
Лоуман (Lowman) 155, 169, 171
Лут (Luth) 228, 371
Луи (Liou) 82
Лю (Liu) 101

Маеда (Мауеда) 138—140, 145, 146
Майерс (Myers) 420
Мак-Грегор (MacGregor) 324, 326, 327, 332
Мак-Доналд (MacDonald) 200
Мак-Каллум (McCallum) 128
Мак-Колл (MacColl) 437
Мак-Коннелл (McConnell) 73
Мак-Намара (McNamara) 258
Маркус (Markus) 30

Маррингер (Marringer) 140
Марфунин 228
Маршалл (Marshall) 44
Матер (Mather) 258, 260
Маттес (Matthes) 234
Махон (Mahon) 479
Мейер (Meyer) 452
Мейсон (Mason) 110, 111, 124, 128
Мендел (Mandel) 56, 57
Мердок (Murdock) 165
Меррихью (Merrihue) 109
Мец (Metz) 313—315
Миллер (Miller) 415
Миллхоллен (Millhollen) 381
Минаками (Minakami) 342, 343, 452
Миш (Misch) 201, 205, 206, 439
Мишель-Леви (Michel-Lévy) 354
Миясиро (Miyashiro) 177, 178, 250, 260
Мозесман (Mosesman) 27
Морган (Morgan) 331
Морзе (Morse) 228
Мори (Morey) 210, 339, 363
Морлок (Morelock) 139
Муан (Muan) 102, 105, 366, 367, 370
Мур (Moore) 283, 284, 458
Мурхаус (Moorehouse) 296
Мюллер (Mueller) 6, 34, 53, 179, 234, 236, 239, 244, 245, 319, 322, 323

Ней (Ney) 165
Немото (Nemoto) 470, 471
Неру (Nehru) 366
Ниггли (Niggli) 75, 79
Николс (Nichols) 381
Нитш (Nitsch) 219
Нокколдс (Nockolds) 76, 79, 421, 433
Нордли (Nordlie) 466, 467, 475
Нортон (Norton) 34, 283
Ньютон (Newton) 29, 33, 217, 220, 224—226, 235, 236, 301, 302

Огилви (Ogilvie) 101
Олби (Albee) 250, 252, 282, 286, 289
Оллер (Aller) 123
Олсен (Olsen) 6, 127, 129, 132, 134, 141, 234, 239
Орвилл (Orville) 228
Осанн (Osann) 75
Осборн (Osborn) 102, 105, 366, 367, 370, 385, 397
Оуэн (Owen) 101

Паттерсон (Patterson) 140
Перри (Perry) 273
Перчук 239
Пивинский (Piwinskii) 381
Пиккеринг (Pickering) 91
Писториус (Pistorius) 234
Питцер (Pitzer) 27
Попп (Popp) 235
Пост (Post) 73
Прайор (Prior) 110, 117, 121, 124
Пресналл (Presnall) 378
Пригожин (Prigogine) 8
Пухан (Puhan) 314, 315, 317

Разук (Razouk) 66, 67
Раймахашай (Raymahashay) 478
Райт (Wright) 467
Рамберг (Ramberg) 5, 17, 30, 34, 81, 82, 88, 154, 169, 200, 203, 204, 207, 249, 250, 259—261, 263, 267, 269, 435, 437
Рамсей (Ramsay) 199, 202, 204
Ратерфорд (Rutherford) 247
Ревердатто 177
Рейнолдс (Reynolds) 109
Рейнхардт (Reinhardt) 241
Рёддер (Roedder) 53, 346, 408
Риббе (Ribbe) 223
Риблинг (Riebling) 333
Рид (Read) 123, 183, 438
Рингвуд (Ringwood) 104, 115, 123, 127, 133, 140, 143—146, 170, 324, 325, 329, 349, 381, 384
Ричардсон (Richardson) 222—224, 226, 240, 241, 284, 301
Роби (Robie) 244
Робинсон (Robinson) 237—239, 265, 299
Розебум (Roseboom) 272
Розенфельд (Rosenfeld) 205
Рой (Roy D.) 234
Рой (Roy R.) 234
Роско (Roscoe) 345
Росс (Ross) 238, 454, 456
Роуз (Rose) 475

Саксена М. (Saxena Mona) 6
Саксена С. (Saxena S.) 6, 12, 36, 37, 197, 234
Салли (Sully) 101
Сато (Sato) 467
Саурамо (Sauramo) 73
Саха (Saha) 100
Сахама (Sahama) 452
Сек (Seck) 230, 231
Сердам (Surdam) 252
Силвестр (Sylvester) 200
Симидзу (Shimizu) 164
Симон (Simon) 27, 28
Сиппел (Sippel) 62, 64, 65
Скарф (Scarfe) 448
Скиппен (Skippen) 313—317, 321, 322
Скотт (Scott) 131
Слонимский 143
Смит (Smith) 174, 183, 223, 228—230, 234—236, 366, 454
Сорби (Sorby) 140, 145
Спрай (Spry) 205
Стаатц (Staatz) 206
Стаут (Stout) 273
Стойбер (Stoiber) 475
Сторре (Storre) 227
Стюарт (Stewart) 338, 371
Сундиус (Sundius) 235, 237
Суэнбенк (Swainbank) 328

Таттл (Tuttle) 30, 129, 228, 315, 338, 339, 362, 371, 374, 375, 379, 387
Тейлор (Taylor) 172, 174
Тернбалл (Turnbull) 25
Тернер (Turner) 80, 177, 250
Тернок (Turnock) 219
Тилли (Tilley) 249, 374, 375, 381, 410, 426

Томас (Thomas) 166
Томпсон (Thompson) 12, 82, 220, 221, 228, 229, 242, 252, 254, 283, 289, 300, 306—308
Торнтон (Thornton) 387
Троммсдорф (Trommsdorff) 239, 312, 317, 318
Тулмин (Toulmin) 131

Уайт (White) 470, 471, 474, 478, 479
Уикс (Weeks) 60
Уилли (Wyllie) 6, 236, 337, 339, 350, 381
Уилкинсон (Wilkinson) 449
Уильямс (Williams) 141, 196, 385, 403, 458
Уир (Weir) 29
Улиг (Uhlig) 141
Уокер (Walker) 457
Уонс (Wones) 231, 286, 318, 446
Уоринг (Waring) 470, 471, 474
Уоссон (Wasson) 107
Уруно (Uruno) 223
Уэйджер (Wager) 397—399, 402—404, 406
Уэйл (Weyl) 198

Файрмен (Fireman) 109
Файф (Fyfe) 67
Фарберг (Varberg) 303, 306
Фелтам (Feltham) 187, 188, 192, 201
Феннер (Fenner) 364
Ферхуген (Verhoogen) 200, 451, 456
Филпоттс (Philpotts) 442
Фиш (Fish) 143, 144, 146
Фишер (Fisher) 25
Флейшер (Fleischer) 339
Флори (Flory) 334
Фогт (Vogt) 354
Фодор (Fodor) 134
Форбс (Forbes) 238, 239, 328
Фосетт (Fawcett) 231
Фредрикссон (Fredricksson) 104, 127, 132, 136, 147
Френч (French) 180, 245, 246, 306
Фридмен (Friedman) 343
Фудали (Fudali) 448
Фухс (Fuchs) 132
Фуллман (Fullman) 183
Фэрберн (Fairbairn) 198

Хан (Hahn) 203
Хария (Hariya) 301
Харкер (Harker) 30, 54, 258, 315, 394
Хаскелл (Haskell) 73
Хаттон (Hutton) 218
Хауи (Howie) 34
Хаунслоу (Hounslow) 283, 284
Хафнер (Hafner) 197
Хаями (Hayami) 195
Хельгессон (Helgesson) 55, 227
Хельнер (Hellner) 236
Хеминг (Heming) 452
Хемли (Hemley) 220
Хенсен (Hensen) 226, 302
Херд (Heard) 31, 203
Херлбут (Hurlbut) 418, 433
Херринг (Herring) 184
Хесс (Hess) 250, 281, 282, 294, 334, 410—412
Хессельгессер (Hesselgesser) 210, 363
Хиетанен (Hietanen) 250, 413, 420, 428, 437, 440
Хилл (Hill) 408
Хинриксен (Hinrichsen) 234, 236
Хойл (Hoyle) 152
Холгейт (Holgate) 346, 347, 404
Холдуэй (Holdaway) 219, 224
Холл (Hall) 30
Холлистер (Hollister) 185, 211—213
Хоффер (Hoffer) 317
Хошек (Hoschek) 219, 220—223, 250, 284, 287
Хсю (Hsu) 219, 231, 232, 234, 241, 286, 330
Хуан (Huang) 227

Чао (Chao) 108
Чарльз (Charles) 238
Чаттерджи (Chatterjee) 227
Чемберлин (Chamberlin) 143
Чиннер (Chinner) 264, 287—289

Шарапов 177
Шварц (Schwarcz) 131, 140
Шерер (Schairer) 102, 103, 134
Шеферд (Cherpherd) 464
Шмидт (Schmidt) 420
Шокли (Shockley) 183
Шорт (Short) 180
Шоу (Shaw) 338, 343—345, 357
Шпейдель (Speidel) 370
Шпенглер (Spengler) 338
Шпитцер (Spitzer) 151
Шрейер (Schreyer) 223, 238, 250, 279, 280, 283

Эванс (Evans) 227, 239, 266, 294, 296, 312, 317, 318
Эварт (Ewart) 445, 452
Эгглер (Eggler) 426, 427
Эгглтон (Eggleton) 218
Эдмундс (Edmunds) 213
Эйгстер (Eugster) 179, 231, 242, 286, 318, 446
Эйккен (Eucken) 91
Эйнштейн (Einstein) 345
Эллиот (Elliot) 203
Эллис (Ellis) 479
Энгел (Engel A.) 268, 296, 440
Энгел (Engel C.) 268, 296, 440
Эрнст (Ernst) 89, 195, 236, 237, 244, 319, 320, 324, 327, 328
Эскола (Eskola) 80—81
Эссен (Essene) 170, 327, 330

Юри (Urey) 91, 92, 95, 97, 99, 121, 123, 138—146, 150, 152

Янс (Jahns) 338

Предметный указатель

Адамеллит 77
Адирондакский анортозитовый массив 399, 441
Агпаитовая область состава 390
Азот 96
Айдахо, батолит 395, 413, 420, 440
Акмит 235
Активированный комплекс 20
Активность 10
— растворенного электролита 12
— средняя 12
Актинолит 243
Алабандин 112, 115,
Алмаз 14, 27, 112, 144
Алунит 479
Альбит 229
Альмандин 231, 233
Аляскитовые граниты 440
Амфиболы 236
Анатексис 352, 378
Андалузит 281
Андезит 77
Андрадит 233
Анортит 229
Анортозиты 441
Антофиллит 68, 84, 86, 236, 299
Аррениуса уравнение 341
Атакситы 114
Ахондриты 115, 116, 127

Бадделеит 173
Базальты 77
Беньофа зона 178, 179
Беггильда прорастания 230
Бинарные растворы в гравитационном поле 18
Биотит 218, 231, 247
Болд-Маунтин, плутон 421
Болд-Рок, плутон 421
Бонсал, тоналиты 418
Брусит 66, 309
Будинаж 204
Буфер FMQ 223, 226
— HM 219, 223, 224
— NNO(Ni — NiO) 219, 222—224, 226, 231
— QFM 220, 223, 226, 231
Бушвелдский габброидный комплекс 354, 411

Вайракит 215, 252
Валь-Маленко, серпентинитовый массив 317
Вариационные диаграммы 385, 387
Венера, галогенные соединения 163
— кинетика образования CO_2 159
— количество воды 160
— окислительная обстановка 161
— реакции, идущие с образованием CO_2 158
— химизм и петрология 155
— химическая зональность атмосферы 164
Взрывной процесс в звездах 98
Взрывные кратеры 107
Видманштеттова структура 112, 113, 116
Витлокит 112
Включения, ассимиляция и изменения 430
— родственные 430, 433
Влияние гравитационного поля, на минеральные равновесия 17
Воды горячих источников 478
Вулканическая пыль 456
Вулканические и гипабиссальные породы, минералогия 444
— флюиды 463
Вулканический пепел 456
Вулканы и вулканические отложения 449
Вульфа теорема 182
— точка 182
Вязкое течение 341
Вязкость 71, 342

Габбро 77
Габброидная серия 354
Габбро-эклогитовый переход 324
Газ идеальный 9
— неидеальный 9
Газовые облака 90
Газы магматические 464
Гарабал-Хилл — Глен-Файн, плутон 421
Геденбергит 235
Гексаэдриты 114
Гельмгольца свободная энергия 182, 183
Гематит 59
Гиббса — Дюгема отношение 8, 361
Гиббса правило фаз 17, 271
Гибонит 112
Гидрогранаты 234
Гидроспессартин 234
Глаукофан 237
Глаукофановые сланцы 323
Глен-Клова, гнейсы 264
Гленмуирит 77
Голубые сланцы 327
Горячие источники 464

Градиент концентрации 21
Гранаты 231, 240
Гранатовые пироксениты 323, 328
Гранди́т 219, 220
Гранит 77
Гранитизация 437, 438
Гранодиорит 77
Гранулитовая фация 301
Графит 27
Гренвилл, геологическая провинция 440
Гроспидиты 323, 324, 328
Гроссуляр 86, 233
Грюнерит 236

Давление осмотическое 13
Динки-Крик, биотитовые граниты 377
Дафнит 219
Дацит 77
Делленит 77
Деформация катакластическая 71
— перекристаллизации 71
Джульский мрамор 203, 204
Диагенез и метаморфизм 250
Диаграммы вариационные 385, 387
— вычитания 385
— ACF 83
— AKF 83
Диаспор 221
Диаморфные превращения 194
Диопсид 86
Диорит 77
Диссоциация, кинетика 65
Дифференциация базальтовой магмы 354, 355, 364, 393
— гетерогенная 355, 359
— гипабиссальных и вулканических магм 461
— гомогенная 355
— при высоких давлениях 380
— — росте кристаллов 411
Дифференцированные габброидные комплексы 397
— диабазовые силлы 461
Диффузия 21
— в неидеальных системах 22
— кристаллической решетки 65
— обратная 23
Добреелит 112, 114
Доннэна и Гуггенхейма теория 13
— мембраны 13
— эффект 46
Дорейт 77
Дулут, габброидный массив 462

Естественные ряды магматических горных пород 354

Жадеит 235
Жедрит 84, 236, 299
Железорудные формации 34, 318
Жилы выполнения 205
— замещения 205

Зеленосланцевая фация, петрогенетические сетки 277
Зональность в плагиоклазах 61
— состава в кристаллах метаморфических минералов 211

Игнимбриты 450
Известково-щелочная серия 76, 354, 364
Известково-щелочные магмы, происхождение 428
— — физико-химические аспекты дифференциации 422
— плутонические комплексы 412
Изограда, определение 249, 265
Изостазии теория 154
Ийолиты 429
Индекс-минералы 215, 249
Интеркумулятивные кристаллы 398

Йеллоунайф, группа 194
Йотунит 396

Кальдерное проседание 434
Кальциохондродит 309
Кальцитовые мраморы 203
Камасит 112, 115, 118, 173
Каолинит 220, 251, 479
Карбонатиты 355, 429
Карлсбергит 112
Картридж-Пасс, тоналиты 377
Катакластический поток 199
Квазиравновесная модель 56
Кварц 68
Кварцевые толеиты 390
Квебекский комплекс 268
Кимберлиты 429
Кинетика деформации пород 70
— диссоциации 65
— кристалла 61
— перекристаллизации и диффузии 61
— сложных гетерогенных реакций 67
Классификация магматических пород 77
— метеоритов 109
— минеральных фаций 80
— химическая 75
Когенит 112, 114, 140
Кольцевые дайки 353
Конденсация из газа солнечного состава 91
Конноды 88
Константа удельной скорости 20
Константы равновесия 14, 16
Концепция зон метаморфизма 249, 250
— изоград 249, 250
— локального равновесия 54
— фаций 80, 249
Кордиерит 86, 225, 240, 281, 301
Коэсит 108, 140
Коэффициент активности средний 13
— диффузии 21
— летучести 9
Коэффициенты активности 10
— — ионные 13
«Кривая прибавления воды» 466
Кривые распределения, или конноды 88
Кристаллизация амфиболов и слюд 376
— и гетерогенная дифференциация магм 364
— изотермическая и адиабатическая 374

Кристаллизация квазиравновесная 137
— кинетические аспекты 187
— равновесная 135
— фракционная 135
Кристаллобластический ряд 184, 185
Куммингтонит 60, 84, 236
Кумуляты 398

Лавовые потоки 450
Лавсонит 215
Лакколиты 352
Лампрофиры 429
Латит 77
Лестер-Ривер, силл 461
Летучесть 9
Ликвидусные соотношения в магме, влияние воды 374
Линии течения 434
Ломонтит 215
Лополит дифференцированный 353
Луна 170
— крупные структуры поверхности 170
— породы и минералы 172
— эволюция 171
Лунные базальты 173

Магматические летучие компоненты, растворенные формы 476
— плутоны, структурная обстановка и способ становления 434
— породы, области состава 389, 390
— — — — агпаитовая 390
— — — — миаскитовая 390
— — — — экеритовая 390
— — условия залегания 350
Магмы, влияние давления 344
— — содержания воды 342
— вязкость 341
— несмесимость 346
— определение 333
— плотность 340
— происхождение 348
— растворимость летучих компонентов 335
Магнезиорихтерит 238
Магнетит 59, 247
Мангерит-анортозитовые комплексы 441
Мангериты 77, 441
Мантия, состав 380, 381
Маргулеса константы 12
Марс 166
Маскелинит 110
Маскокский интрузив 366
Массоперенос 54, 55
Межзвездная пыль 90
Межповерхностная свободная энергия 182, 183
Мелилит 391
Меркурий, атмосфера и поверхность 165
Метаморфизм, механизмы 180
— определение 177
— типа Барроу 439
— ультраосновных пород 317
Метаморфические ассоциации, метод интерпретации 273
— зоны 249
— породы, образование зародышей и рост кристаллов 189
— — происхождение макротекстур 201
— — — неоднородностей состава 206
— — термодинамические факторы пространственной неоднородности состава 207
— реакции, скорости 194
Метеориты, валовой химизм 121
— давление при образовании 140
— датировка событий в их истории 108
— железные, или металлические 107, 112
— железокаменные 107, 114
— каменные 107, 115
— корка плавления 108
— общая характеристика 107
— органические соединения 131
— происхождение 141
— распределение элементов 133
— реакции с участием соединений серы и фосфора 131
— — — — углерода 129
— состояния окисленности и гидратированности 126
Метеоры 107
Метод следов 109
Механизм диффузии 71
Миаскитовая область состава 390
Мигматиты 331, 352
Микроструктуры и текстуры, происхождение 182
Минеральные фации метаморфических пород 249
Минералы, экспериментальная оценка стабильности 215
Миннесотаит 239
Моновариантные реакции с участием газов 29
Монтмориллоноиды 44, 250
Монтрей, порцелланиты 195
Монцонит 77
Мори — Скрейнемакерса правило 272
Морин, анортозитовый массив 441
Мраморы 270
Мультисистемы с отрицательным числом степеней свободы 272
Мусковит 226, 242

Наждак 221
Наксос, месторождение наждака 224
Неравновесная ионизация 100
Несваренные туфы 455
Несмесимость жидкостей 346
— или распад 11
— у щелочных полевых шпатов 61
Нефелиновые сиениты 429
Никс-Олимпика, марсианский вулкан 168, 169
Нинингерит 112
Нормативные минералы 79
Нормативный минеральный состав 79
Нотч-Пик, монциниты 437
Нуклеосинтез 108

Области состава магматических пород 390
Образование зародышей 23
— — в конденсированных системах 25
— — — метаморфических породах, «линейный закон» 190

Образование зародышей в метаморфических породах, «руководящий закон» 191
— — — — — «экспоненциальный закон» 190
Обсидиан 343
Океанизация 155
Окислительный потенциал 14
Ол-Доиньо-Ленгаи, вулкан 429
Оливин 234
Ольдгамит 112
Орданшит 77
Ориентировка минералов, кинетическая модель 201
— — типы 198
— по форме зерен 198
Осборнит 112

Палисейд, силл 461
Палласиты 114
Палящие тучи 451, 455
Папус-Флэте, плутон 199
Парагонит 226
Паргасит 236, 237
Паркутин, вулкан 453
Парные метаморфические пояса 178
Парциальное плавление 378
Пелитовые породы с антофиллитом и жедритом 299
Пемза 456
Пемзовые потоки 451
Пепел 455
Перекристаллизация 199
Пересчет по Ниггли 75
Переходы однокомпонентные 27
Периклаз 309
Перистериты 230
Перлиты 454
Пертиты 62
Петрогенетические сетки 277, 278
Пирокластика 451
Пироксен 234
Пироксферроит 173
Пиролит 381
Пироп 233
Пирофиллит 220
Плагиоклазовый твердый раствор 229
Плагиоклазы 61
Планетезимали (протопланеты) 151
Планеты земной группы, общие физические параметры 149
— — — происхождение и эволюция 150
— — — состав атмосфер 150
Планка постоянная 20, 72
Пластический поток 56
Плессит 112, 116, 118
Плоскостные структуры течения 434
Плутонические породы сложного происхождения 437
Поверхности насыщения 371
Поверхностная свободная энергия 182
Поверхность критической недосыщенности 391
Подвижность кристаллической решетки вещества 64
Полевые шпаты 228
Полимеризация 334
Полимиктовые структуры в хондритах 116
Полиморфы Al_2O 224
Портландит 309
Постепенное обрушение 434
Правило фаз 17, 271
Прайора правила 117, 123
Превращения твердофазовые моновариантные 29
Процессы ионные 43
— квазиравновесные в изотермических условиях 58
— — — условиях градиента температуры 56
Псевдолейцит 448
Путь кристаллизации 365

Равновесие кристалл — расплав 47
— мозаичное 54
— обменное 33
— осмотическое 13
— реакции и уравнения 14
— сложное 40
Раздвигание океанического дня 155
Раскаленные лавины 455
Расслоенность ритмическая 397
— скрытая 398
Расслоенные габброидные комплексы 354, 364
Раствор идеальный, или совершенный 11
— регулярный 11, 19
— симметричный неидеальный 12
Растворимость летучих компонентов 334
Реакционная серия Боуэна 446
Рибекит 236
Рике принцип 198
Риодацит 77
Риолит 77
Рихтерит 238
Робул, кальдера 452
Родоначальная магма 364
Родонит 128
Рост зерен в металлах 187
Рубидокс-Маунтин, граниты 418

Санидин 242, 247
Сан-Маркос, габбро 418
Сан-Хуан, вулканическая провинция 446
Сапфирин 270
Саркопсид 112, 132
Саха уравнение 93
Сваренные туфы 455
Свободная энергия смешения 12
Северо-Восточная Японская дуга 179
Сжимаемость 28
Сиенит 77
Силлары 455
Силлы 353
Симплектит 329
Синоит 112
Синтексис 431
Система $CaAl_2Si_2O_8 — SiO_2 — H_2O$ 217
— $CaO — Al_2O_3 — SiO_2 — CO_2 — H_2O$ 306
— $CaO — Al_2O_3 — SiO_2 — H_2O$ 300
— $CaO — Al_2O_3 — SiO_2 — Na_2O$ 86
— $CaO — MgO — CO_2$ 30
— $CaO — MgO — SiO_2 — CO_2 — H_2O$ 313
— $Fe — C — O$ 245

Система Fe — Ni — P 102
— FeO — Al_2O_3 — SiO_2 — H_2O — O_2 284
— FeO — MgO — SiO_2 102
— K_2O — MgO — Al_2O_3 — SiO_2 — H_2O 279
— MgO — Al_2O_3 — SiO_2 — CaO 84
— MgO — Al_2O_3 — SiO_2 — FeO 83
— MgO — Al_2O_3 — SiO_2 — K_2O 85
— MgO — Al_2O_3 — SiO_2 — Na_2O 85
— MgO — FeO — Fe_2O_3 — SiO_2 366
— MgO — FeO — SiO_2 134
— MgO — SiO_2 — H_2O — CO_2 309
— Mg — Si — O_2 — H_2 209
— $NaAlSi_3O_8$ — $CaAl_2Si_2O_8$ — $KAlSi_3O_8$ — SiO_2 — H_2O 370
— $NaAlSiO_4$ — $KAlSiO_4$ — SiO_2 447
— $NaAlSiO_4$ — $KAlSiO_4$ — SiO_2 — H_2O 448
— O — Si — Mg — Fe — Ni — P 101
— SiO_2 — K_2O — Al_2O_3 — FeO — H_2O 289
— Zn — Fe — S 131
Скарны 270
Скергаардский габброидный комплекс 354, 395, 399
Складки 202
Скрейнемакерса метод анализа фазовых равновесий 177
— правила 271
«Собственная подвижность» 208
Солнечная система, проблема происхождения 90
— туманность 91, 143
Сорета эффект 356
Составы кислых и щелочных пород 392
Состояние промежуточное, или активированное 20
Спессартин 231, 233
Спуррит 309
Стабильность внешняя 42
— внутренняя 42
— твердых растворов 239
Ставролит 185, 281, 283, 284
Статистическая единица 10
Стиллуотерский габброидный комплекс 406
Стильпномелан 218
Стресс 71
Структуры силикатных расплавов 333
Сьерра-Невада, батолит 413, 419

Тальк 68, 86, 239, 309
Таммановская температура 64
Твердые тела в космическом пространстве 90
Текстура спирали, или снежного кома 205
Тектониты 198
Тени давления в кварце 205
Теория абсолютных скоростей реакции 20
Тералит 77
Тешенит 77
Тоналит 77
Точка ползучести 203
Транквилитит 173
Трахит 77
Трахитоидность магматическая 398
Тремолит 86, 244
Троилит 112, 115, 173
Тройные полевые шпаты 230, 231
Туфы несваренные 455
— сваренные 455
Тэнит 112, 118, 132, 141, 173

Углеводороды 130
Углерод 94, 95
Ультраосновные породы 317, 332
Уравнение равновесия 16
Уравнения состояния 7, 8
— — и химический потенциал чистых газов 8, 9

Фазовые равновесия, геометрический анализ 271
Фазы конденсированные 9
— переменного состава 10
Факолиты 351
Фактор дилюции 100
— сжимаемости 9
Фаррингтонит 112, 132
Фассаит 329
Фация амфиболитовая 249, 260, 261
— глаукофановых (или голубых) сланцев 249, 326, 327
— гранулитовая 249, 266, 267
— зеленосланцевая 249, 252, 254
— лавсонитовая 249, 250
— роговиковая 249
— санидинитовая 249
— цеолитовая 249, 250
— эклогитовая 249
Фенитизация 429
Фениты 429
Ферристильпномелан 218
Феррит 104, 368
Ферросилит 234, 235
Ферротремолит 236
Фикка законы 21, 358
Флогопит 231
Флюидная фаза, отделение от кристаллизующейся магмы 361
Фонолит 77
Фракционная кристаллизация 354, 364
Фумаролы 464

Хаконе, вулканическая провинция 462
Харклес, кварциты 199
Хпастолитовая структура 185
Хлорит 218
Хлоритоид 220, 284
Хондриты 116, 126
— метаморфизм 145
— механизмы ликвидусной кристаллизации 134
— петрография 118
— происхождение металлических компонентов 138
— углистые 116, 128
— энстатитовые 115, 127
Хондры, главные типы 118

Хуттенлохера прорастания 230

Цирконолит 173

Чарнокиты 305
Чермака молекула 326
Чермакит 87, 220
Число степеней свободы системы 15

Шонкин-Саг, лакколит 430
Шрейберзит 112—114, 132

Щелочные базальты 429
— полевые шпаты 62
— породы 428

Экеритовая область состава 390
Эклогиты 323, 324, 329
Электродные потенциалы 13
Электролит водный 12
Элементы-примеси, распределение 38
Эндион, силл 461
Энстатит 68, 86, 235
Эпидот 219
Эссексит 77

Южно-Калифорнийский батолит 440

Содержание

Предисловие. *Перевод М. А. Богомолова* 5
1. Энергетические основы. *Перевод М. А. Богомолова* . 7
2. Равновесия минеральных систем. *Перевод М. А. Богомолова* 27
3. Кинетика минеральных систем. *Перевод М. А. Богомолова* 54
4. Классификация горных пород. *Перевод П. П. Смолина* 75
5. Химические и петрогенетические процессы в космическом пространстве. Перевод *П. П. Смолина* 90
6. Метеориты. Перевод *П. П. Смолина* 107
7. Планеты земной группы. *Перевод П. П. Смолина* . . 148
8. Метаморфизм и его механизмы. *Перевод М. А. Богомолова* 177
9. Метаморфические минералы. *Перевод М. А. Богомолова* 215
10. Минеральные фации метаморфических пород. *Перевод М. А. Богомолова* 249
11. Экспериментальное и теоретическое исследование метаморфических систем. *Перевод М. А. Богомолова* . . . 271
12. Свойства, происхождение и обстановка развития магм. *Перевод П. П. Смолина* 333
13. Дифференциация и кристаллизация магм. *Перевод П. П. Смолина* 354
14. Физико-химические особенности и способы формирования магматических плутонов. *Перевод П. П. Смолина* 389
15. Вулканизм и вулканические флюиды. *Перевод П. П. Смолина* 443

Список литературы 481
Именной указатель 507
Предметный указатель 511

УВАЖАЕМЫЙ ЧИТАТЕЛЬ! Ваши замечания о содержании книги, ее оформлении, качестве перевода и другие просим присылать по адресу: 129820, Москва И-110, ГСП, 1-й Рижский пер., д. 2, издательство «Мир».

„НАУКИ О ЗЕМЛЕ“ ИБ № 1783

Р. Мюллер, С. Саксена
ХИМИЧЕСКАЯ ПЕТРОЛОГИЯ

Ст. научный редактор М. Е. Яковенко
Научный редактор В. И. Чернышова
Мл. научные редакторы Т. С. Егорова и А. В. Швыряева
Художник С. А. Бычков
Художественный редактор Б. Н. Юдкин
Технический редактор Л. П. Чуркина
Корректор А. Я. Шехтер

Сдано в набор 24.06.80.
Подписано к печати 16.10.80.
Формат 70×108 1/16.
Бумага типографская № 1.
Гарнитура обыкновенная. Печать высокая.
Объем 16,25 бум. л. Усл. печ. л. 45,50.
Уч.-изд. л. 44,16. Изд. № 5/0246.
Тираж 3100 экз. Зак. 0889. Цена 7 р. 10 к.

ИЗДАТЕЛЬСТВО «МИР»
Москва, 1-й Рижский пер., 2.

Ордена Трудового Красного Знамени
Московская типография № 7 «Искра революции»
Союзполиграфпрома Государственного Комитета СССР
по делам издательств, полиграфии и книжной торговли.
Москва 103001. Трехпрудный пер., 9.

ИЗДАТЕЛЬСТВО "МИР"
ВЫПУСКАЕТ в 1981 ГОДУ

Вуд Б., Фрейзер Д. **Основы термодинамики для геологов.** Пер. с англ., 10 л.

Руководство по термодинамическим расчетам в приложении к петрогенезису. Излагаются основные сведения по термодинамике, методические приемы расчетов, вопросы термо- и барометрии, взаимодействия минералов с флюидами и расплавами и т. п. Умело подобранные примеры иллюстрируют эффективность термодинамического подхода к решению петрологических проблем.

Для геологов всех специальностей, преподавателей, аспирантов и студентов геологических вузов.

3362