

Федеральное агентство по образованию
АМУРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ГОУВПО «АмГУ»

УТВЕРЖДАЮ

Зав. кафедрой ГиП

_____ А. И. Дементиенко

«_____» _____ 200__ г.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПЕТРОЛОГИИ

УЧЕБНО-МЕТОДИЧЕСКИЙ КОМПЛЕКС ПО ДИСЦИПЛИНЕ

для специальности 130301 -

«Геологическая съемка, поиски и разведка полезных ископаемых»

Составитель: Е. С. Астапова

Благовещенск

2007 г.

Печатается по решению
редакционно-издательского совета
инженерно-физического факультета
Амурского государственного
университета

Е. С. Астапова (составитель)

Учебно-методический комплекс дисциплины «Физико-химические основы петрологии» для студентов очной формы обучения специальности 130301 «Геологическая съемка, поиски и разведка полезных ископаемых. Благовещенск: Амурский гос. ун-т, 2007. – 109 с.

Учебно-методические рекомендации ориентированы на оказание помощи студентам очной формы обучения по специальности 130301 «Геологическая съемка, поиски и разведка полезных ископаемых».

Рецензент:

Мельников В. Д., профессор кафедры геологии АмГУ, доктор геолого-минералогических наук, профессор

Федеральное агентство по образованию РФ
Амурский государственный университет

УТВЕРЖДАЮ
Проректор по УНР

Е.С. Астапова

подпись, И.О.Ф

«__» _____ 200__ г.

РАБОЧАЯ ПРОГРАММА

по дисциплине ***Физико-химические основы петрологии***

для специальности ***130301 «Геологическая съемка, поиски и разведка полезных ископаемых»***

Курс 3

Семестры 5

Лекции 18 (час.)

Зачет - 5 семестр

Лабораторные работы 36 (час.)

Самостоятельная работа 66 (час.)

Всего часов – 114 (час.)

Составитель д.ф.-м.н., проф. Е. С. Астапова
Факультет ***инженерно - физический***

Кафедра ***геологии и природопользования***

2007 г.

Рабочая программа составлена на основании ГОС.

Рабочая программа обсуждена на заседании кафедры геологии

«__» _____ 200__ г., протокол № _____

Заведующий кафедрой _____ к.г.-м.н. Дементиев А. И.

Рабочая программа одобрена на заседании УМС _____
(наименование специальности)

«__» _____ 200__ г., протокол № _____

Председатель _____
(подпись, И.О.Ф.)

Рабочая программа переутверждена на заседании кафедры от _____
протокол № _____ .

Зав.кафедрой _____
подпись _____ Ф.И.О. _____

СОГЛАСОВАНО
Начальник УМУ

(подпись, И.О.Ф.)

«__» _____ 200__ г.

СОГЛАСОВАНО
Председатель УМС факультета

(подпись, И.О.Ф.)

«__» _____ 200__ г.

СОГЛАСОВАНО
Заведующий выпускающей кафедрой

(подпись, И.О.Ф.)

«__» _____ 200__ г.

ВВЕДЕНИЕ

Занятия по дисциплине «Физико-химические основы петрологии» ведутся в соответствии с рабочей программой, составленной на основании государственного образовательного стандарта и авторских разработок. На освоение дисциплины отводится 114 часов, из них: 18 часов лекций, 36 часов лабораторных работ, 66 часов самостоятельной работы студентов. Дисциплину изучают студенты 3 курса, в пятом семестре по данной дисциплине сдается зачет.

ЦЕЛИ И ЗАДАЧИ ДИСЦИПЛИНЫ

Цель курса – изучение теоретических основ физико-химической петрологии с использованием лабораторных занятий. Основная задачи петрологии - восстановление условий образования кристаллических горных пород и связанных с ними полезных ископаемых, реконструкция процессов, изменявших и изменяющих облик нашей планеты в прошлом и настоящем.

Разделы петрологии:

- Техническая и экспериментальная петрология. Знания, полученные при изучении природных горных пород, петрологи успешно применяют при создании искусственных материалов с заданными свойствами, например в производстве современных огнеупорных и химически устойчивых материалов, применяемых в металлургии и строительстве. Создавая синтетические породы и минералы, похожие по свойствам на природные, мы получаем возможность решить экологические проблемы - надежно захоронить токсичные и радиоактивные отходы.
- Экологическая петрология - одно из самых молодых и перспективных направлений петрологии, которое занимается выяснением взаимосвязи процессов, протекающих в недрах нашей планеты с катастрофическими явлениями на ее поверхности. Это землетрясения, извержения вулканов, глобальные изменения климата, появление озоновых дыр и т.д.
- Космическая петрология изучает горные породы, из которых состоят планеты Солнечной системы и метеориты.

Студенты знакомятся со всеми описанными выше разделами. Навыки, полученные на лекционных и лабораторных занятиях, закрепляются в ходе петрографической практики. На старших курсах студенты проходят производственные практики.

Основной принцип обучения студентов - индивидуальная работа. Студенты проводят самостоятельные исследования по интересующей их тематике под руководством

преподавателей кафедры. При этом они используют имеющиеся в распоряжении кафедры оптические микроскопы, аналитические приборы и компьютеры.

Программа составлена на основании государственного образовательного стандарта высшего профессионального образования цикла и авторских разработок.

Преподавание курса связано с другими курсами государственного образовательного стандарта: математика, физика, химия, введение в специальность, общая геология, минералогия, кристаллография, петрография и др.

По завершению обучения дисциплиной студент должен:

знать

- основные понятия петрологии,
- методы восстановления физико-химических условий образования горных пород и связанных с ними полезных ископаемых.
- основные принципы технической петрологии, их использование при создании искусственных материалов с заданными свойствами,
- возможности выяснения взаимосвязи процессов, протекающих в недрах нашей планеты с катастрофическими явлениями на ее поверхности (например, землетрясения, извержения вулканов, глобальные изменения климата, появление озоновых дыр и т.д.),
- элементы космической петрологии (процессы образования горных пород, из которых состоят планеты Солнечной системы и метеориты)

уметь

- описывать физико-химические процессы образования разных типов пород и минералов,
- применять теоретические знания по технической петрологии при решении задач создания искусственных материалов,
- частично воссоздавать условия образования по типичным ассоциациям минералов в горных породах,
- рассчитывать термодинамические характеристики процессов.

При определении оценки знаний студентов во время зачета преподаватели руководствуются следующими критериями:

Критерии оценки при сдаче зачета

К сдаче зачета допускаются студенты, посетившие лекционные занятия данного курса и выполнившие все лабораторные работы. При наличии пропусков темы пропущенных

занятий должны быть отработаны. Программные вопросы к зачету доводятся до сведения студентов за месяц до зачета.

При определении итоговой оценки знаний студента учитывается активность и текущая успеваемость студента в течение семестра по данному предмету.

Оценка «зачет» - ставится при 70 - 100 % правильных ответах на зачете и наличии выполненных заданий.

Безупречным считается ответ, в котором правильно, ясно и подробно изложен теоретический материал по теоретическим вопросам и правильно (без единой погрешности) решены задачи с необходимыми пояснениями. Студент получает зачет при следующих соотношениях выполнения заданий билета:

при безупречном выполнении заданий билета;

при правильных ответах на теоретические вопросы и решении задач с небольшими недочетами (погрешностями);

при спорности выставления зачета беседа ведется по конспекту лекций.

В остальных случаях задание считается невыполненным и зачет не выставляется.

СОДЕРЖАНИЕ ДИСЦИПЛИНЫ

ЛЕКЦИОННЫЙ КУРС (5 семестр, 18 часов)

1. Химическая термодинамика петрогенетических процессов. Система, фаза, компонент. Термодинамические переменные и термодинамические свойства. Экстенсивные и интенсивные свойства. Парциальные свойства. Энтальпия, энтропия, теплоемкость. Термодинамические потенциалы. Изолированные, закрытые, открытые системы, условия их равновесия. Условия химического равновесия. Константы равновесия. **2 часа.**
2. Гетерогенные равновесия в однокомпонентных системах. Уравнения Клазиуса — Клапейрона. Гетерогенные равновесия в многокомпонентных системах. Фазовые диаграммы, методы их построения. Метод Скренамакера. Растворимость, произведение растворимости. Термодинамические данные, их представление в справочниках. Принципы расчетов гомогенных и гетерогенных равновесий и тепло процессов. **2 часа.**
3. Экспериментальные и теоретические данные по гидротермальному минералообразованию. Гидротермальные растворы, существующие взгляды на их природу и источники вещества. Диаграммы состояния системы $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$, $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}$, твердые и газовой-жидкие включения в минералах как источник информации

об их генезисе. Принципы термобарогеохимии. Температура, давление, кислотность-щелочность растворов и окислительно-восстановительные условия в них как основные факторы гидротермального минерало- и рудообразования.

2 часа.

4. Типы термодинамических диаграмм для растворов. Реальные формы нахождения в них серы, углерода. Влияние температуры на ионные взаимодействия и диссоциацию в природных растворах. Возможные формы миграции элементов. Ступенчатые реакции. Роль комплексообразования и основные типы комплексных соединений (галогенидные, гидроксильные, сульфидные и др.). **2 часа.**
5. Факторы отложения и концентрации рудных элементов из растворов. Экспериментальные данные о магматических системах. Типы диаграмм плавления и их применение в петрогенетических построениях. Влияние общего и флюидного давления на температуру плавления минералов и пород. Важнейшие тройные диаграммы: форстерит — анортит — SiO_2 , альбит — анортит — диопсид, форстерит — фаялит — SiO_2 , нефелин — кальсилит — SiO_2 . **2 часа.**
6. Ликвация расплавов. Диаграммы плавления с летучими компонентами. Экспериментальные и теоретические данные о метаморфических системах. Важнейшие типы реакций при метаморфизме: 1) твердофазные превращения: а — полиморфные переходы; б — разложение соединений; 2) реакции гидратации — дегидратации; 3) реакции карбонатизации — декарбонатизации; 4) реакции окисления и восстановления. **2 часа.**
7. Парагенетический анализ. Построение многопучковых диаграмм. Переход от мультисистем к петрогенетической решетке и схеме фаций метаморфизма. Фации метаморфизма в свете экспериментальных данных. Фации контактового метаморфизма. Фации регионального метаморфизма. Эклогитовая реакция и гипотеза о строении границы Мохо. Фации верхней мантии. Минеральные превращения в мантии при сверхвысоких давлениях. **2 часа.**
8. Методы оценки температуры, давления и состава флюида при метаморфизме. Минералогические геотермометры и геобарометры. Равновесность — неравновесность метаморфических процессов. Принципиальное различие прогрессивного и регрессивного метаморфизма. Проблема сохранности высокотемпературных парагенезисов. Неоднородность состава метаморфических минералов. Диффузионный метасоматоз при региональном метаморфизме.

2 часа.

9. Динамика и кинетика минералообразующих процессов. Законы кинетики гетерогенных реакций. Уравнение Аррениуса. Изотермические и неизотермические методы определения кинетических параметров. Механизмы зародышеобразования и роста кристаллов. Модели образования зональных кристаллов и зональность природных кристаллов как источник генетической информации. Основы космической петрологии.
- 2 часа.**

ЛАБОРАТОРНЫЕ РАБОТЫ (5 семестр, 36 час.)

При выполнении лабораторных работ студент использует аналитические приборы, оборудование и компьютеры кафедры. Лабораторная работа выполняется в тетради. До начала выполнения работы студент должен изучить теоретический материал. При оформлении работы использовать в описании общепринятые разделы: цель, оборудование, описание выполнения работы по пунктам, выводы, заключение.

1. **Магматическая петрология.** Классификация магматических пород по минеральному и химическому составу Структуры и текстуры пород как показатели условий их формирования. Морфологические типы интрузивов и возможные механизмы их формирования. Роговики и специфика их становления в контактах с расплавами разного состава.

2 часа.

2. Пегматиты, их редкометалльные разновидности и их генезис. Типы включений (ксенолитов) в щелочных базальтах и кимберлитах; происхождение включений. Дифференциация магматических расплавов (кристаллизационная дифференция и магматическая ликвация).

2 часа.

3. Генезис алмазоносных пород и термодинамические параметры их устойчивости. Импаكتиты и признаки их отличия от эндогенных пород. Причины разнообразия магматических горных пород. Генезис магм: а) ультраосновных (включая кимберлиты и карбонатиты) б) основных в) средних (серии диорит-андезит, кислые, щелочные) Фазы и фации магматических пород. Вулканоплутонические формации.

2 часа.

4. Понятие о закономерных ассоциациях горных пород-формациях. Формационный анализ. Формации, ассоциации и комплексы.

2 часа.

5. Петрогенетические серии магматических пород и их генетические типы. Магматические формации - индикаторы геотектонического режима и геодинамических обстановок.

2 часа.

6. Типы формаций - производных и разных типов земных оболочек мантийные, корово-мантийные, коровые, как показатели различия в геодинамических обстановках. Роль магматизма в преобразовании земной коры. Латеральные и вертикальные (временные) формационные ряды, их особенности в разных типах геоструктур. **2 часа.**
7. Различие в магматизме подвижных поясов и стабильных областей Земли и причины его обуславливающие. Магматические формации и формационные ряды конструктивных и деструктивных этапов развития континентальной и океанической земной коры. **2 часа.**
8. Сравнительная характеристика магматизма океанических и континентальных сегментов Земли. Эволюция магматизма в истории Земли и планет земной группы. Специфика докембрийского магматизма. **2 часа.**
9. Типоморфные магматические формации разных этапов развития Земли. Эволюция однотипных магматических формаций (ультраосновных, щелочных, гранитоидных и других) в истории Земли и её вероятные причины. **2 часа.**
10. Влияние различных факторов на кристаллизацию магматического расплава. Их отражения в структуре диаграмм плавкости. Особенности кристаллизации магматических расплавов в системах с летучими компонентами. **2 часа.**
11. **Метаморфическая петрология.** Основы генетической классификации метаморфических пород. Принципы формационного расчленения метаморфических пород. **2 часа.**
12. Зональная ритмичность метаморфических разрезов и её геологическая значимость. Метаморфические и минеральные фации метапелитов и metabазитов (принципы выделения и существующие схемы). **2 часа.**
13. Режим воды, углекислоты и щелочей при метаморфизме и гранитизации. Эволюция метаморфических процессов и критерии её познания. РТ-тренды. Структурно-геологические критерии последовательности метаморфических этапов и их геохронологический контроль. **2 часа.**
14. Гранитизация и чарнокитизация гнейсовых комплексов. Метасоматическая зональность. Основные типы зональности и физико-химические критерии их выделения: диффузионный и инфильтрационный метасоматоз. **2 часа.**
15. Продукты щелочного (Na и K) метасоматоза и параметры их формирования. Классификация метасоматических процессов. **2 часа.**
16. Термодинамика минералов и теория фазового соответствия. Термодинамические функции смешения для растворов. Энтропия: определение, основные формулы,

методы расчёта. Энтропия газов. Энтропия смешения и избыточная энтропия. Энтальпия: определение и формулы, методы измерения теплоты сжигания, теплоты растворения.

2 часа.

17. Свободная энергия: способы её расчёта и выражения для минералов и газов. Энергия атомизации и химическая связь. Коэффициент распределения, зависимость от T,P и состава фаз.

2 часа.

18. Термодинамическая характеристика сжатых газов. Оценки сравнительной силы кислотных и основных компонентов. Общий принцип фазового соответствия. Правило Соболева-Рамберга. Минералогические термометры и барометры.

2 часа.

САМОСТОЯТЕЛЬНАЯ РАБОТА СТУДЕНТОВ

1. Подготовка теоретических вопросов к лабораторным работам.
2. Самостоятельная работа студента с коллекционным материалом кафедры.
3. Подготовка к каждой лекции по теоретическим вопросам, получаемым в конце предыдущей лекции (2-3 вопроса).
4. Подготовка к зачету.

ВОПРОСЫ К ЗАЧЕТУ

Вопросы к зачету по физико-химическим основам петрологии (5 семестр)

1. Химическая термодинамика петрогенетических процессов. Система, фаза, компонент.
2. Термодинамические переменные и термодинамические свойства. Экстенсивные и интенсивные свойства. Парциальные свойства.
3. Энтальпия, энтропия, теплоемкость.
4. Термодинамические потенциалы.
5. Изолированные, закрытые, открытые системы, условия их равновесия. Условия химического равновесия. Константы равновесия.
6. Гетерогенные равновесия в однокомпонентных системах. Уравнения Клазиуса — Клапейрона.
7. Гетерогенные равновесия в многокомпонентных системах.
8. Фазовые диаграммы, методы их построения. Метод Скренамакера.
9. Растворимость, произведение растворимости.

10. Термодинамические данные, их представление в справочниках.
11. Принципы расчетов гомогенных и гетерогенных равновесий и тепло процессов.
12. Экспериментальные и теоретические данные по гидротермальному минералообразованию.
13. Гидротермальные растворы, существующие взгляды на их природу и источники вещества.
14. Диаграммы состояния системы $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$, $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}$, твердые и газовой-жидкие включения в минералах как источник информации об их генезисе.
15. Принципы термобарогеохимии. Температура, давление, кислотность-щелочность растворов и окислительно-восстановительные условия в них как основные факторы гидротермального минерало- и рудообразования.
16. Типы термодинамических диаграмм для растворов.
17. Реальные формы нахождения в них серы, углерода.
18. Влияние температуры на ионные взаимодействия и диссоциацию в природных растворах. Возможные формы миграции элементов.
19. Ступенчатые реакции. Роль комплексообразования и основные типы комплексных соединений (галогенидные, гидроксильные, сульфидные и др.).
20. Факторы отложения и концентрации рудных элементов из растворов. Экспериментальные данные о магматических системах.
21. Типы диаграмм плавления и их применение в петрогенетических построениях. Влияние общего и флюидного давления на температуру плавления минералов и пород.
22. Важнейшие тройные диаграммы: форстерит — анортит — SiO_2 , альбит — анортит — диопсид, форстерит — фаялит — SiO_2 , нефелин — кальсит — SiO_2 .
23. Ликвация расплавов. Диаграммы плавления с летучими компонентами.
24. Экспериментальные и теоретические данные о метаморфических системах. Важнейшие типы реакций при метаморфизме: 1) твердофазные превращения: а — полиморфные переходы; б — разложение соединений; 2) реакции гидратации — дегидратации; 3) реакции карбонатизации — декарбонатизации; 4) реакции окисления и восстановления.
25. Парагенетический анализ. Построение многопучковых диаграмм.
26. Переход от мультисистем к петрогенетической решетке и схеме фаций метаморфизма.
27. Фации метаморфизма в свете экспериментальных данных. Фации контактового метаморфизма.

28. Фации регионального метаморфизма. Эклогитовая реакция и гипотеза о строении границы Мохо.
29. Фации верхней мантии. Минеральные превращения в мантии при сверхвысоких давлениях.
30. Методы оценки температуры, давления и состава флюида при метаморфизме.
31. Минералогические геотермометры и геобарометры.
32. Равновесность — неравновесность метаморфических процессов.
33. Принципиальное различие прогрессивного и регрессивного метаморфизма.
34. Проблема сохранности высокотемпературных парагенезисов.
35. Неоднородность состава метаморфических минералов.
36. Диффузионный метасоматоз при региональном метаморфизме.
37. Динамика и кинетика минералообразующих процессов.
38. Законы кинетики гетерогенных реакций.
39. Уравнение Аррениуса. Изотермические и неизотермические методы определения кинетических параметров.
40. Механизмы зародышеобразования и роста кристаллов.
41. Модели образования зональных кристаллов и зональность природных кристаллов как источник генетической информации. Основы космической петрологии.
42. Классификация магматических пород по минеральному и химическому составу
Структуры и текстуры пород как показатели условий их формирования.
43. Морфологические типы интрузивов и возможные механизмы их формирования.
44. Роговики и специфика их становления в контактах с расплавами разного состава.
45. Пегматиты, их редкометалльные разновидности и их генезис.
46. Типы включений (ксенолитов) в щелочных базальтах и кимберлитах; происхождение включений.
47. Дифференциация магматических расплавов (кристаллизационная дифференция и магматическая ликвация).
48. Генезис алмазоносных пород и термодинамические параметры их устойчивости. Импаكتиты и признаки их отличия от эндогенных пород.
49. Причины разнообразия магматических горных пород. Генезис магм: а) ультраосновных (включая кимберлиты и карбонатиты) б) основных в) средних (серии диорит-андезит, кислые, щелочные)
50. Фазы и фации магматических пород.
51. Вулкано-плутонические формации.

52. Понятие о закономерных ассоциациях горных пород-формациях. Формационный анализ. Формации, ассоциации и комплексы.
53. Петрогенетические серии магматических пород и их генетические типы.
54. Магматические формации - индикаторы геотектонического режима и геодинамических обстановок.
55. Типы формаций - производных и разных типов земных оболочек мантийные, корово-мантийные, коровые, как показатели различия в геодинамических обстановках.
56. Роль магматизма в преобразовании земной коры. Латеральные и вертикальные (временные) формационные ряды, их особенности в разных типах геоструктур.
57. Различие в магматизме подвижных поясов и стабильных областей Земли и причины его обуславливающие.
58. Магматические формации и формационные ряды конструктивных и деструктивных этапов развития континентальной и океанической земной коры.
59. Сравнительная характеристика магматизма океанических и континентальных сегментов Земли. Эволюция магматизма в истории Земли и планет земной группы. Специфика докембрийского магматизма.
60. Типоморфные магматические формации разных этапов развития Земли.
61. Эволюция одготипных магматических формаций (ультраосновных, щелочных, гранитоидных и других) в истории Земли и её вероятные причины.
62. Влияние различных факторов на кристаллизацию магматического расплава. Их отражения в структуре диаграмм плавкости.
63. Особенности кристаллизации магматических расплавов в системах с летучими компонентами.
64. Основы генетической классификации метаморфических пород. Принципы формационного расчленения метаморфических пород.
65. Зональная ритмичность метаморфических разрезов и её геологическая значимость.
66. Метаморфические и минеральные фации метапелитов и metabазитов (принципы выделения и существующие схемы).
67. Режим воды, углекислоты и щелочей при метаморфизме и гранитизации.
68. Эволюция метаморфических процессов и критерии её познания. РТ-тренды.
69. Структурно-геологические критерии последовательности метаморфических этапов и их геохронологический контроль.
70. Гранитизация и чарнокитизация гнейсовых комплексов.
71. Метасоматическая зональность.

72. Основные типы зональности и физико-химические критерии их выделения: диффузионный и инфильтрационный метасоматоз
73. Продукты щелочного (Na и K) метасоматоза и параметры их формирования. Классификация метасоматических процессов.
74. Термодинамика минералов и теория фазового соответствия. Термодинамические функции смешения для растворов.
75. Энтропия: определение, основные формулы, методы расчёта.
76. Энтропия газов. Энтропия смешения и избыточная энтропия.
77. Энтальпия: определение и формулы, методы измерения теплоты сжигания, теплоты растворения.
78. Свободная энергия: способы её расчёта и выражения для минералов и газов.
79. Энергия атомизации и химическая связь. Коэффициент распределения, зависимость от T,P и состава фаз.
80. Термодинамическая характеристика сжатых газов.
81. Оценки сравнительной силы кислотных и основных компонентов. Общий принцип фазового соответствия.
82. Правило Соболева-Рамберга.
83. Минералогические термометры и барометры.

УЧЕБНО-МЕТОДИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ

ОСНОВНАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Экспериментальная и техническая петрология. Граменицкий Е. Н. - М.: Научный Мир, 2000. - 416 с.
2. Основы физико-химической петрологии. Жариков В.А. М. Изд-во МГУ. 1997. 420 с.
3. Учебно-методический комплекс дисциплины «Физико-химические основы петрологии». Астапова Е.С. (составитель). Благовещенск. АмГУ. ИФФ. 2007. 109 с.

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ЛИТЕРАТУРА

4. Эволюция изверженных пород. Изд. "Мир", М, 1983, 522 с.
5. Эпельбаум М.Б. Силикатные расплавы с летучими компонентами. Изд. "Наука", М, 1980, 256 с.
6. Жариков В.А. Некоторые аспекты проблемы гранитизации. "Вестник МГУ. Геология", 1996, № 4, с.3-12.

7. Маракушев А.А., Граменицкий Е.Н., Коротаев М.Ю. Петрологическая модель эндогенного рудообразования. "Геология рудных месторождений", 1983, № 1, с. 3-
8. А.А.Маракушев. Петрология метаморфических горных пород. - изд. МГУ, 1973, 322 с.
9. Л.Л.Перчук, И.Д.Рябчиков. Фазовое соответствие в минеральных системах. - изд. "Недра", М, 1976, 287 с
10. Г.П.Зарайский. Зональность и условия образования метасоматических пород. Изд. "Наука", М, 1989, 341 с.
11. Fluids in the crust. Chapman & Hall, London, 1995, 323 pp.
12. Маракушев А.А. Происхождение и эволюция Земли и других планет Солнечной системы. Изд. "Наука", М, 1992, 206 с.
13. Лебедев Е.Б., Хитаров Н.И. Физические свойства магматических расплавов. Изд. "Наука", М, 1979, 200 с.
14. Персигов Э.С. Вязкость магматических расплавов. Изд. "Наука", М, 1984, 160 с.

ПЕРЕЧЕНЬ НАГЛЯДНЫХ И ДРУГИХ ПОСОБИЙ

1. Коллекции минералов и горных пород кафедры геологии и природопользования.
2. WWW-MINCRYST Crystallographic and Crystallochemical Database for Mineral and their Structural Analogues. database.iem.ac.ru/mincryst
3. База структурных данных для неорганических соединений.. ICSD (Inorganic Crystal Structure) Database, <http://193.49.43.4/dif/icsd/>

ТЕХНИЧЕСКИЕ СРЕДСТВА ОБУЧЕНИЯ ДИСЦИПЛИНЫ.

1. Оптические микроскопы.
2. Рентгеновский дифрактометр общего назначения ДРОН-3М.
3. Банк рентгенометрических данных.
4. Персональные компьютеры.
5. Программы расчета термодинамических характеристик.

ЛЕКЦИОННЫЙ КУРС

Введение

Кристаллические породы состоят из кристаллических веществ - *минералов*. Они образуются и изменяются (*эволюционируют*) под действием высоких температур и давлений, господствующих в недрах нашей планеты. Процессы образования и эволюции пород, зарождения, роста и исчезновения слагающих их минералов подчиняются физико-химическим законам. Зная эти законы и умея использовать их при изучении природных объектов, мы можем воссоздавать историю кристаллических горных пород с момента их зарождения до наших дней.

В некоторых участках верхних земных оболочек температура превышает 1000 С. Твердые породы различного состава при таких температурах начинают плавиться. Плотность жидкости меньше, чем у твердого тела. Поэтому образовавшиеся расплавы поднимаются к поверхности. Большая их часть, охлаждаясь, медленно кристаллизуется на различных глубинах в виде *плутонических магматических пород*. В условиях постепенного снижения температуры из расплавов растут крупные, хорошо ограненные кристаллы минералов. Так образуются, например, граниты.

В районах, где земная кора разбита трещинами и разломами, некоторым расплавам удается достигнуть поверхности. В таких местах происходят извержения вулканов. Излившиеся на поверхность суши или дна океана магматические расплавы застывают и превращаются в *вулканические породы*, такие как базальты. Температура на поверхности гораздо ниже, чем в недрах Земли. Поэтому остывание расплавов идет очень быстро и образующиеся кристаллы минералов имеют микроскопические размеры. Иногда расплавы не успевают раскристаллизоваться и застывают в виде твердой аморфной массы - *вулканического стекла*.

В верхних слоях Земли остывающие магматические расплавы отдают окружающим породам свое тепло, выделяют раскаленные газы и растворы. Под действием этих факторов вмещающие горные породы начинают меняться: в них растворяются и исчезают существовавшие ранее минералы, а вместо них вырастают новые кристаллы. Образуются *метаморфические породы* - разнообразные сланцы и гнейсы.

В недрах Земли перемещаться могут не только расплавы. Оказывается, даже самые твердые породы способны к пластическим деформациям - медленному течению под действием внешних сил. Благодаря этому на больших глубинах происходит конвекция твердых пород. В гравитационном поле Земли легкие породы поднимаются вверх, а более тяжелые опускаются вниз и попадают в области высоких температур и давлений, где они снова могут полностью или частично расплавиться.

В ходе образования и постоянного изменения кристаллических горных пород протекают химические процессы, приводящие к разделению и концентрации различных химических элементов. Так возникают *месторождения полезных ископаемых*. Алмаз, золото, платина, железо, никель, медь, фосфор, хром, олово, уран – вот далеко не полный их перечень. Каждое из этих полезных ископаемых возникает при определенных условиях и связано с определенными этапами образования горных пород. Значит, для эффективного поиска месторождений нам необходимо научиться находить эти породы, восстанавливать условия и историю их образования и изменения.

Самый надежный способ узнать о каком-либо происшествии - допросить свидетелей. Но кто может быть свидетелем, когда речь идет о событиях, происходивших миллионы и, даже, миллиарды лет назад? А что, если допросить минералы, из которых состоят горные породы? Каждый из них возникал на определенном этапе их образования и при определенных условиях.

Прежде всего, каждый минерал образуется в некотором диапазоне условий (химический состав системы, температура, давление и т.д.) При изменении этих условий он может начать разрушаться, превращаться в другие минералы. Приведем только один пример. Алмаз возникает при давлениях не ниже 40000 атмосфер. Эти высокие давления существуют в недрах нашей планеты, начиная с глубин 120 - 150 км. Снижение давления, которое может быть вызвано подъемом породы или расплава к поверхности, может вызвать разрушение структуры этого минерала и превращение его в графит. Значит, встречая в горных породах один из этих минералов, мы можем определить давления и глубины, при которых происходило их образование.

В горных породах минералы живут не изолированно друг от друга. Их кристаллы и зерна соприкасаются, образуют сростки, захватывают друг друга в виде включений. Такое сообщество минералов называют *минеральной ассоциацией*. Взаимоотношения минералов в ассоциации могут быть различными, также зависящими от внешних условий. При одних температурах и давлениях они мирно уживаются друг с другом. При других - начинают конфликтовать, то есть вступают в химические реакции. В ходе этих реакций ранее существовавшие минералы могут полностью или частично исчезнуть, заместившись новыми, более приспособленными к данным условиям ассоциациями. Войны между минералами, вызванные изменением внешних условий, протекают в полном соответствии с законами физической химии. Таким образом, наблюдая взаимоотношения минералов в горных породах и зная физико-химические законы, петрологи получают возможность не только численно определять условия образования минералов и их ассоциаций, но и восстанавливать направление и скорости изменения этих условий.

Растущие кристаллы захватывали микроскопические включения *минералообразующей среды*: пузырьки газов, капельки расплава, мелкие кристаллики других минералов. Попадая внутрь растущего кристалла, эти включения оказываются законсервированными и, таким образом, сохраняются до наших дней несмотря на все изменения, которым подвергалась горная порода за свою долгую жизнь. Изучая такие включения можно последовательно реконструировать облик и состав горной породы на всех этапах ее истории.

Нужно лишь научиться понимать этот язык природы, основанный на строгих законах физической химии. Это и является одной из основных задач петролога.

Рассказы свидетелей всегда нуждаются в подтверждении. Но мы не можем непосредственно наблюдать большинство процессов образования кристаллических горных пород. Этому препятствуют высокие температуры, давления и глубины. Да и человеческая жизнь слишком коротка. Остается один выход - эксперимент. Меняя условия, мы можем из простых химических веществ получить аналоги природных горных пород и минералов. Если это удастся сделать, значит, исследованные породы и минералы образовались при тех же температурах, давлениях и прочих условиях, которые мы выбрали для нашего эксперимента. Это - задача *экспериментальной петрологии*.

Итак, основная задача петрологии - восстановление условий образования кристаллических горных пород и связанных с ними полезных ископаемых, реконструкция

процессов, изменявших и изменяющих облик нашей планеты в прошлом и настоящем. Но петрологи не только расшифровывают историю Земли и ищут месторождения. Ниже мы перечислим только несколько отраслей нашей науки, имеющие огромное значение для развития цивилизации.

Техническая петрология. Знания, полученные при изучении природных горных пород, петрологи успешно применяют при создании искусственных материалов с заданными свойствами. Без наших специалистов не обходится производство современных огнеупорных и химически устойчивых материалов, применяемых в металлургии и строительстве. Создавая синтетические породы и минералы, похожие по свойствам на природные, мы получаем возможность решить экологические проблемы - надежно захоронить токсичные и радиоактивные отходы.

Экологическая петрология - одно из самых молодых и перспективных направлений нашей науки, которое занимается выяснением взаимосвязи процессов, протекающих в недрах нашей планеты с катастрофическими явлениями на ее поверхности. Это землетрясения, извержения вулканов, глобальные изменения климата, появление озоновых дыр и т.д.

Петрологи нужны и в космосе. *Космическая петрология* изучает горные породы, из которых состоят планеты Солнечной системы и метеориты.

Примечание: материалы введения заимствованы с сайта МГУ, кафедры петрологии.

Лекционный материал принадлежит авторам из лаборатории экспериментальной и технической петрологии МГУ: Е.Н.Граменицкий, А.Р.Котельников, А.М.Батанова, Т.И.Щекина, П.Ю.Плечов

(<http://students.web.ru/db/msg.html?mid=1164637&uri=text%2fpart1.html>).

I. ЭКСПЕРИМЕНТ И ЕГО МЕСТО В ПЕТРОЛОГИИ.

Три пути ведут к знанию:
путь размышлений - самый благородный,
путь подражания - самый легкий и
путь опыта - это путь самый горький.

Конфуций

В современной петрологии имеются два главных направления, которые условно можно обозначить как геологическое и физико-химическое. Второе из них является относительно более новым и особенно интенсивно развивается в последние десятилетия. По образному выражению Лейбница, это подход к природе как к большой лаборатории, в которой действуют те же законы физики и химии. Наиболее общим методом данного направления служит **физико-химическое моделирование** эндогенных процессов. Исходными для него могут быть наблюдения над природными объектами, т.е. данные по геологическим отношениям, структурным и текстурным особенностям горных пород, изменениям их минерального и валового химического состава, а также состава отдельных фаз. На их основе создаются модели природных процессов, которые по меньшей мере не должны противоречить известным законам физики и химии. Чем глубже продумано такое соответствие, тем "жестче" становится модель, т.е. появляется возможность ее строгого анализа и получения неочевидных выводов, которые могут быть проверены путем повторного целеустремленного изучения природного объекта или сравнением с результатами, полученными экспериментально.

В настоящее время петрологам уже недостаточно экспериментов, просто воспроизводящих какой-либо процесс и показывающих качественно, что так могло происходить в природе. Часто требуется количественная информация о параметрах (температуре, давлении и др.), делающая модель особенно жесткой. В случае успешной проверки ее неочевидных выводов модель приобретает особую убедительность. Единственным источником **количественной информации** в петрологии является эксперимент. Даже широко используемые для оценки условий минералообразования термодинамические расчеты основаны в конечном счете на исходных численных характеристиках (теплоемкостях, теплотах образования и т.д.), полученных экспериментально.

Во многих петрологических работах использовались и используются экспериментальные данные, полученные в неорганической и физической химии, а также в прикладных науках, обслуживающих производство (металлургию, силикатную технологию и др.). Однако эти результаты имеют ограниченное применение, поскольку эксперименты преследовали совсем иные цели, и многие петрологически важные системы остались не изученными. Мало того, развитие петрологии показало, что прямое перенесение принципов и законов физической химии на процессы, протекающие в земной коре, дает недостаточную и упрощенную картину. Потребовалось расширение многих

укоренившихся понятий физической химии, развитие целого особого раздела термодинамики открытых систем с вполне подвижными компонентами, введение ряда новых представлений: о дифференциальной подвижности компонентов, о мозаичном (локальном) равновесии и др. Соответственно возникла необходимость и в изменении методов экспериментального изучения подобных систем.

Все сказанное свидетельствует о необходимости **собственного** экспериментального направления в петрологии, хотя для нее, так же как и для всех других геологических наук, моделирующие эксперименты в целом не характерны. Невозможно достигнуть полной аналогии по масштабам, времени протекания, а главное, сложности процессов между явлениями, происходящими в земной коре - с одной стороны - и воспроизводимыми в лаборатории - с другой.

Экспериментальные исследования в петрологии преследуют две главные **цели**.

I. Изучение физико-химических закономерностей образования минералов, горных пород и руд.

II. Выявление возможностей приложения петрологических методов в производстве промышленно ценных минералов и материалов, утилизации отходов и в охране окружающей среды.

Две цели определяют предметы соответственно экспериментальной и технической петрологии. Они являются очень важными ее разделами. Их можно рассматривать также как методы петрологии. У этих двух разделов общая техническая база, частично заимствованная у физических, химических и технологических лабораторий, общие методы исследований, требования к чистоте экспериментов, подходы к изучению продуктов опытов и др. Различие целей экспериментальной и технической петрологии тоже не так уж контрастно. Известно, что практически все изобретения человечества имели аналоги в природе. Поэтому всегда следует иметь в виду, что даже оторванные на первый взгляд от практических задач фундаментальные исследования могут иметь прикладное значение. С другой стороны, многие производственные процессы помогают понять отдельные стороны явлений, происходящих в глубинах земной коры.

Большинство **задач** экспериментальной и технической петрологии, конечно, различаются.

Экспериментальная петрология решает четыре главные задачи.

- ☐ Прямое моделирование процессов образования минералов, горных пород и руд путем их искусственного воспроизведения.
- ☐ Изучение минеральных и других фазовых равновесий.
- ☐ Изучение состояния вещества в тех условиях, которые реализуются в природе.
- ☐ Изучение кинетики и динамики природных процессов.

Широко известны примеры экспериментов, решающих первые две задачи. Третья и четвертая являются относительно новыми. При их разработке изучается не только то, что образуется в тех или иных условиях, но и каким образом, через какие промежуточные состояния и с какой скоростью.

- ☐ Главными задачами технической петрологии являются следующие.
- ☐ Познание сути искусственного минералообразования путем контроля продуктов технологического процесса на разных его стадиях.

- Совершенствование или корректировка технологических процессов и улучшение свойств выпускаемой продукции.
- Создание новых технических материалов с заданными свойствами, вплоть до разработки принципиально новых технологий.

Эксперименты, которые проводятся в петрологии, **классифицируют** по разным принципам.

Часто их делят, с одной стороны, на *моделирующие*, т.е. воспроизводящие процесс (не важно, природный или технологический) напрямую во всей его сложности, и, с другой, на *строгие физико-химические* эксперименты в системах, которые упрощают и схематизируют процесс, но результаты которых применимы к более широкому кругу объектов. Оба подхода имеют право на существование, у каждого из них есть свои последователи среди экспериментаторов.

Другая распространенная классификация - *по используемой аппаратуре*, ограничивающей параметры опытов и потому круг решаемых задач. Пределы температур и давлений, которые могут быть заданы на современных экспериментальных установках, показаны на [рис.1](#). По этому принципу можно выделить эксперименты в высокотемпературных печах, в гидротермальной аппаратуре, в газовых бомбах, в твердофазовых аппаратах и на импульсных установках.

В высокотемпературных печах изучаются конденсированные системы при атмосферном давлении или в вакууме. Наибольшая температура распространенных типов печей показана на рисунке 1 точками с номерами от 8 до 13. Они позволяют моделировать кристаллизацию лав на поверхности земли, а из технологических процессов - производство огнеупоров, стекла, фарфора, цементного клинкера, пирометаллургические и петругические процессы, выращивание некоторых кристаллов (например, иттрий-алюминиевых гранатов). В ряде случаев в качестве приближенных моделей систем с летучими компонентами использовались системы с фторидами. Из технологических процессов к последним относится производство фторфлогопита, каменного литья и керамик на его основе.

Гидротермальная аппаратура (автоклавы, экзоклавы - контуры 1, 2, 3 на рис.1) позволяет экспериментально воспроизводить процессы метаморфизма, метасоматоза и частично магматизма в условиях, характерных для большей части земной коры. В технологических целях она применяется в автоклавной гидрометаллургии для интенсификации процессов выщелачивания при производстве глинозема, переработке вольфрамовых концентратов, урановых руд, сульфидных медно-никелевых материалов и т.д. Кроме того, сюда относится синтез пьезокварца и некоторых других кристаллов.

Аппаратура с внутренним нагревом и газовой средой, передающей давление (контур 4 на рис.1), довольно сложна и требует особой осторожности в обращении из-за большой сжимаемости газов. Поэтому она имеет только исследовательское значение и не применяется в промышленности. Для моделирования большинства магматических процессов газовые бомбы незаменимы. Диапазон создаваемых в них параметров: высокие температуры при умеренных давлениях - не перекрываются доступными и сравнительно простыми установками.

Установки с твердой передающей давление средой (твердофазовые - контуры 5 и 6 на рис.1) позволяют моделировать процессы в нижней части коры и в мантии Земли при

сверхвысоких давлениях и в широком диапазоне температур. В прикладных целях они используются для синтеза алмаза.

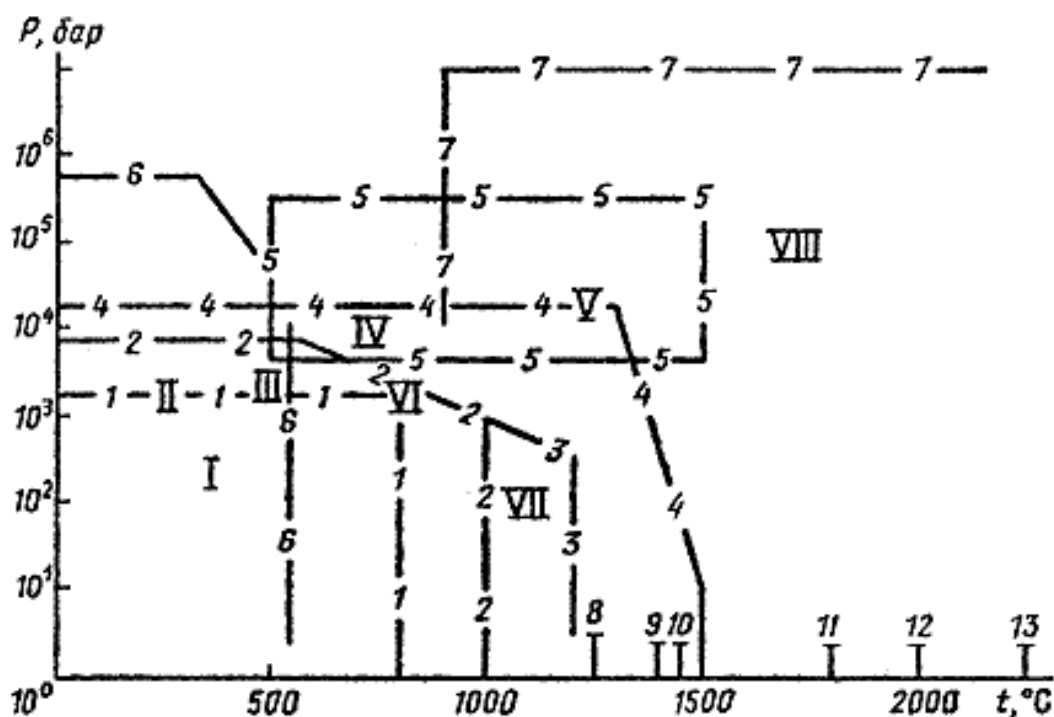


Рис. 1. Параметры экспериментальных установок и природного петрогенезиса.

1 по 13 - установки: 1 - автоклавы, 2 - гидротермальные установки с внешним нагревом, 3 - гидротермальные установки с трехслойными реакторами из молибдена, TZM, 4 - установки с внутренним нагревом (газовые бомбы), 5 - твердофазные установки с внутренним нагревом, 6 - anvильные установки сверхвысокого давления с внешним нагревом, 7 - импульсные твердофазные установки (взрывы), ядерные взрывы, 8 - электропечи с нихромовым нагревателем, 9 - электропечи с силитовыми нагревателями, 10 - печи с нагревателями из платины, 11 - электропечи с молибденовыми нагревателями (инертная атмосфера), 12 - электропечи с графитовыми нагревателями (инертная баросфера), 13 - электропечи с вольфрамовыми нагревателями (инертная баросфера).

I по VIII - поля природного петрогенезиса: I - зеленосланцевого метаморфизма и гидротермального минерало- и рудообразования, II - метаморфизма фации глаукофановых сланцев, III - амфиболитовой фации, IV - гранулитового метаморфизма, V - мантийных условий и зарождения базальтовых магм, VI - образования гранитоидов, VII - эффузивных и субвулканических процессов, VIII - ударного метаморфизма

Наконец, на импульсных установках (контур 7), создающих кратковременные условия экстремальных давлений и температур,

возможно воспроизводить природные явления шокового метаморфизма,

образования импактитов. Эти методы имеют большие прикладные возможности. В частности, разработан способ прессования металлических деталей, не требующий их последующей механической обработки.

Учитывая место экспериментальных исследований как одного из

разделов петрологии, логически наиболее правильной кажется их классификация по тем *проблемам*, которые с их помощью решаются, т.е. по главным типам эндогенных процессов: магматизма, метаморфизма, метасоматоза и рудообразования. Изучение состояния вещества в глубинах земли, кристаллохимических особенностей минеральных фаз, а также определение термохимических констант веществ имеют значение для решения всех указанных проблем и потому должны рассматриваться особо.

Точно так же следует классифицировать прикладные исследования по решаемым задачам, т.е. вопросам, актуальным для понимания и совершенствования конкретного типа производства. Отдельно следует выделить проблемы, связанные с охраной окружающей среды.

Несмотря на разнообразие задач и применяемой аппаратуры любые экспериментальные исследования имеют общие черты, которые могут быть схематически представлены как их **обобщенное содержание**. В каждой экспериментальной работе обычно прослеживается следующий план.

- ☐ Цель и задачи.
- ☐ Теоретический прогноз.
- ☐ Техническое (аппаратурное) оснащение.
- ☐ Методика эксперимента.
- ☐ Методика диагностики и исследования продуктов опытов.
- ☐ Оценка критериев равновесия.
- ☐ Представление данных в виде таблиц и графиков, их математическая и термодинамическая обработка.
- ☐ Обобщение полученных экспериментальных данных и их приложение для интерпретации природных (технологических) процессов. Планирование последующих исследований.

Начиная работу, экспериментатор обычно мысленно продумывает ее всю в целом, включая каждую ее стадию. Целесообразно начать это делать с конца, пытаясь предсказать результат и его петрологическую (или прикладную) значимость, а далее оценить технические и методические возможности его достижения. Этим вопросам посвящены последующие главы книги. Наименее полно рассмотрены методы, упомянутые в пп. 5 и 7, которые сами по себе составляют содержание целых учебных курсов и соответствующих пособий. Форма публикации (отчета) по результатам экспериментального исследования обязательно включает все 8 пунктов, хотя раскрыты они могут быть с разной полнотой:

- а) постановка задачи (пп. 1 и 2);
- б) описание эксперимента (пп. 3-6);
- в) результаты (п. 7);
- г) обсуждение результатов и выводы (п. 8).

Главное содержание составляет, очевидно, вторая половина плана, а первые 6 пунктов подробно излагаются в случаях оригинальности постановки и (или) новизны методического подхода.

Дополнительная литература.

Жариков В.А. Некоторые актуальные проблемы экспериментальной минералогии. - "Записки Всесоюзного минералог. общества", 1976, ч. 105, вып. 5, с. 543-561.

Yoder H.S. Experimental mineralogy: achievements and prospects. - "Bulletin de mineralogie", 1980, vol. 103, N 1, pp. 5-26.

II. ПЕТРОГЕНЕЗИС И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ.

Неверный путь - порою лучший,
Но несмотря на прецедент,
Не всякий в Индию плывущий
Откроет новый континент.
Э.Кестнер

Изучение природных объектов эндогенного происхождения и экспериментальные исследования идут параллельно, взаимно обогащая и контролируя друг друга. Познание эндогенных процессов базируется на геологических и петрологических данных и на известных физико-химических принципах. Границы этапов и стадий петрогенетических процессов в терминах физической химии определяются фазовыми равновесиями, т.е. появлением или исчезновением какой-либо фазы (минерала, расплава или флюида). Петрологические исследования опережают экспериментальные и ставят перед ними разнообразные задачи. Результаты экспериментов, в свою очередь, заставляют искать новые подходы к геологическим проблемам. Научные достижения петрологии оформляются как петрологические модели, которые в настоящее время обязательно включают экспериментальные данные.

Первые специальные опыты, моделирующие процессы образования минералов в природе, были проведены около 200 лет назад, хотя выдающиеся мыслители понимали возможности эксперимента для познания природных процессов значительно раньше.

Леонардо да Винчи называл эксперимент "переводчиком между искусницей природой и человеческим родом". На рубеже XVII и XVIII веков Лейбниц писал: "Мы считаем, что очень большое дело будет совершено тем, кто тщательно сравнит продукты, извлекаемые из лона земли, с продуктами наших лабораторий (...) Большим шагом в деле познания вещей является умение находить средство воспроизводить эти вещи. Природа представляет собой не что иное, как искусство в большом масштабе".

Экспериментальные исследования играли важную роль во всей истории познания эндогенных процессов, а в утверждении (или наоборот закрытии) некоторых концепций им принадлежало решающее слово. Так в конце XVIII века в самом разгаре была первая глобальная геологическая дискуссия между "нептунистами" и "плутонистами". Уже тогда, на заре развития геологии работали такие замечательные ученые как Д.Холл, Х.Соссюр и Л.Спаланцани, которые умели ставить вопросы природе не только "в поле", но и в лаборатории и сочетать эксперимент с геологическими наблюдениями. В то время

образование вулканических горных пород из магматического расплава было уже очевидно, поскольку оно наблюдалось при извержениях вулканов, однако для их глубинных аналогов представлялось правдоподобным осадочное происхождение. Специальными экспериментами было показано, что длительное медленное остывание ведет к полной раскристаллизации базальтов, так что в конечном итоге формируются полнокристаллические породы с типичными структурами габбро. Другим аргументом нептоунистов была якобы неизбежная диссоциация известняков при тех температурах, которые должны развиваться в контактах магматических тел. Опыты Д.Холла в герметичной бомбе (вероятно, самый первый автоклав) доказали, что под давлением углекислоты кальцит может быть нагрет без разложения вплоть до его конгруэнтного плавления. Убедительность таких экспериментальных контраргументов несомненна. Ниже мы попытаемся показать вклад экспериментальных исследований в развитие других петрологических концепций.

Петрологические данные, особенно подкрепленные экспериментальными, составляют объективное знание. Они безусловно должны быть согласованы с такими же объективными геологическими и геофизическими фактами. Однако это не значит, что петрология должна базироваться на какой-либо избранной геотектонической или космогонической концепции, плодотворно лишь то ее развитие, которое диктуется ее собственной внутренней логикой.

II-1. Проблемы магматизма.

Экспериментальное изучение проблем петрологии магматических пород проводится при ликвидусных или субликвидусных (между ликвидусом и солидусом) условиях, в которых может существовать расплав (магма). В **круг изучаемых систем**, представляющих петрологический интерес, входят силикатные, алюмосиликатные, в меньшей мере карбонатные и сульфидные, близкие по составу к природным магматическим породам. Системы, моделирующие магматические процессы в глубинах Земли, содержат также растворенные в магмах летучие и солевые компоненты, которые обычно не входят (или входят ограниченно) в состав горных пород - продуктов кристаллизации этих магм. Они фиксируются лишь частично, главным образом, в гидроксилсодержащих минералах, а также в виде флюидных включений, захваченных минералами при их росте.

При экспериментальных исследованиях проблем магматизма **изучаются** фазовые отношения, т.е. условия стабильного сосуществования расплавов (магм) с твердыми фазами (минералами), тех и других с флюидом или двух несмешивающихся расплавов между собой; изменение фазовых отношений в зависимости от внешних условий; распределение как породообразующих, так и примесных компонентов или изотопов между фазами; физические свойства фаз. Последнее особенно важно для расплавов и продуктов их закалки - стекол.

Целями проводимых исследований является решение петрологических проблем, из которых следующие представляются наиболее общими и актуальными.

- Определение условий (температуры и давления) существования различных магматических расплавов и ассоциирующих с ними других фаз.
- Причины разнообразия составов изверженных горных пород.
- Механизмы дифференциации магм.
- Закономерности эволюции состава магм при различных процессах дифференциации.

- Механизмы зарождения магм и закономерности изменения составов расплавов, образующихся в различных условиях.
- Связь магматизма с гидротермальной деятельностью и рудообразованием.
- Взаимодействие магматических расплавов с вмещающими породами.

II-1-1. Петрологическое значение экспериментов в "сухих" системах.

Теория эволюции изверженных пород должна дать объяснение разнообразию их составов и наблюдаемым непрерывным (или, наоборот, дискретным) переходам между ними. В ассоциациях или сериях производные магматические продукты обладают характеристиками, унаследованными от материнской магмы, что Дж.Иддингс назвал кровным родством. Первым теорию эволюции, обоснованную экспериментальными данными, сформулировал в 20-е годы выдающийся петролог и экспериментатор Н.Л. Боуэн. В качестве главного механизма образования обычных химических типов изверженных пород, дающих непрерывную серию от базальтов до риолитов, он рассматривал фракционную кристаллизацию родоначальной базальтовой магмы. Его теория была основана на экспериментальном изучении "сухих" (без летучих компонентов) систем при атмосферном давлении в сопоставлении с микроструктурными наблюдениями в петрографических шлифах, демонстрирующими последовательность выделения породообразующих минералов из магмы и реакционные отношения между ними. Основные принципы понятны из приводимого ниже рассмотрения простых систем.

При кристаллизации остывающего расплава его состав как правило отличается от состава выделяющихся кристаллов. Простейшими примерами могут служить закономерности кристаллизации в системах с эвтектикой и минералами постоянного состава (диопсид-анортит, рис. 2) и с непрерывным рядом твердых растворов (альбит-анортит, рис. 3). Изменения составов выделяющихся кристаллов и сосуществующего с ними расплава с понижением температуры прослеживаются соответственно по линиям солидуса и ликвидуса.

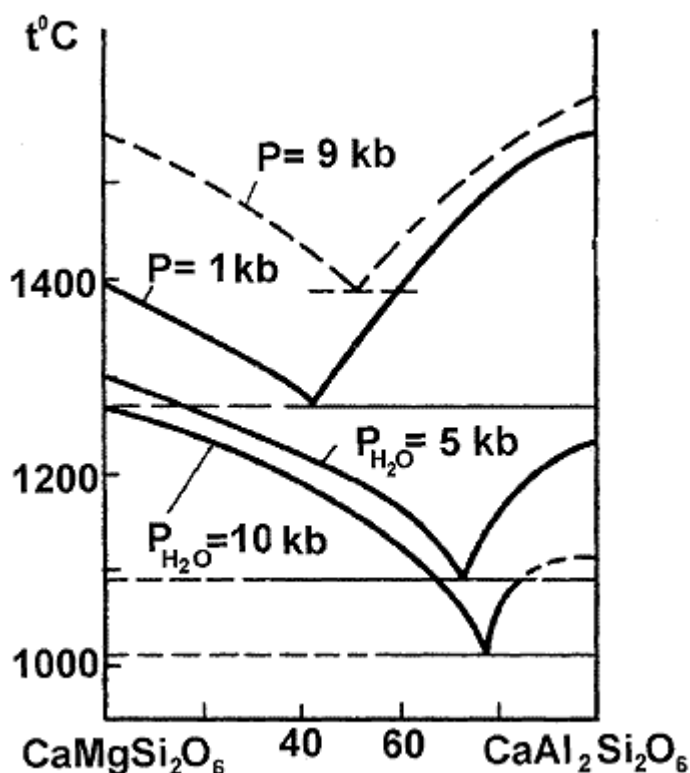


Рис. 2. Смещение эвтектики диопсид - анортит под влиянием давления без летучих компонентов и в присутствии избытка воды.

Экспериментальные данные Х. Йодера и Е.Осборна.

Если кристаллизующиеся минералы изолируются от системы и не участвуют в дальнейшем в реакциях с расплавом (это явление называется *фракционированием*), состав системы непрерывно изменяется. На возможность подобной дифференциации впервые указывал Ч.Дарвин. Предлагалось несколько возможных механизмов фракционирования, из которых главными Н.Боуэн считал гравитационную отсадку кристаллов в расплаве и фильтр-прессинг. Наглядным аналогом последнего механизма может служить отжимание воды при сдавливании мокрой губки.

Несмотря на упрощенный состав систем, порядок выделения минералов, выведенный из рассмотренных диаграмм, хорошо отражает то, что следует из микроструктурных отношений в петрографических шлифах. В системе диопсид-анортит кристаллизация в поле анортита приводит к его раннему выделению и образованию структуры, сходной с офитовой. Вблизи же эвтектического состава при одновременной кристаллизации диопсида и анортита формируется аналог габбровой структуры. Кристаллизация в системе альбит-анортит моделирует образование прямой зональности плагиоклазов с основным ядром и более кислыми краями, характерной практически для всех изверженных пород. Кристаллизация магнезиально-железистых минералов (оливинов, пироксенов, роговых обманок, слюдов) всегда начинается с более тугоплавких магнезиальных разновидностей, а равновесный расплав обогащается железом относительно магния. Это хорошо видно в зональности соответствующих кристаллов и четко устанавливается по экспериментальным данным.

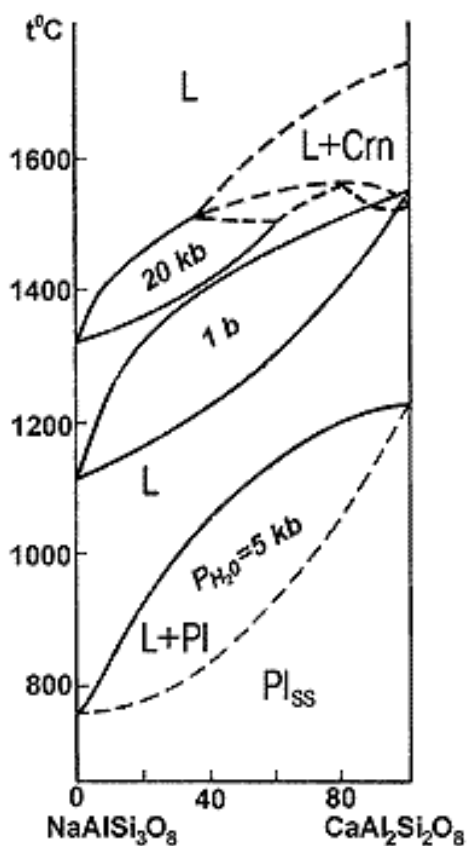


Рис.3. Диаграмма плавления плагиоклазов при 1 бар и ее изменение при высоких давлениях и под давлением воды.

При высоких давлениях (вверху) вместо плагиоклазов, близких к анортиту, на ликвидусе появляется корунд.

Экспериментальные данные Н.Боуэна, Д.Линдсли, Х.Йодера, Д.Стьюарта, Д.Смита.

Существенную роль в концепции Н.Л.Боуэна играют *реакционные* отношения минералов. О простейших случаях реакций расплава с минералами - твердыми растворами (плагиоклазами, магнезиально-железистыми минералами) написано выше. Теперь

рассмотрим образование ортопироксена при перитектической реакции расплава с оливином, которое реально наблюдается в микроструктурах многих основных горных пород. Оно моделируется в системе $MgO-SiO_2$ (рис. 4). Форстерит выделяется из расплава при составах, даже более кремнекислых, чем стехиометрия ортопироксена ($Mg/Si=1:1$), но при понижении температуры реагирует с расплавом с образованием энстатита. Последний корродирует и обрастает ранее выделившийся оливин.

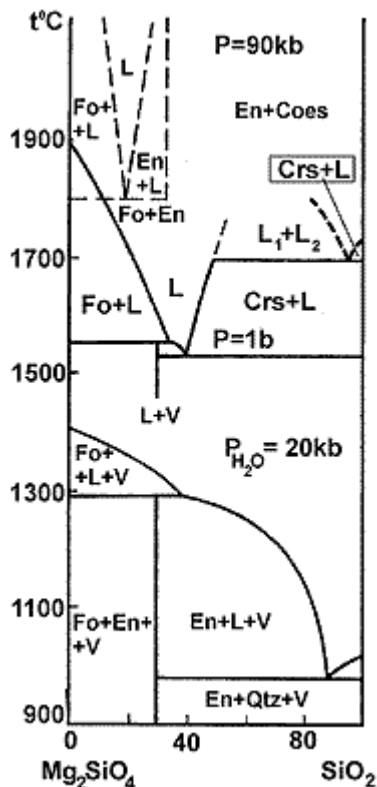


Рис.4. Диаграмма плавления системы $Mg_2SiO_4 - SiO_2$ при 1 бар и ее изменение при высоких давлениях и под давлением воды.

На диаграмме виден инконгруэнтный характер плавления энстатита с выделением форстерита. При высоких давлениях (90 кбар) он исчезает, сменяясь эвтектическими соотношениями форстерита и энстатита.

ые данные Н.Боуэна, О.Андерсена, Дж.Грейга, Т.Мацумото.

Экспериментальные данные и наблюдения над микроструктурными отношениями минералов были наглядно обобщены Н.Л. Боуэном в виде реакционных серий минералов. Для наиболее распространенных пород нормального ряда выделяются две параллельных серии: непрерывная для плагиоклазов (от основных к кислым) и прерывистая - Mg -оливины $\rightarrow$ Mg -пироксены $\rightarrow$ Ca - Mg -пироксены $\rightarrow$ амфиболы $\rightarrow$ биотиты. Выделение на ранних стадиях кристаллизации и фракционирование темноцветных минералов и основных плагиоклазов ведет к уменьшению в остаточном расплаве Mg , Fe , Ca , а кристаллизация недосыщенных и относительно бедных кремнеземом (оливины, пироксены, основные плагиоклазы) минералов - к накоплению SiO_2 . В составе остатка накапливаются щелочные металлы - K и Na , а также летучие компоненты, почти не входящие в состав ранних кристаллических выделений. Количество железа в целом уменьшается, но в силу более ранней и высокотемпературной кристаллизации магнезиальных членов изоморфных рядов темноцветных минералов отношение железа к магнию в остаточном расплаве и в выделяющихся из него минералах возрастает. Такие тенденции действительно прослеживаются в трендах изменения состава последовательных членов серий магматических пород. Фрагменты указанных закономерностей последовательности выделения минералов и реакционных отношений между ними видны и в микроструктуре распространенных горных пород.

Фазовые отношения в рассмотренных и подобных системах часто используют также как модели зарождения магм при парциальном плавлении субстрата. В этих случаях первая

наиболее низкотемпературная выплавка соответствует температурному минимуму существования расплава. Наиболее обычный, хотя и не единственный тип минимумов - эвтектические точки. Этим обстоятельством объясняется наибольшая распространенность магм, близких к эвтектическим отношениям.

Очевидно, что кристаллизационная дифференциация возможна только в области субликвидуса, т.е. при условиях совместной устойчивости расплава и кристаллов. При понижении температуры она заканчивается с полной кристаллизацией расплава.

Минимальная температура существования расплава в большинстве систем - эвтектическая, а состав эвтектики - предел изменения состава системы по этому механизму. Соответственно при повышении температуры пределом сосуществования расплава с кристаллами (температурным максимумом) является конгруэнтное плавление самых тугоплавких кристаллических фаз, а состав последних лимитирует изменение состава системы при повышении температуры. Температурные *минимумы и максимумы ликвидуса* являются естественными барьерами, дальше которых изменение состава системы в связи как с кристаллизацией, так и с плавлением принципиально невозможно. Это очевидно для двух- и трехкомпонентных систем, фазовые отношения которых наглядно изображаются на диаграммах, но справедливо и для более сложных - с любым числом компонентов.

Указанные принципы легли в основу теории кристаллизационной (фракционной) дифференциации Н.Л.Боуэна. Она получила огромную популярность и широкое признание.

Многие эмпирически установленные особенности геохимии (концентрации или рассеяния) редких элементов в магматических сериях находят объяснение в их фракционировании в ходе кристаллизационной дифференциации. В основе таких моделей лежат экспериментальные данные о последовательности кристаллизации минералов из магмы и о коэффициентах разделения редких элементов между расплавом и выделяющимися минералами. Напомним, что под коэффициентом разделения понимается отношение концентрации элемента в минерале к его концентрации в равновесном расплаве. По величине коэффициента элементы часто делят на совместимые (compatible), которые преимущественно входят в твердую фазу и имеют $K_D > 1$, и несовместимые (incompatible), которые накапливаются в расплаве по мере кристаллизации и имеют $K_D < 1$. Рассмотрим в качестве примера главные особенности геохимии редкоземельных элементов в магматических сериях.

В целом происходит накопление всех редкоземельных элементов (как несовместимых) в остаточных расплавах, которое фиксируется в увеличениях их содержаний (как валовых в породах, так и в одноименных минералах) от ранних членов серий к поздним, от основных пород к кислым. Оно объясняется тем, что в равновесиях с расплавом концентрация редкоземельных элементов в большинстве порообразующих минералов в десятки и сотни раз ниже, чем в расплаве; лишь для клинопироксена и роговой обманки коэффициенты разделения минерал / расплав приближаются к единице.

В силу резких различий коэффициентов разделения темноцветные и акцессорные минералы относительно обогащены тяжелыми лантаноидами, в то время как светлоцветные - относительно легкими. Поэтому процесс дифференциации ведет к эффекту разделения лантаноидов. На ранних стадиях это возрастание отношения цериевой (*La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd*) группы к иттриевой (*Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu*) в последовательно образующихся продуктах дифференциации магмы. Преобладание

кристаллизации полевых шпатов на более поздних стадиях дифференциации, когда формируются сравнительно кислые члены магматических серий, приводит к рассеиванию легких лантаноидов в кристаллических решетках и обогащению остаточного расплава тяжелыми, т.е. к *инверсии состава редкоземельных элементов*.

По своим химическим свойствам европий заметно отличается от других редкоземельных элементов. При обычных для земной коры условиях он встречается не только в 3-хвалентном, но и в 2-хвалентном состоянии, последняя форма изоморфно замещает *Ca* в плагиоклазе. Коэффициент разделения плагиоклаз / расплав для *Eu* больше, чем для соседних *Sm*, *Gd* в 2.3 раза для высоких и в 13.3 раза - для низких температур. С этим связано *избирательное накопление Eu в породах ранних этапов кристаллизации*. В поздних фазах дефицит европия - характерная особенность серий фракционной кристаллизации, что показано как для кислых комагматических серий, так и для базальтоидных, включая и агпайтовые щелочные массивы.

Фракционная кристаллизация объясняет очень многие особенности петрохимической и геохимической эволюции природных магматических серий. Однако, уже современники Н.Л.Боуэна находили противоречия между его стройной концепцией и наблюдаемыми в природе фактами. Оказалось, что в природных горных породах могут реализоваться несколько иные реакционные серии минералов и нарушиться выведенные тренды дифференциации. В последующие годы число противоречий значительно возросло. Стало ясно, что падение температуры не является единственным фактором кристаллизационной дифференциации, а в некоторых случаях необходимо учитывать и принципиально иные механизмы эволюции состава магм.

Наиболее очевидной причиной несоответствия физико-химического базиса природным отношениям является рассмотрение процессов кристаллизации только при атмосферном давлении. Действительно, геологические и геофизические данные указывают на связь состава магм и характера их кристаллизации с глубиной зарождения или становления. Одно из главных направлений развития концепции было связано с учетом влияния давления.

Экспериментально установлено, что *температуры плавления минералов с увеличением давления почти всегда возрастают*: $dT_{пл}/dP > 0$. Наиболее известное исключение - лед, а из порообразующих минералов - лейцит. Величины производной неодинаковы для разных минералов (рис. 5), что приводит к смещению эвтектических составов в сторону минерала, для которого dT/dP меньше. При этом расширяется поле кристаллизации минерала, у которого величина производной больше. Это можно проследить на примере уже рассмотренной системы диопсид-анортит (рис. 2).

Возрастание температуры плавления диопсида с увеличением давления больше, чем для анортита. Поэтому эвтектическая точка, являющаяся границей полей кристаллизации диопсида и анортита смещается от 45% анортита при 1 атмосфере до почти 60% - при 9 кбар.

Для систем, отвечающих по составу реальным горным породам, при возрастании давления в составе эвтектик возрастает отношение *K/Na* в силу более высокого значения $dT_{пл}/dP$ альбита и сменяющего его при высоких давлениях жадеита по отношению к величине производной для лейцита и калиевого полевого шпата. В то же время у выплавляющихся в глубинных условиях магм возрастает и отношение *Mg/Fe*, т.к. шпинель и гранат, появляющиеся на ликвидусе при высоких давлениях, имеют наибольшее из всех магнезиально-железистых минералов сродство к железу, что расширяет их поля

устойчивости. Такие же закономерности прослеживаются и по глубинам магматических очагов от океана к континенту. Наибольшей калиевой щелочностью и магнезиальностью обладают пироповые алмазоносные ультраосновные породы - кимберлиты - самые глубинные гипербазиты внутриконтинентальных рифтов.

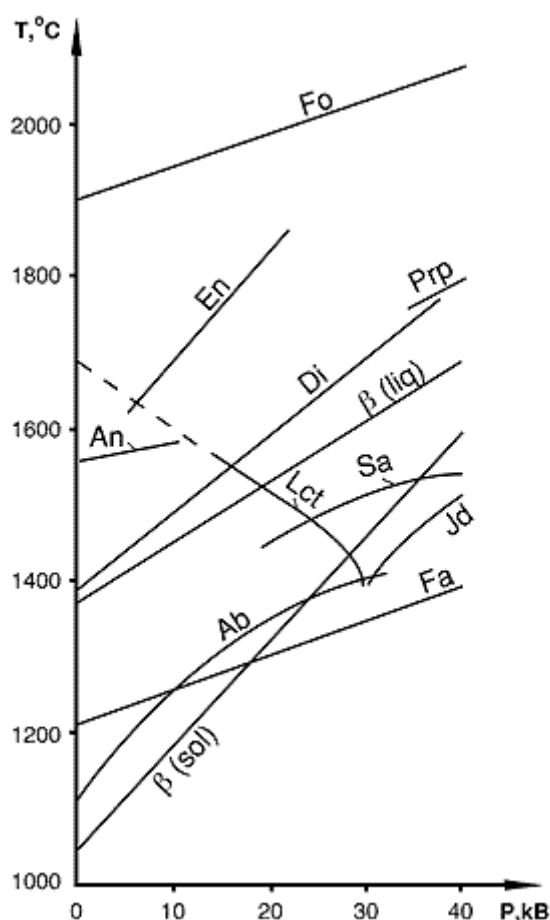


Рис. 5. Зависимость изменения температур плавления минералов и горных пород от давления в сухих системах.

Энстатит, пироп, санидин, жадеит плавятся инконгруэнтно при давлениях более низких, чем показано соответствующими линиями. При давлениях, выше показанных соответствующими линиями, анортит, лейцит и альбит неустойчивы

При возрастании давления инконгруэнтный характер плавления энстатита, калиевого полевого шпата и пироба сменяется конгруэнтным; наоборот, анортит начинает плавиться с разложением, давая корунд, а альбит вообще не стабилен при высоких давлениях. При очень высоких давлениях фазовые отношения изменяются в силу ряда фазовых переходов, а также реакций разложения альбита на жадеит и кварц; анортита - на гроссуляр, кварц и кианит; энстатита - на шпинелеподобную модификацию Mg_2SiO_4 и стишовит и т.д.

Для условий высоких давлений вследствие указанных причин не применима боуэновская последовательность кристаллизации, а потому процессы дифференциации имеют существенно иные закономерности. Одним из самых важных следствий таких изменений является *образование новых температурных барьеров*, ограничивающих пределы возможных составов при фракционной дифференциации. Яркий пример дает система $Mg_2SiO_4 - SiO_2 - NaAlSiO_4$ (рис. 6).

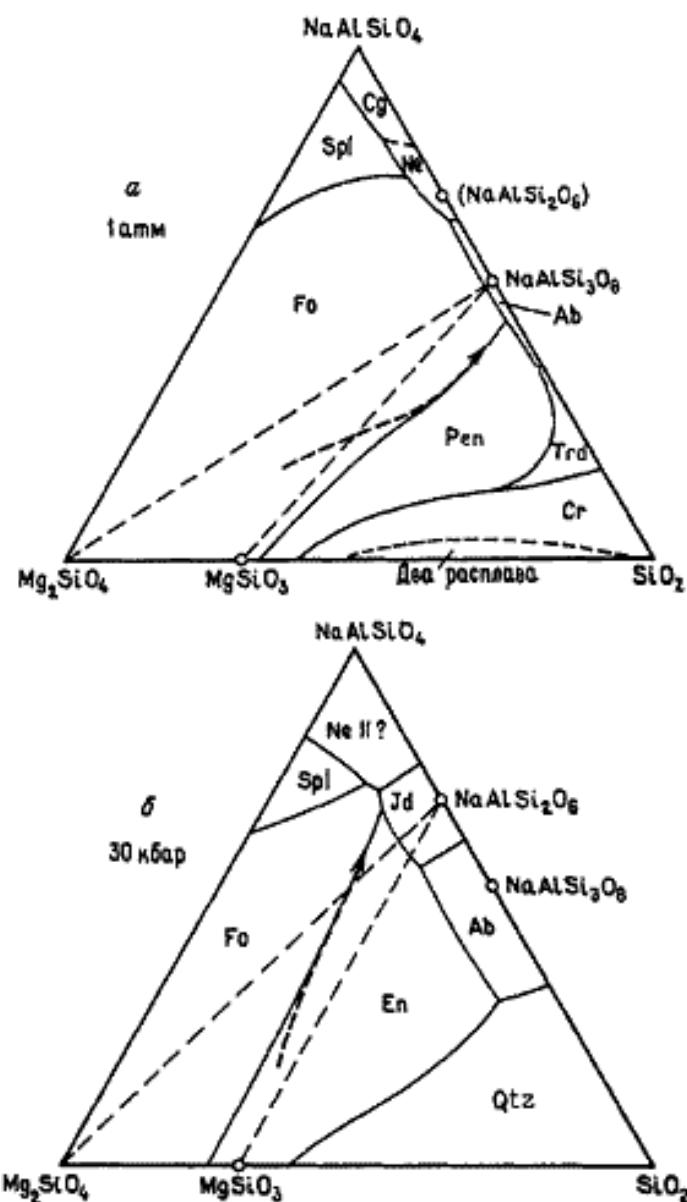


Рис.6. Диаграммы ликвидусных отношений в системе Mg_2SiO_4 - NaAlSiO_4 - SiO_2 при атмосферном давлении (а) и при давлении 30 кбар (б).

Пунктирные линии показывают тренды кристаллизации оливин-толеитового расплава при атмосферном давлении и при 30 кбар.

Экспериментальные данные И. Кусиро, П.Белла и Е.Розебума.

При низких давлениях (ба) высокотемпературный барьер форстерит - альбит четко делит систему на нефелин- и кварцнормативную области. В пределах каждой из них имеются свои тренды дифференциации с изменением составов расплавов, но пересечение барьера вследствие отделения кристаллов невозможно. Из составов, относящихся к заштрихованной области, кристаллизуется форстерит, который в результате реакции с расплавом замещается энстатитом, к последнему при понижении температуры присоединяются альбит и тридимит. Тренд изменения состава расплава направлен в сторону эвтектики трех последних минералов. При высоких давлениях энстатит плавится

конгруэнтно, а вместо альбита устойчивы жадеит с кварцем. Система делится уже барьером энстатит - жадеит (6б), и при кристаллизации смещение состава того же исходного расплава направлено уже в сторону температурного минимума с участием нефелина и клинопироксенов, содержащих жадеитовую составляющую. Таким образом, один и тот же состав в зависимости от давления может дифференцироваться с образованием как кварц-, так и нефелин-нормативных продуктов, что совершенно невозможно при постоянном давлении.

Еще с середины прошлого века в качестве весьма эффективного механизма дифференциации магмы предлагалась ликвация, т.е. расщепление магмы на несмешивающиеся жидкости. Экспериментальные исследования при атмосферном давлении показали, что жидкостная несмешимость имеет место в ряде силикатных систем, таких как CaO-SiO_2 , MgO-SiO_2 и FeO-SiO_2 , однако все они далеки по составу и температурам плавления от природных горных пород. Введение в эти системы даже небольших количеств щелочей и глинозема приводит к выклиниванию областей несмешимости. В концепции Н.Боуэна поэтому роль ликвации как механизма дифференциации практически полностью отрицалась. Обнаружение Э. Реддером в 1951 г. обширной области несмешимости расплавов в системе $\text{K}_2\text{O-FeO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ (рис. 7) при геологически реальных составах и температурах привело к возрождению ликвационной гипотезы.

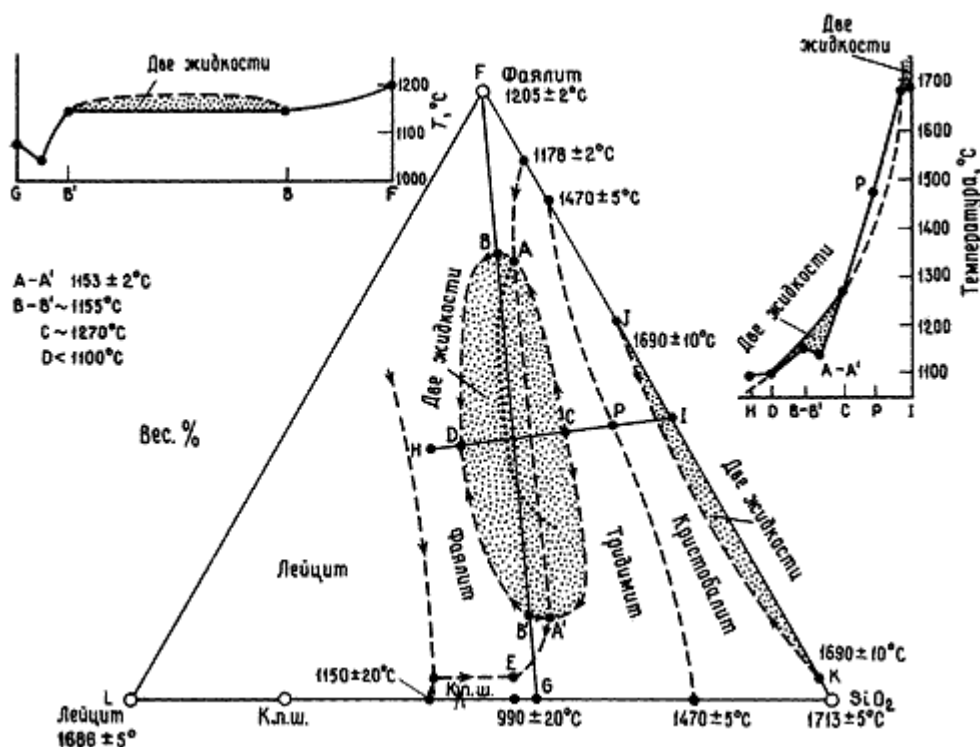


Рис.7. Диаграмма ликвидусных отношений системы лейцит - фаялит - SiO_2 . Области высокотемпературной ликвации (вдоль J - K) и низкотемпературной ликвации (A - B - D - B' - A' - C - A) выделены крапом. Точечной линией обозначена изотерма 1180°C на верхней поверхности сольвуса двух расплавов. Вверху показаны ТХ-сечения тройной диаграммы вдоль разрезов G - F и H - I. Диаграмма построена на основе опытов, проведенных при $\text{PN}_2 = 1$ бар в контейнерах из металлического железа. Экспериментальные данные Э.Реддера

Позднее в базальтах лунных морей, доставленных "Аполлоном-11", были найдены стекла, отвечающие по составу сосуществующим расплавам этой системы: богатым железом - основным и богатым калием - кислым.

Проведенные в последние 20 лет экспериментальные исследования разнообразных силикатных систем подтвердили существование ликвации в магмах при геологически реальных составах и температурах. Согласно наблюдениям над природными объектами, ликвация чаще всего приводит к образованию сосуществующих сиалического щелочноалюмосиликатного и мафического расплава, обогащенного Fe , Mg , Ca и Ti . Примерами контрастных ассоциаций считается развитие базальтов и липаритов в офиолитовых поясах, феррогаббро и гранофиров в верхних частях расслоенных интрузивов, базальтов и фонолитов, габбро и сиенитов, камптонитов и нефелиновых сиенитов. Особенно наглядно образование стекол контрастных (липаритового и трахитового и др.) составов в одном геологическом теле некоторых типов липаритов и игнимбритов. К подобным объектам относятся вариолиты. Экспериментальные исследования показали, что появление разрывов смесимости жидкостей часто связано с относительно небольшими добавками в обычные алюмосиликатные системы таких компонентов как F , B , CO_2 , Fe , Ti , P , S . Это следует из формы линий ликвидусов некоторых силикатных систем, которая позволяет предполагать, что если температуру ликвидуса понизить путем добавки дополнительных компонентов, можно будет обнаружить разрывы смесимости в ряде петрологически важных систем.

Расслоение расплавов часто наблюдается при изучении расплавных включений в минералах. Во включениях основного состава нередко наблюдаются сульфидные глобулы в силикатной матрице. При нагреве таких включений сульфидная жидкость постепенно растворяется в силикатной, что связано со сближением их составов при увеличении температуры. Помимо сульфидно-силикатной, наблюдается также, хотя и реже, оксидно-силикатная, карбонатно-силикатная и силикатно-силикатная несмесимость.

Ликвационные отношения в природных образцах дискуссионны, образование контрастных составов может быть связано, например, с замедленной диффузией между двумя независимо образовавшимися вязкими расплавами при их смешении. *Критерии* достоверности расслоения разработаны на основе экспериментальных исследований. Несмесимость проявляется в образовании капель (глобулей) одного расплава в другом (преобладающем и слагающем их матрицу). Глобулы могут сливаться, образуя "гантели", укрупняться с увеличением длительности эксперимента, вплоть до образования слоев несмешивающихся расплавов. Границы между двумя породами, образовавшимися из несмешивающихся расплавов, резкие и прямолинейные или плавные (без углов). Поскольку расплавы глобулей и матрицы при понижении температуры кристаллизуются, формы границ этих двух сред не определяются ограничениями образующихся кристаллов, а, наоборот, последние приспособляются к уже имеющимся границам. Необходимой является однородность состава матрицы и глобулей. Составы, фигуративные точки которых находятся на одной конноде, соединяющей сосуществующие расплавы, отвечают идентичным составам жидких фаз при меняющихся количественных их соотношениях.

Важнейшие критерии обратимости жидкофазного расслоения - независимость от предыстории процесса и характера исходных материалов, согласованность результатов, полученных при подходе к равновесию с разных сторон (от соседних составов и температур). Как бы ни различались по составу сосуществующие расплавы, кристаллизация из них одного и того же минерала происходит синхронно, а его составы в обеих средах - одинаковы. В этих случаях должно быть обычным пересечение ими границ сосуществующих жидкостей.

Поведение как главных породообразующих, так и второстепенных элементов при фракционной кристаллизации и в случае ликвационных отношений часто существенно различается. Так в лунных базальтах фосфор концентрируется при магматическом расщеплении в высокожелезистом расплаве (позже это было подтверждено экспериментально), тогда как при фракционной кристаллизации земных базальтов он, наоборот, накапливается в остаточных гранитных расплавах.

II-1-2. Петрологическое значение систем с летучими (H_2O , CO_2 , O_2) компонентами.

Важным моментом понимания магматических процессов является **несоответствие составов расплавов и кристаллизующихся из них горных пород**. В первую очередь несоответствие касается летучих компонентов, в особенности воды. Об участии этих компонентов в магматических процессах свидетельствуют выделения газов и взрывные явления при извержениях, кристаллизация из магм минералов, содержащих в своем составе летучие компоненты, наличие флюидных включений (наряду с расплавными) в минералах и стекле магматических пород. В настоящее время для всех геологов очевидно, например, что пегматиты кристаллизуются из расплава, наиболее обогащенного летучими компонентами, хотя они почти полностью сложены безводными силикатами (кварцем и полевыми шпатами). Между тем еще в первой половине XX столетия это очевидное положение нужно было доказывать.

Изучение поведения летучих компонентов в расплавах началось в 30-е годы с работ Р.Горансона по измерению *растворимости* воды в расплавах. Эти исследования способствовали решению сразу нескольких фундаментальных петрологических проблем. Величина растворимости воды в некоторых силикатных расплавах достигает 9-12 мас.%. Это очень *большие величины*. В связи с низким значением молекулярной массы максимальные содержания воды, выраженные в молекулярных процентах, превышают 50% (рис. 8).

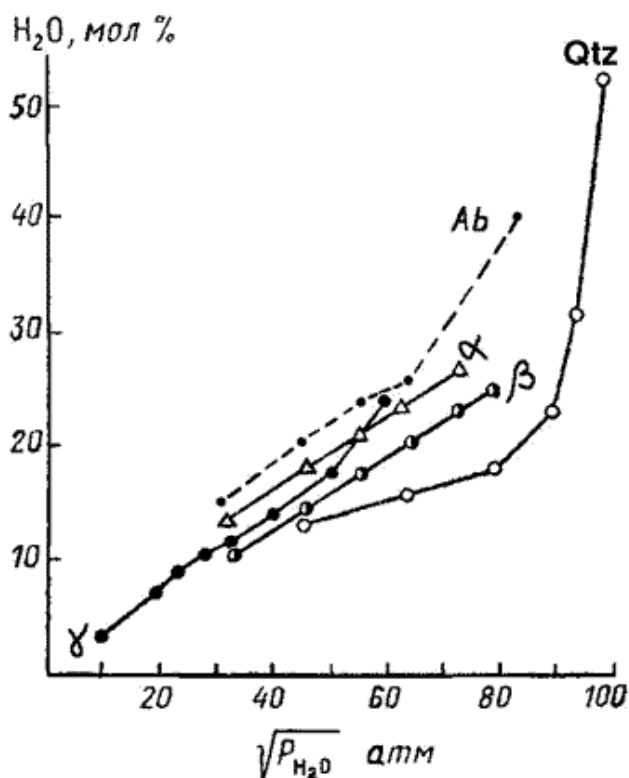


Рис. 8. Зависимость растворимости H_2O в различных расплавах от давления воды (по М.Б.Эпельбауму).

В магме интрузий, имеющих протяженность до нескольких десятков километров и мощность в несколько километров, при таких концентрациях растворено достаточно воды, чтобы обеспечить всю связанную с ними послемагматическую гидротермальную деятельность. После кристаллизации вода и другие летучие компоненты дают начало гидротермальным растворам, с которыми связано образование руд и метасоматических изменений вмещающих пород.

Самая высокая растворимость воды - в расплавах силикатов и алюмосиликатов щелочей, а из природных магм - в гранитных и сиенитовых. По мере возрастания основности расплавов растворимость воды в них падает. Растворимость воды в расплавах сильно увеличивается с ростом давления, влияние же температуры незначительно: с ее ростом растворимость несколько понижается.

Растворимость в расплавах других летучих компонентов заметно ниже, чем воды. Для углекислоты она колеблется от 0,5 до 4 мас.% (1 - 8 мол.%), для инертных газов, азота, кислорода и водорода - еще ниже.

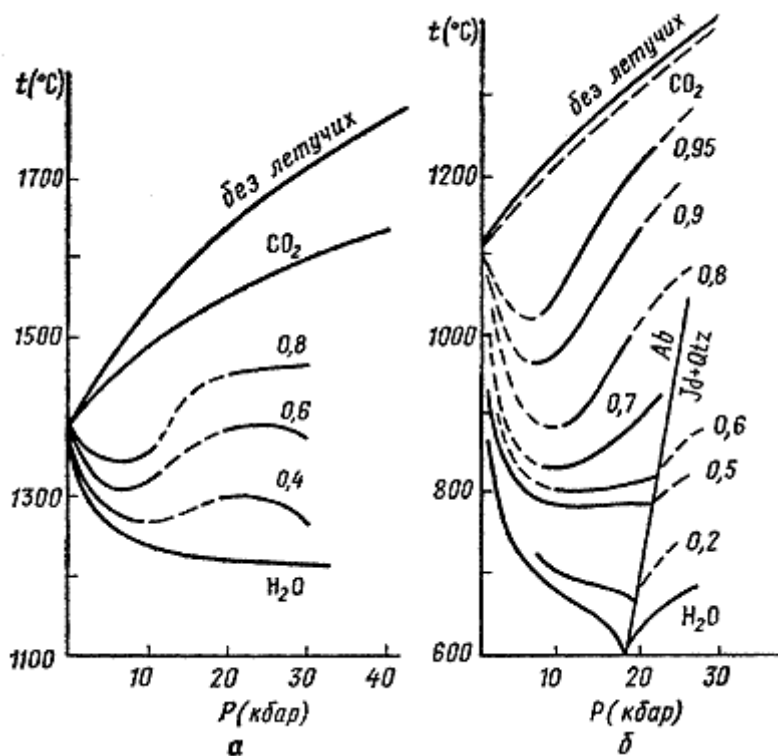
Второй существенный результат определения растворимости воды - это то, что она *не беспрельна*, а следовательно, самой природой установлена естественная граница между расплавами и водными растворами, что послужило основой критики известной модели Ниггли-Ферсмана кристаллизации пегматитов из расплавов-растворов, имеющих промежуточный состав между теми и другими. Следствием ограниченной растворимости является *отделение от магмы флюида* при понижении температуры (ретроградное кипение). При кристаллизации силикатных расплавов летучие компоненты практически не входят в состав образующихся минералов и накапливаются в остаточном расплаве, а при достижении предела насыщения отделяются от него в виде самостоятельной флюидной фазы. Подобные явления составляют важную часть процессов кристаллизационной дифференциации, особенно для гранитных магм. Они не приводят к таким значительным изменениям валового химического состава пород, как это было рассмотрено для магм основного состава при отделении кристаллов, но дают не менее существенные петрологические следствия. Именно флюидная фаза, находящаяся в равновесии с магмой, обеспечивает прогрев и метаморфизм вмещающих пород, химическое взаимодействие магм с ними (явления ассимиляции и магматического замещения) и вызывает метасоматоз магматической стадии. В дальнейшем она дает начало послемагматическим гидротермальным растворам.

Прямое определение состава магмы и условий кристаллизации расплавов стало возможным в результате развития методов изучения расплавных включений в минералах, которые представляют собой реликты магматического расплава, захваченные минералами во время их роста. В термометрических экспериментах, проводимых с расплавными включениями, непосредственно наблюдают за фазовыми превращениями, происходящими внутри включения. Специальные малоинерционные экспериментальные установки позволяют производить мгновенную закалку образца в любой момент проведения эксперимента. После закалки изучают составы фаз во включении (стекло, кристаллы, флюид), что позволяет с хорошей точностью определять фазовые отношения во время эксперимента. Как правило, изучают природные расплавные включения, хотя имеются примеры работ по применению искусственных расплавных включений при изучении экспериментальных фазовых диаграмм. Преимущество данного метода заключается в непосредственном визуальном наблюдении фазовых превращений, возможности в одном опыте достичь равновесия "снизу и сверху" (т.е. при повышении и при понижении

температуры), возможности моментальной заковки образца в момент фазового превращения.

Отделение флюидной фазы фиксируется в зональном распределении включений во вкрапленниках некоторых изверженных пород. В их центральных частях имеются только расплавные, а в краях - наряду с ними - сингенетичные флюидные включения. В закаленных стеклах расплавных включений определяют непосредственно, используя соответствующие локальные методы анализа. Криометрические и термометрические эксперименты с флюидными пузырьками внутри расплавных включений, в частности наблюдения за кинетикой растворения пузырька в силикатной жидкости, позволяют косвенно (но менее трудоемко) оценить содержания летучих компонентов.

Следующим важным результатом растворения летучих компонентов в расплаве является то, что оно приводит к существенному понижению температуры плавления, измеряемому десятками градусов на килобар. Эффект понятен из принципа Ле-Шателье: увеличение давления летучего компонента расширяет поле стабильности фазы (в данном случае расплава), в состав которой он входит. Как и ожидалось исходя из максимальной растворимости воды в щелочных алюмосиликатных расплавах, понижение температуры плавления наиболее значительно (до 200° на 1 килобар давления воды) для гранитов и нефелиновых сиенитов. Этот эффект складывается с рассмотренным выше повышением температур плавления под действием одного гидростатического давления. Наглядно это можно проследить для диопсида и альбита (рис. 9, а и б). На рисунках видно, что возрастание давления углекислоты приводит к увеличению температуры плавления для этих минералов, но в меньшей мере, чем просто от давления (без влияния растворения летучих компонентов). Как видно на рисунках, под давлением смесей воды и углекислоты зависимость усложняется, имеются минимумы температуры плавления. Рис. 9. Изменение



температуры плавления диопсида (а) и альбита (б) с увеличением давления без летучих, а также в присутствии флюида, состоящего из воды и углекислоты. Цифры у кривых - мольная доля углекислоты в водно-углекислом флюиде.

Экспериментальные данные Ф.Берча, Ф.Бойда, Р.Горансона, Дж.Ингланда, Х.Йодера, П.Ле Комта, И.Д.Рябчикова, О.Таттла, П.Уайли

Снижение температуры плавления под давлением летучих неодинаково для разных минералов (рис. 10), что ведет к смещению температурных минимумов в сторону минералов с наибольшей величиной производной $dT_{пл}/dP$ (например, для эвтектики диопсид-анортит - в сторону анортита - рис. 2, и для минимума в упрощенной гранитной системе - в сторону альбита - см. ниже рис. 11). В ряде случаев меняется сам характер плавления: калиевый полевой шпат начинает плавиться конгруэнтно, а минимум в упрощенной гранитной (кварц-альбит-ортоклаз) системе становится эвтектическим.

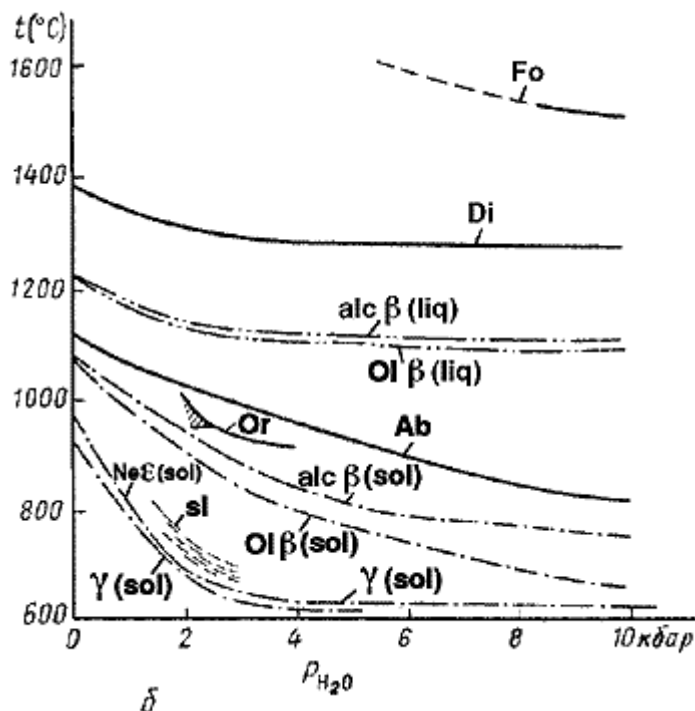


Рис. 10. Зависимость изменения температур плавления минералов и горных пород от давления при избытке воды.

L - ликвидус, S - солидус. Для кристаллических сланцев показано начало плавления.

Экспериментальные данные А.Беттчера, Р.Горансона, Х.Йодера, И.Кусиро, И.Рябчикова, О.Таттла, С.Тилли, П.Уайли.

Открытие значительного снижения температур плавления вследствие растворения летучих компонентов имело большое петрологическое значение. Стала понятной возможность генерации гранитных расплавов в условиях амфиболитовой фации регионального метаморфизма и изофаціальность гранитов и мигматитов с вмещающими метаморфическими толщами. Образование гранитов упрощенно моделируется системой $KAlSi_3O_8$ - $NaAlSi_3O_8$ - SiO_2 (рис. 11). В этой системе поля кристаллизации кварца и полевых шпатов разделены котектическими линиями. В сухих условиях и при низких давлениях воды при температурах ликвидуса устойчив непрерывный ряд твердых растворов щелочных полевых шпатов. Средняя часть этого ряда обладает минимальными температурами плавления, вследствие чего поле кристаллизации полевых шпатов разделено примерно пополам "термальным трогом", на пересечении которого с котектикой (линией их совместной кристаллизации с кварцем) находится тройной минимум - наиболее низкоплавкий состав системы. При возрастании давления воды температуры

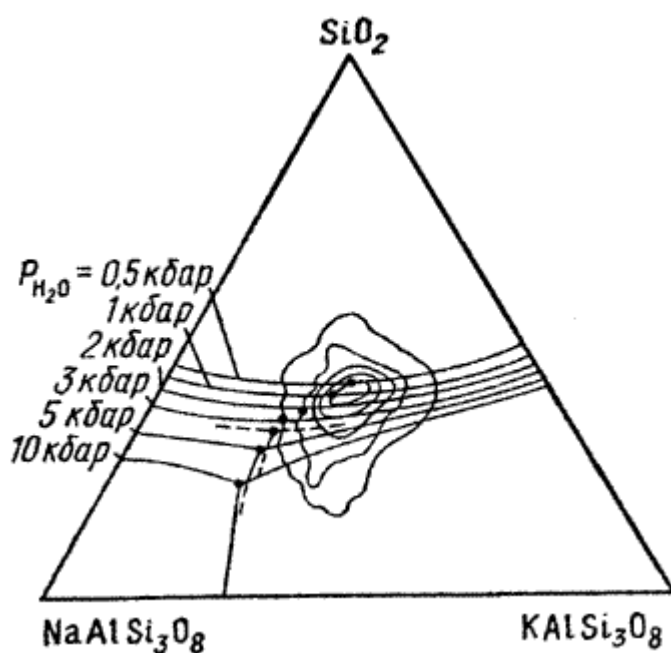


Рис. 11. Смещение температурного минимума в системе альбит - ортоклаз - кварц при 0,5, 1, 2, 3, 4, 5 и 10 кбар давления воды.

Температурные минимумы показаны точками.

Экспериментальные данные О.Таттла, Н.Боуэна, В.Ласа, Р. Янса, Ф.Хольтца.

На диаграмму нанесены изолинии частоты встречаемости составов гранитных пород (по данным 571 анализа, изолинии для 1, 2, 3, 4 и 5%, по Н.Боуэну и О.Таттлу).

плавления снижаются, а точка тройного минимума закономерно смещается в сторону альбитового угла. Начиная с $P_{H_2O}=3,6$ кбар ликвидус достигает температуры сольвуса (линии, отделяющей поле однородного твердого раствора $K-Na$ полевых шпатов от поля существования двух кристаллических фаз - преимущественно натриевой и калиевой) полевых шпатов, и минимум становится тройной эвтектикой. Нанесенные на эту диаграмму фигуративные точки составов гранитов группируются вблизи температурных минимумов при P_{H_2O} около 0,5 или 1 кбар. Изолинии плотности фигуративных точек отрисовывают температурный трог между твердыми растворами альбита и ортоклаза. Такие совпадения не могли быть случайными. Они несомненно свидетельствуют о *магматическом* генезисе гранитов. Их открытие положило конец глобальной дискуссии 40-х годов по проблеме генезиса гранитов между "магматистами и трансформистами". Последнее направление, в котором отстаивался метасоматический генезис гранитов перестало существовать, хотя факты, на которые они опирались, остались и требовали нового понимания.

Экспериментальные данные о температурных минимумах и растворимости воды в гранитной системе при различных давлениях и содержаниях других летучих компонентов приведены в приложении.

Объективные данные об образовании гранитов в глубинных условиях путем замещения вмещающих метаморфических толщ и инфильтрационным характере такого замещения, которые подчеркивались в работах трансформистов, были учтены в гипотезе гранитизации, понимаемой в настоящее время как **магматическое замещение**. Замещение кристаллических горных пород магмой происходит в силу приближения их состава к гранитному, имеющему минимальную температуру плавления при данных внешних условиях. Изменение химического состава системы приводит к тому, что его фигуративная точка попадает в область стабильного существования расплава. Процесс может стимулироваться градиентами температуры. Однако вполне реально его осуществление в изотермических условиях исключительно вследствие привноса во вмещающие породы компонентов, которых в них недостает по сравнению с гранитным составом (в большинстве случаев кремнезема и оксидов натрия и калия), и выноса из них тех, которые находятся в избытке (прежде всего, кальция, магния, железа). Этот процесс существенно отличается от плавления при повышении температуры и во многих отношениях аналогичен метасоматозу. Наиболее точно его называть именно магматическим замещением. Важнейшую особенность как метасоматоза, так и магматического замещения составляет образование реакционной зональности, обладающей рядом закономерностей строения, рассмотренных ниже. Главное отличие такой зональности от метасоматической - это появление в составе реакционных образований (мигматитов) наряду с кристаллическими фазами - минералами, также жидкой фазы - расплава. Экспериментально такие колонки получены как в системах далеких от природных, при взаимодействии техногенных расплавов с огнеупорами (см. соответствующую главу в части III книги), так и при взаимодействии гранитного расплава с породами различной основности в условиях, близких к природным, при 800°C и $P_{H_2O} = 1$ кбар.

Альтернативой указанному процессу может служить **анатектическое (парциальное) плавление**, т.е. генерация наиболее низкотемпературного для данных условий расплава при прогреве вмещающих пород различного состава. Эти два механизма выглядят реальными для возникновения гранитных магм в земной коре. Критерии их отличия выявлены при экспериментальных исследованиях.

При частичном плавлении субстрата большинства пород образующийся расплав по сравнению с ними богаче кремнеземом, оксидами K , Na , содержит меньше CaO и других

основных компонентов, имеет более высокое отношение Fe/Mg . В результате в самом субстрате образуются *реститы* (остатки от плавления), валовой состав которых отличается от субстрата комплементарно, т.е. в противоположную сторону по сравнению с приведенными отличиями выплавов. Такие же тенденции выявляются по замещениям одних минералов другими и в изменениях состава минералов по зональности их зерен. Биотиты замещаются амфиболами, роговые обманки - пироксенами, темноцветные минералы окружаются более магнезиальными каймами, а плагиоклаз - повышает свою основность к краям. Все эти тенденции противоположны тому, что наблюдается обычно в зонах мигматизации.

В отличие от частичного плавления в закрытой системе инфильтрационное магматическое замещение сопровождается односторонним привнесом и выносом вещества, приближающим валовой состав исходных пород к составу действующего гранита. При этом происходит замещение пироксенов амфиболами, амфиболов биотитом, увеличение железистости всех темноцветных минералов, образование обычной прямой зональности плагиоклазов. При этом полностью отсутствуют комплементарные явления.

Другой критерий следует из неоднородности метаморфического субстрата. Обычно считается, что гранитный минимум является составом первой выплавки почти для любых пород. Как показывают эксперименты, это верно лишь в первом приближении и выполняется в основном для генетически связанных между собой пород. У продуктов разной степени (интенсивности) одного и того же процесса гранитизации первые выплавки действительно близки по температуре и составу. Для случайного набора метаморфических пород минимумы заметно отличаются, особенно сильно влияет на это агапитность, т.е. отношение глинозема к сумме щелочных металлов. Поэтому при анатексисе неизбежно образование неоднородных расплавов. В опытах, моделирующих анатексис на контактах двух контрастных пород, расплав выплавляется при более низкой температуре, чем для каждой из них в отдельности, при этом изменение состава зерен минералов по разрезу экспериментальной колонки в контактирующих породах подчас прямо противоположна (рис. 12).

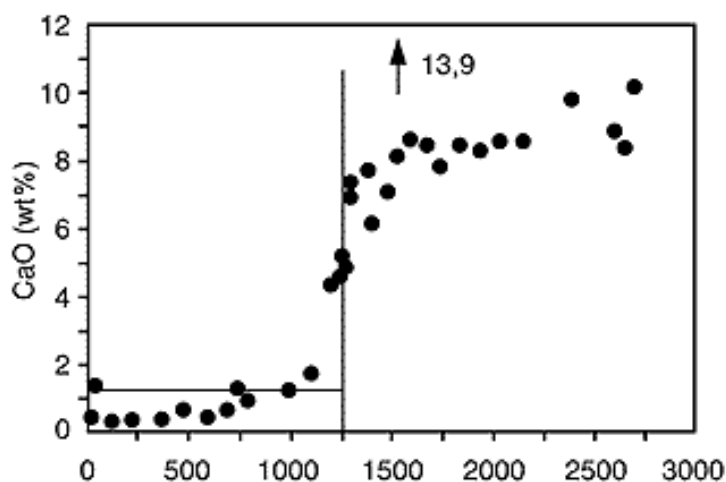


Рис.12. Противоположная направленность изменения содержаний кальция в гранате на первичном контакте (вертикальная линия) амфиболита и пелитового сланца в опыте, моделирующем анатексис на контакте этих пород (10 кбар и 950°C, 148 ч).

Горизонтальная линия и стрелка показывают содержания кальция в гранате, если опыт проводился с одной породой. Экспериментальные данные К..Скжерли, А. Доуса.

Эксперименты по плавлению пород, сходные по методике проведения, в конкретных случаях могут, таким образом, моделировать либо анатектическое плавление, либо

восстанавливать локальное равновесие в одной из зон магматического замещения. Нагревание в присутствии флюида случайного набора метаморфических пород обычно относится к первому случаю. В каждой из них возникают зональные зерна темноцветных минералов с магнезиальными каймами и плагиоклазов - с более кальциевыми оторочками. В разных породах состав выплавки при одинаковых температурах опытов заметно различается. Во втором случае никакой новой зональности зерен не возникает, а выплавки имеют близкий состав во всей группе пород.

При гранитизации привнос в субстрат компонентов, недостающих до эвтектического состава, и вынос - избыточных по отношению к нему - осуществляется флюидами. Зарождение расплава на поверхности любого из минералов, входящего в эвтектику, моделировалось в опытах, подобных изображенному на рис. 13. Составы расплавов, полученных на разных затравках при одинаковых внешних условиях близки. При $P_{H_2O} = 1$ кбар нормативный состав расплава, образующегося на затравке альбита (L_1): Ab = 36,1; Or = 24,0; Qtz = 39,3; а на затравке ортоклаза (L_2): Ab = 37,4; Or = 24,6; Qtz = 38,0. Соответственно при $P_{H_2O} = 5$ кбар состав (L_1): Ab = 47,0; Or = 24,1; Qtz = 28,9; а (L_2): Ab = 48,9; Or = 23,0; Qtz = 28,1.

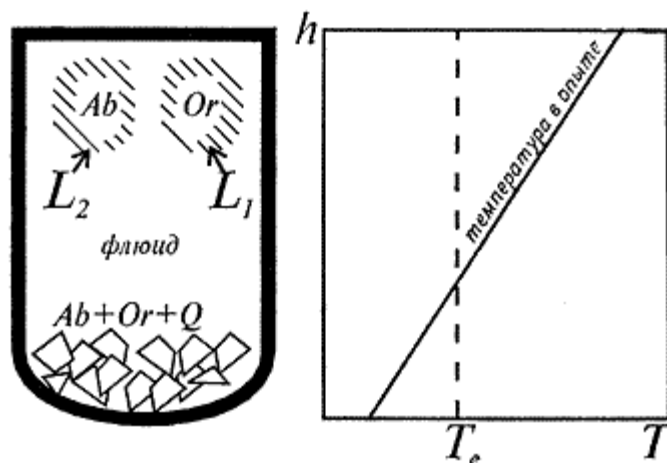


Рис. 13. Схема опытов по образованию эвтектических расплавов на изолированных зернах минералов при воздействии на них флюидов.

L_1, L_2 - расплавы, образующиеся по реакциям: Ab + Fl (Or, Qtz) = L_1 ; Or + Fl (Ab, Q) = L_2 соответственно. (По В.А. Жарикову).

Составом воздействующего флюида можно в известных пределах менять состав и пути кристаллизации образующегося расплава - явление, обозначаемое как **флюидно-магматическая дифференциация**. Процессы гранитизации являются резко неравновесными по отношению к вмещающим породам, они могут быть вызваны агрессивными флюидами. Возникает вопрос о происхождении последних. Экспериментальные исследования показали, что они могут иметь мантийное происхождение. При возрастании давления выше 10 кбар растворимость "мантийного вещества" (компонентов периidotита, базальта, энстатита, флогопита) в водном флюиде резко возрастает и достигает десятков мас. %. Растворение этого вещества имеет инконгруэнтный характер: находящийся в равновесии с ним флюид резко обогащен кремнеземом и щелочами (рис. 14) и такими литофильными элементами как Rb, Li, REE.

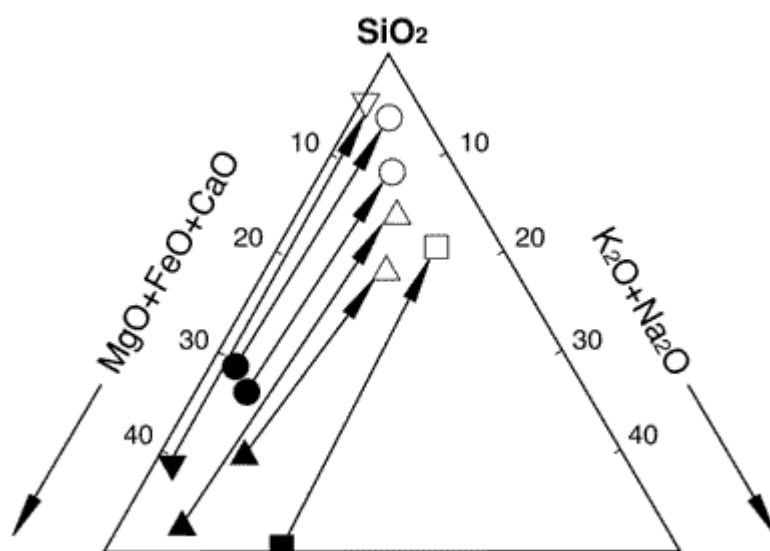


Рис. 14. Сосуществующие составы исходного (залитые знаки) и растворенного (полые знаки) вещества в опытах по растворимости: 1 - энстатита, 2 - перидотита и флогопитового перидотита, 3 - базальта, 4 - флогопита.

По В.А. Жарикову.

В верхних горизонтах земной коры снижение температуры и давления вызывает уменьшение растворимости кремнезема и щелочей и в силу этого начало процесса гранитизации. Эксперименты, моделирующие обогащение флюидов кремнеземом, щелочными металлами при высоких давлениях и активное воздействие этих компонентов флюидов на породы при декомпрессии также были успешно осуществлены.

II-1-3. Значение систем с солевыми компонентами.

Несоответствие состава магм и образующихся из них горных пород в отношении воды и других летучих компонентов было откровением для геологов в 30-е годы, а в настоящее время общепризнанно, хотя до сих пор в геологической литературе можно встретить оценки концентраций воды или углекислоты в расплаве по содержанию этих компонентов в породах.

То же самое касается и солевых (галоидных, карбонатных, сульфидных и др.) составляющих магм. Так же, как летучие компоненты, они почти не входят в состав минералов и по мере кристаллизации накапливаются в остаточном расплаве. И в этом случае, так же как и воды, и углекислоты, их накопление не беспредельно, оно лимитируется ограниченной растворимостью, по достижении которой отделяется плотная водно-солевая жидкость ("флюидный расплав"). Растворимость солевых компонентов в алюмосиликатных расплавах измеряется во многих случаях десятими долями процента и обычно не превышает первых процентов, поэтому на самых поздних стадиях кристаллизации такое отделение неизбежно даже при исходных концентрациях солей в магме в десятые доли процента.

Впервые это показал экспериментально Ф.Смит в 1948 г. Реальность участия жидких солевых фаз в эндогенных образованиях, особенно относящихся к концу магматической

или началу послемагматической стадии, подтверждена находками кристаллофлюидных включений, сходных с ними по составу. В кварце некоторых гранитов описаны включения раскристаллизованных алюмофторидных расплавов, а в кристаллах апатита из ийолитов - карбонатных, равновесных с соответствующими силикатными магмами. При кристаллизации такие жидкости иногда дают геологические тела (карбонатиты в щелочных комплексах, криолитовые обособления в гранитах, сульфидные или оксидные - среди пород основного состава и др.), однако чаще они почти не оставляют следов своего существования на высокотемпературных стадиях, трансформируясь, по-видимому, при понижении температуры в гидротермальные растворы.

Фазовые отношения в силикатно-солевых системах закономерно эволюционируют по мере понижения температуры от магматических до гидротермальных условий. Наиболее существенные особенности могут быть рассмотрены на примере химических систем альбит - хлорид натрия - вода и альбит - дисиликат натрия - вода (рис. 15, соответственно а и б).

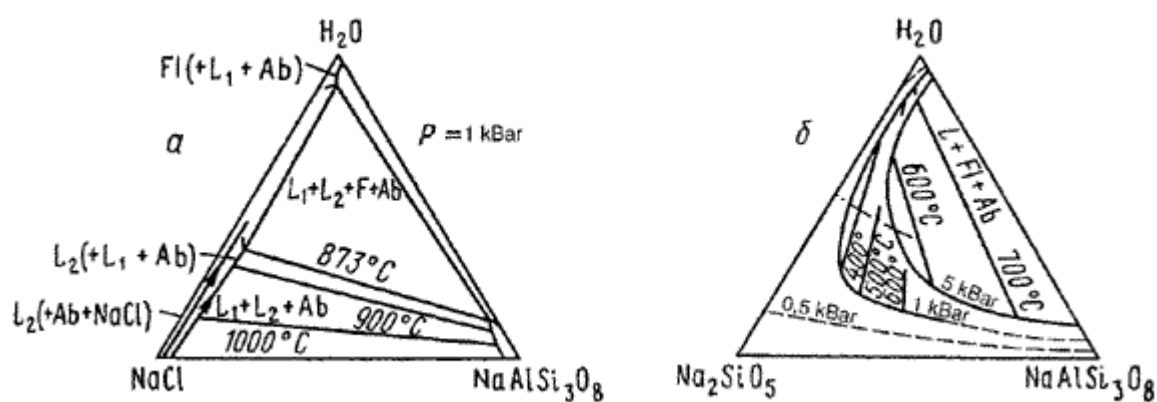


Рис. 15. Политермические проекции диаграмм состояния систем: а - $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ - NaCl - H_2O , б - $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ - $\text{Na}_2\text{AlSi}_2\text{O}_5$ - H_2O . L_1 - алюмосиликатный, L_2 - флюидный расплавы.

Экспериментальные данные А.Костера ван Грооса, Д.Мастарда, П.Уайли.

Вторая из них представляет редкий случай непрерывного перехода от водного флюида к существенно солевой жидкости и от последней - к алюмосиликатному расплаву. Первая относится к распространенному типу силикатно-солевых систем с несмешивающимися алюмосиликатным и флюидным расплавами. Что касается соотношений между флюидом и соевым расплавом, в системе с NaCl до давления 1,5 килобар существует разрыв смесимости между ними, при более высоких давлениях - непрерывный переход. Системы с другими солями изучены хуже, и в них подобных критических явлений пока не установлено. Так или иначе петрологически важно то, что в рассматриваемых системах при низких давлениях на ликвидусе *сосуществуют водный флюид и два расплава* (алюмосиликатный и флюидный).

В расплаве NaCl растворимость силикатной составляющей незначительна. Она точно никем не определялась, но ясно, что она не превышает первых процентов. В гранитной системе с фтором растворимость SiO_2 (во фторидном расплаве) до 800° составляет менее 1%, но закономерно возрастает до значительных величин при повышении температуры до 1000°C . Большое значение имеет характер солевой составляющей. Появление расплавов, в составе которых все три (силикатная, солевая и водная) составляющие входят в соизмеримых количествах, экспериментально были обнаружены в системах сложного

состава. Такие флюидные расплавы должны обладать низкой вязкостью, быть легко подвижными. С другой стороны, они содержат достаточно алюмосиликатных составляющих, чтобы выполнить минералами камеру, в которой находятся. Они, по-видимому, являются средами минералообразования для пегматитов, силекситов, многих жил выполнения. После их кристаллизации должны оставаться полости, заполненные растворами (в реальных геологических телах - занорыши). В геологической литературе их называют по-разному: *расплавами-растворами*, *расплавами-рассолами*, *флюидными расплавами*, в случае малых содержаний силикатной составляющей - тяжелым флюидом. Если в силикатных системах с водой существование подобных фаз невозможно (см. выше критика модели образования пегматитов Ниггли-Ферсмана), то в системах с солями они широко распространены. Образование в природе таких плотных высококонцентрированных фаз возможно и по иным механизмам, что будет рассмотрено в главе II-4

Особенности рассматриваемых силикатно-солевых систем имеют большое значение для решения одной из самых важных проблем эндогенной геологии - **связи оруденения с интрузиями**.

Эта проблема была поставлена почти одновременно с появлением самой геологии. Недаром все петрографические совещания в нашей стране проводились под девизом "Магматизм и связь с ним полезных ископаемых". Существенная роль при образовании рудных месторождений плотных высококонцентрированных растворов, способных концентрировать рудное вещество, интуитивно предполагалось многими геологами. Еще в начале XX века Дж.Сперр доказывал кристаллизацию золотоносных кварцевых жил из "рудной магмы".

В настоящее время уже общепризнанно, что не нужно искать источник рудного вещества для магматогенных месторождений, путь решения проблемы состоит в нахождении эффективного *механизма* его накопления, т.е. изучении распределения рудных компонентов в возможных фазовых равновесиях магматической стадии. В них участвуют 4 типа фаз: силикатный расплав (магма), кристаллические фазы (минералы), флюид и, как было показано выше, флюидный расплав.

Наиболее подробно экспериментально изучены равновесия магма - минералы. По мере кристаллизации действительно происходит накопление многих рудных компонентов в остаточном расплаве. Однако, предел процессу накопления кладет кристаллизация акцессорных минералов, при которой коэффициент разделения (отношение содержания рудного компонента в минерале к содержанию в магме) становится большим единицы.

Большие надежды возлагались на концентрирование рудного вещества флюидом. Распределению многих компонентов между флюидом и силикатным расплавом посвящено большое число экспериментальных исследований. Они оказались обескураживающими: разделение флюид / расплав в водно-силикатных системах оказалось в пользу расплава для всех без исключения компонентов, причем для многих - в сотни и тысячи раз. При введении в системы хлоридов и других солей коэффициенты разделения, как правило, возрастают (см. рис. 16), а при высоких содержаниях становятся иногда даже больше единицы. Интерпретация этого эффекта неоднозначна. В некоторых случаях это, возможно, связано с возрастанием содержания солей в гомогенном флюиде, но в большинстве случаев - с возрастанием роли самостоятельной фазы флюидного (солевого) расплава. Другими словами, распределение рудного компонента изучалось на самом деле в равновесии не двух, а трех фаз. Содержание его во флюидной фазе обычно определяется в

закалочных продуктах, собираемых по всему контейнеру (ампуле, вкладышу), в котором проводится опыт. В число этих продуктов попадает и вещество флюидных расплавов.

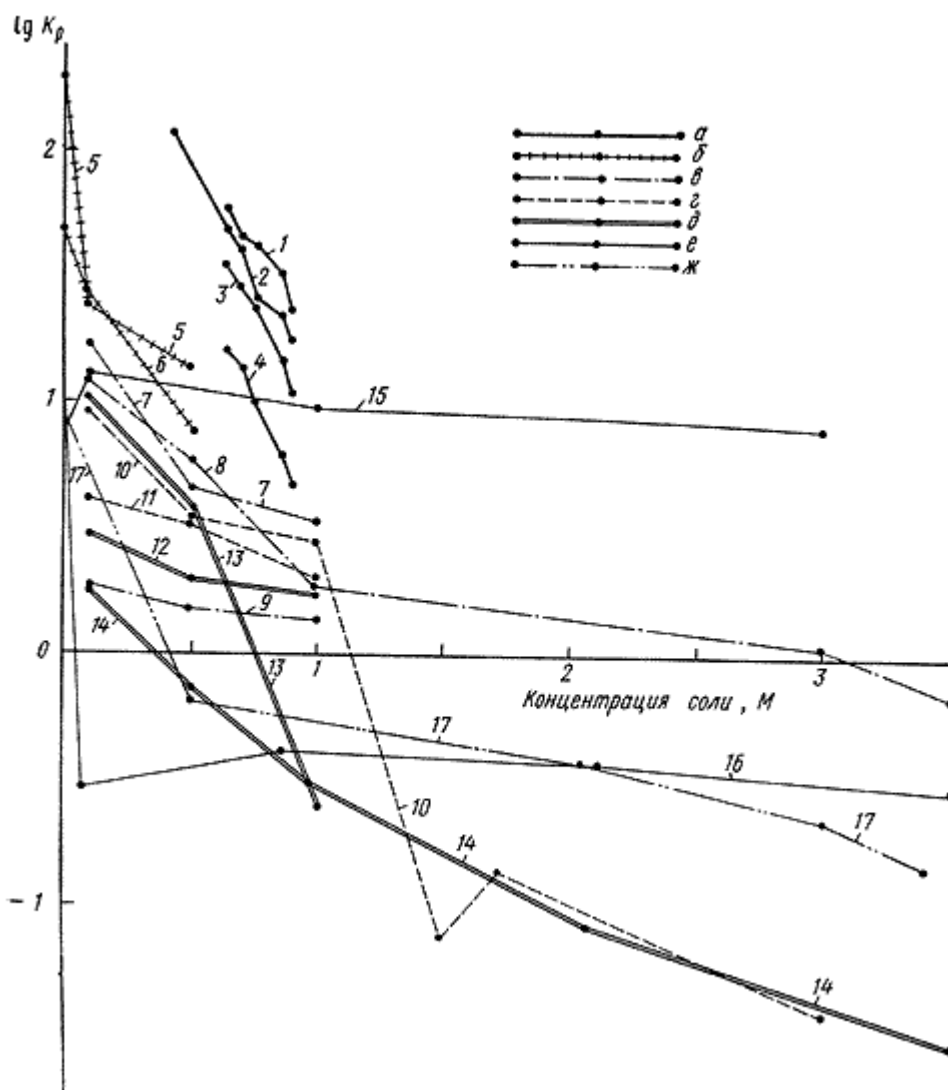


Рис.16. Коэффициенты разделения металлов между расплавом и флюидом по экспериментальным данным:

а - редких земель, солевая составляющая $\text{NaCl} + \text{HCl} + \text{KCl}$ в молекулярной пропорции 2:2:1, кривые: 1 - Yb, 2 - Gd, 3 - Ce, 4 - Eu;

б - олова, HCl , 5 - Sn^{2+} ;

в - свинца, 7 - $\text{NaCl} + \text{S}$, 8 - NaCl , низкие содержания Pb, 9 - NaCl , высокие концентрации Pb;

г - цинка, 10 - NaCl , 11 - $\text{NaCl} + \text{S}$;

д - меди, 12 - $\text{NaCl} + \text{S}$, 13 - NaHCO_3 , 14 - NaCl ;

е - молибдена, 15 - NaCl , 16 - $\text{NaCl} + \text{KCl}$;

ж - вольфрама, 17 - NaCl .

Экспериментальные данные Л.Арутюняна, С.Бернэма, П.Канделы,

Е.Лебедева, С.Малинина, Д.Мэнинга, М.Пишована, В.Соболева,

Р.Флинна, Н.Хитарова, Х.Холланда.

Равновесия с участием флюидных расплавов наиболее перспективны для осуществления *концентрирования рудного вещества на магматической стадии* и реализации механизма рудной специализации магм. Решение проблемы далеко до завершения, но и имеющиеся

результаты являются обнадеживающими. Уже давно было известно, что солевые расплавы способны растворять значительные количества рудных минералов. Экспериментально установлено, что в равновесии магма/флюидный расплав многие компоненты концентрируются в последнем. Показательным примером может служить литий во фторсодержащей гранитной системе (рис. 17).

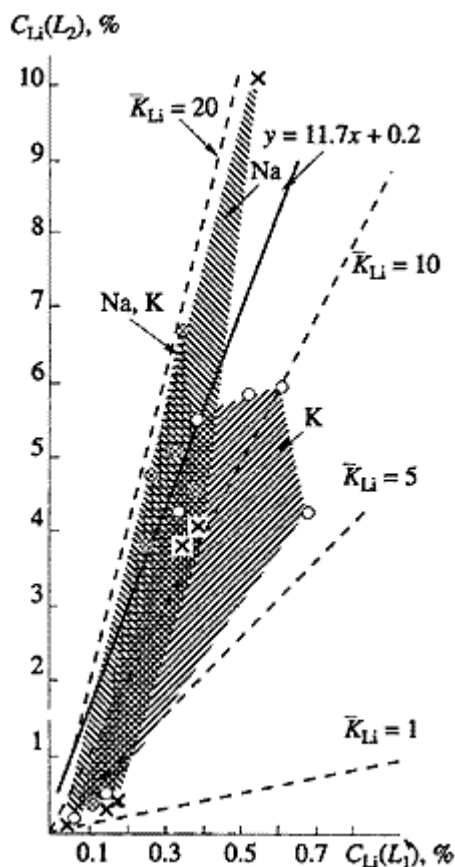


Рис.17. Разделение лития между алюмосиликатным (L_1) и алюмофторидным (L_2) расплавами в Na-, Na-K- и K- частях гранитной системы с фтором, масс.%.
 K_{Li} - коэффициент разделения.

Экспериментальные данные Е.Н.Граменицкого и Т.И.Щекиной.

Поведение вольфрама в той же системе иллюстрирует зависимость от особенностей ее состава. Вольфрам эффективно (с коэффициентом разделения, равным 5) концентрируется в алюмофторидном флюидном расплаве только в случае преобладания калия над натрием (рис. 18), что согласуется с вольфрамоносностью исключительно обогащенных калием гранитов. Свинец и цинк концентрируются во флюидном расплаве в системе с хлоридами, в отличие от фторсодержащей (рис. 19).

Как можно видеть, очерченный в начале главы круг вопросов, затрагиваемых экспериментальным изучением магматизма, оказывается не таким уж четким.

Возникающие проблемы касаются в равной мере метаморфизма, метасоматоза, рудообразования, состояния вещества в глубинах Земли. Многие петрологические вопросы перекликаются с чисто прикладными. Это можно будет проследить и в последующих главах

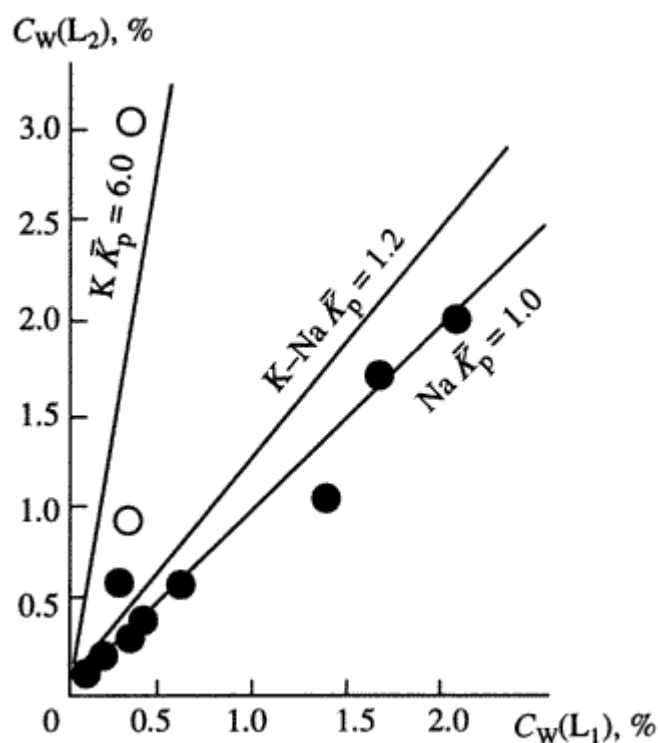


Рис.18. Соотношение концентраций вольфрама (C_w) в продуктах закалки сосуществующих алюмосиликатного (L_1) и флюидного (L_2) расплавов в Na-, Na-K- и K-частях гранитной системы с фтором.

Экспериментальные данные Е.Н. Граменицкого и Т.И. Щекиной

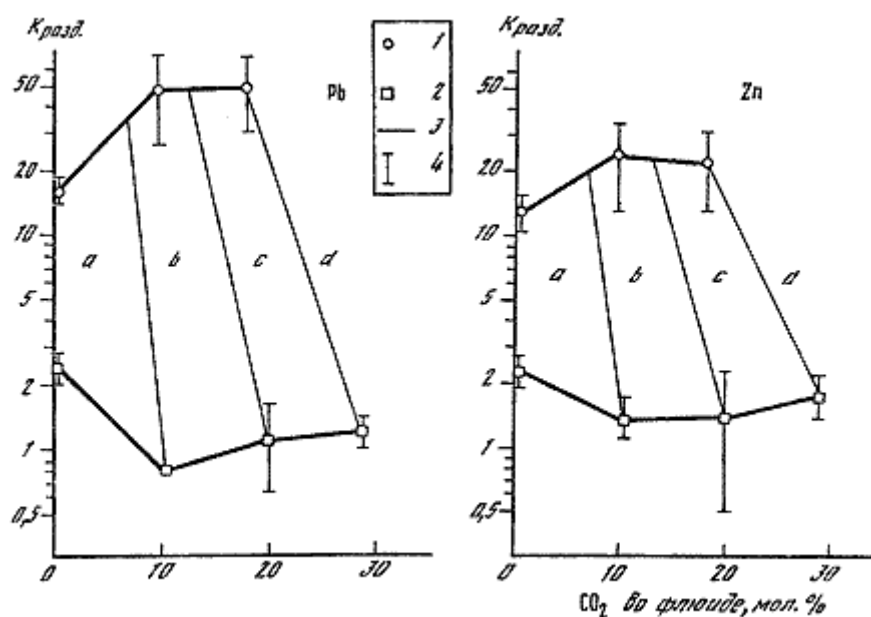


Рис.19. Распределение Pb и Zn между флюидными фазами различной плотности и гранитоидным расплавом.

1 - между флюидно - солевой фазой и расплавом; 2 - между малоплотной флюидной фазой и расплавом; 3 - линии, соответствующие коннодам; 4 - относительные ошибки в определении K_p .

Экспериментальные данные В.Ю. Чевычелова.

Дополнительная литература:

- Эволюция изверженных пород. Изд. "Мир", М, 1983, 522 с.
- Эпельбаум М.Б. Силикатные расплавы с летучими компонентами. Изд. "Наука", М, 1980, 256 с.
- Жариков В.А. Некоторые аспекты проблемы гранитизации. "Вестник МГУ. Геология", 1996, № 4, с.3-12.
- Маракушев А.А., Граменицкий Е.Н., Коротаев М.Ю. Петрологическая модель эндогенного рудообразования. "Геология рудных месторождений", 1983, № 1, с. 3-

II-2. Проблемы метаморфизма.

II-2-1. Общие особенности экспериментального подхода.

*Видишь мрамор? Это просто кальций.
Химия. Породистый кристалл.
И.Сельвинский*

В учении о метаморфизме одной из главных проблем всегда была реконструкция термодинамических условий образования и эволюции метаморфических пород, основанная на выделении *минеральных фаций, т.е. парагенезисов минералов, образовавшихся в сходных условиях температуры и давления.* Границы фаций выделяются

по фазовым превращениям минералов и минеральным реакциям, в том числе и с участием флюидной фазы. Поэтому основной **целью** экспериментальных исследований проблем метаморфизма является определение термодинамических параметров минеральных равновесий.

Экспериментальные исследования, важные для решения проблем метаморфизма относятся к субсолидусной области алюмосиликатных, силикатных и ряда карбонатных систем. Важнейшие вопросы, которые рассматриваются в таких исследованиях: (1) определение пределов устойчивости метаморфических минералов и минеральных ассоциаций в зависимости от а) температуры и давления, б) активности (летучести или фугитивности) воды, углекислоты, кислорода и некоторых других компонентов; (2) установление закономерностей распределения компонентов (и изотопов) между сосуществующими минералами, которые используются в качестве минеральных термометров и барометров; (3) изучение влияния внешних условий на особенности структуры минералов и распределение компонентов по неэквивалентным кристаллохимическим позициям. Отдельными более частными задачами являются изучение диффузии компонентов в минералах - для оценок продолжительности метаморфических процессов; изучение флюидных включений - для непосредственного исследования флюидного режима, а также воспроизведение образования структурно-текстурных особенностей метаморфических пород.

Моделирование процессов метаморфизма основывается на приложении к ним законов химического равновесия. Анализ минеральных ассоциаций с точки зрения правила фаз показал, что при метаморфизме достижение химического равновесия в первом приближении довольно обычно. Особенно убедительна независимость конечного состояния от предыстории процесса. Например, при метаморфизме пород, имеющих одинаковый химический состав - магматических, с одной стороны, и осадочных - с другой, образуются неотличимые друг от друга породы. Установление соответственно орто- или пара- природы метаморфитов, как правило, представляет сложную проблему. Близость к равновесным соотношениям следует также из закономерного распределения компонентов между сосуществующими минералами.

Вместе с тем в метаморфических породах широко распространены реакционные структуры и зональность зерен, позволяющие выявить несколько наложившихся друг на друга стадий минералообразования, связанных с изменением внешних условий. Поэтому можно говорить лишь о квазиравновесности метаморфических процессов.

Прямое воспроизведение образования кристаллических сланцев и роговиков путем нагревания исходных осадочных горных пород неизменно не давало результата. Неудачи таких опытов стали понятны лишь после того, как была изучена кинетика твердофазовых реакций. Оказалось, что реакции между твердыми телами, протекающие путем диффузии в твердом состоянии, идут крайне медленно при температурах метаморфизма. Реакция образования форстерита из кварца с периклазом протекает с измеримой скоростью только выше 800°C. Энергия ее активации намного больше, чем необходимая для диффузии, но и коэффициент диффузии даже при температурах 1200°C составляет порядка 10^{-16} см²/с. В сухом состоянии при этих температурах за несколько дней в форстерит преобразуется около 0,25 первоначального *MgO*. Скорость реакции возрастает в 10^8 - 10^{10} раз в присутствии воды, и она доходит до конца за несколько минут при 450°C. Это значит, что наблюдаемая в природе высокая степень приближения к равновесию может быть достигнута перекристаллизацией пород **в присутствии флюидной фазы**, причем достаточно ее наличия в виде межгранулярной пленки. В то же время для реакций в

"сухих" условиях недостаточно даже огромных геологических промежутков времени. Даже реакции дегидратации протекают значительно быстрее в водной среде.

Механизм *каталитического* действия флюида (и прежде всего, его главного компонента - воды) разнообразен. Его растворяющее действие приводит к разрушению исходных минералов, значительно увеличивая число реакционноспособных частиц. Водные флюиды способствуют транспортировке вещества, увеличивая на несколько порядков скорость диффузии; кроме того, перенос вещества может осуществляться и потоком флюида. В присутствии флюида гораздо легче, чем в твердой фазе, идет образование зародышей новых кристаллических фаз. Наконец, по представлениям многих исследователей, потоки флюидов в земной коре - главные переносчики тепла, подводящие его к зонам метаморфизма.

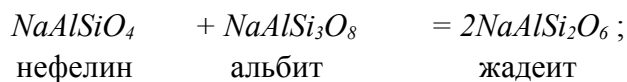
К одной фации метаморфизма относится совокупность пород, образовавшихся при одинаковых внешних условиях, т.е. в определенном диапазоне величин термодинамических параметров (прежде всего, температуры и давления). Границы фаций определяются появлением или исчезновением критических минералов или минеральных парагенезисов, которые моделируются соответствующими **реакциями** между минералами. Рассмотрим экспериментально установленные закономерности в следующей последовательности, в которой усложняется зависимость реакций от внешних условий и их использование для создания систем минеральных фаций.

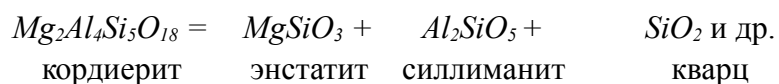
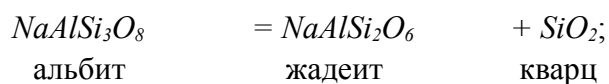
- ☐ "Твердофазовые" реакции минералов постоянного состава.
- ☐ Реакции минералов постоянного состава с выделением или поглощением летучих компонентов: гидратации - дегидратации, карбонатизации - декарбонатизации, окисления - восстановления.
- ☐ Реакции с участием минералов переменного состава (минералов - твердых растворов).

II-2-2. Твердофазовые реакции минералов постоянного состава.

Эти минеральные равновесия, в которых не участвуют летучие компоненты, имеют особое значение. В написании их уравнений все компоненты сбалансированы составом участвующих в реакции минералов. Тем самым демонстрируется зависимость равновесий только от температуры и давления, но не от химизма среды минералообразования. Поэтому они *могли бы* стать опорой для создания системы метаморфических фаций. При достаточно большом числе подобных равновесий, одни из которых в большей степени зависят от давления, а другие - от температуры, они создадут на Р-Т диаграмме систему пересекающихся моновариантных линий ("*петрогенетическую* сетку"), ячейки между которыми и являются пределами условий (температуры и давления) той или иной фации. К рассматриваемым равновесиям относятся (рис. 20) полиморфные переходы: алмаз $\rightleftharpoons$ графит (система С), кальцит $\rightleftharpoons$ арагонит (CaCO_3), превращение оливина в шпинелеподобную модификацию (Mg_2SiO_4), равновесия между полиморфными модификациями кремнезема (SiO_2) и силикатов глинозема (Al_2SiO_5).

Теми же особенностями обладают более сложные реакции, например





Однако, следует помнить, что эти реакции осложнены переменностью состава минералов. Подавляющее большинство из упомянутых минералов являются крайними членами рядов сложных твердых растворов. Влияние изменчивости состава минералов рассмотрено ниже. Кроме того, изучение подобных равновесий представляет значительные экспериментальные трудности из-за очень низких скоростей реакций (при этом возникает вопрос и о равновесности парагенезисов этих минералов в природных условиях). Оценки различными исследователями, например, положения тройной точки равновесий силикатов глинозема разительно отличаются, что отражено на рис.20.

Для уточнения ее положения использовались различные критерии равновесия в эксперименте, методы термодинамических расчетов в комбинации с результатами изучения метаморфических пород. В настоящее время наиболее вероятное положение тройной точки 530-550°С и 4.5-5 кбар.

К сожалению, твердофазовых равновесий, по крайней мере с минералами постоянного состава, слишком мало и большинство из них относится к условиям высоких давлений, характеризующих условия низов земной коры и верхней мантии (более 8 кбар). Из них наибольшую петрологическую роль играют равновесия полиморфных модификаций силикатов глинозема: андалузита, силлиманита, кианита - обычных минералов продуктов метаморфизма глинистых бедных кальцием пород. На основе различных трендов изменения температуры с глубиной, т.е. различия геотермического градиента в метаморфических поясах, и соотношения этих трендов на *P - T* диаграмме с равновесиями полиморфов Al_2SiO_5 были выделены "барические типы метаморфизма". Для типа низкого давления (андалузит-силлиманитового) при умеренных температурах не достигается давление, необходимое для образования кианита, а в высокотемпературных фациях устойчив силлиманит. Тип среднего давления иначе назван кианит-силлиманитовым. Встречаются также метаморфические ряды промежуточного кианит - андалузит - силлиманитового типа. Тренд сопряженного изменения *P* и *T* для них проходит вблизи тройной точки. Для типа высокого давления условия *P* и *T* относятся к полю устойчивости кианита вблизи кривой равновесия жадеита.

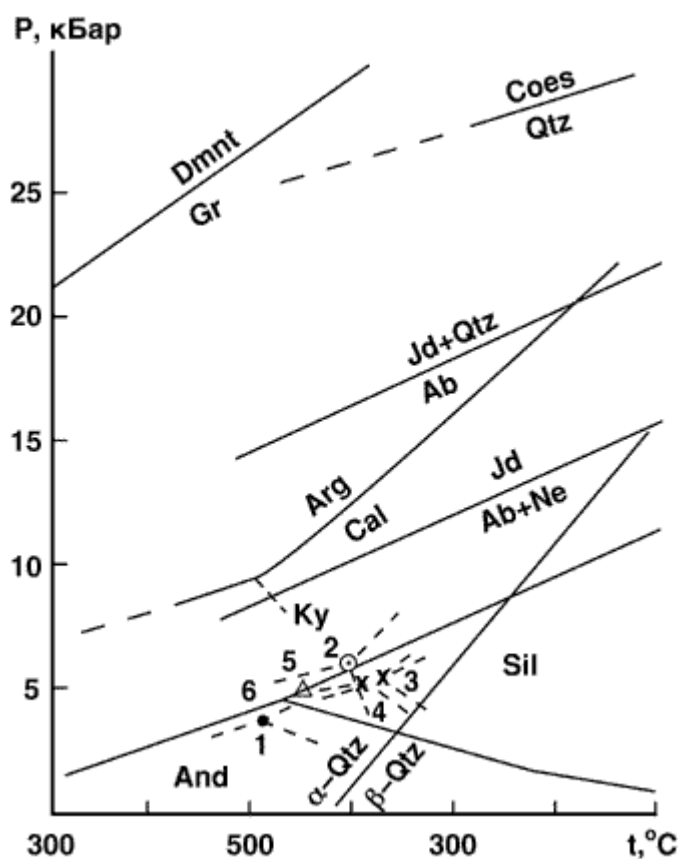


Рис. 20. Некоторые равновесия без участия летучих компонентов, важные для минералообразования в земной коре и верхней мантии.

Положение тройной точки андалузит - кинанит - силлиманит показано по данным разных авторов: 1 - М.Холдэвэя, 2 - Е.Алтауза, 3 - С.Ричардсона и др., 4 - Л.Л.Перчука, 5 - Р.Мюллера, С.Саксены, 6 - А.А.Маракушева (1 - 3 - по экспериментальным, 4 - 6 - по расчетным и косвенным данным).

Другие равновесия - по экспериментальным данным Ф.Банди, Ф.Бойда, Дж. Ингланда, И.А.Островского, П.Уайли, Е.Розебума.

II-2-3. Равновесия минералов постоянного состава с участием летучих компонентов.

Выделение фаций с самого начала развития учения о метаморфизме базировалось на **реакциях гидратации - дегидратации**. Увеличение температуры при метаморфизме вызывает прогрессивное уменьшение воды, входящей в структуру кристаллических фаз, и соответственно, смену хлорита биотитом, мусковита - калиевым полевым шпатом, амфиболов - пироксенами и т.п. Поглощение или освобождение воды в подобных реакциях сопровождается значительным энтропийным эффектом, вследствие чего они существенно зависят от температуры.

Пионерами изучения подобных реакций выступили Н.Л. Боуэн и О. Таттл (вновь мы ссылаемся на этих замечательных экспериментаторов), опубликовавшие в 1949 г. результаты исследования системы $MgO - SiO_2 - H_2O$ в субсолидусной области.

Повышение давления воды стабилизирует водосодержащие минералы. До давления воды примерно 2 кбар температура их дегидратации резко возрастает, а при дальнейшем повышении давления H_2O темп возрастания температуры значительно уменьшается. Поэтому кривые реакций гидратации - дегидратации имеют на диаграмме $P-H_2O - T$ характерный вид: при малых давлениях они имеют положительный наклон, который по отношению к оси температур плавно увеличивается, и они идут почти параллельно оси $P-H_2O$. Ряд экспериментальных кривых, имеющих значение для метаморфической петрологии, приведен на рис. 21.

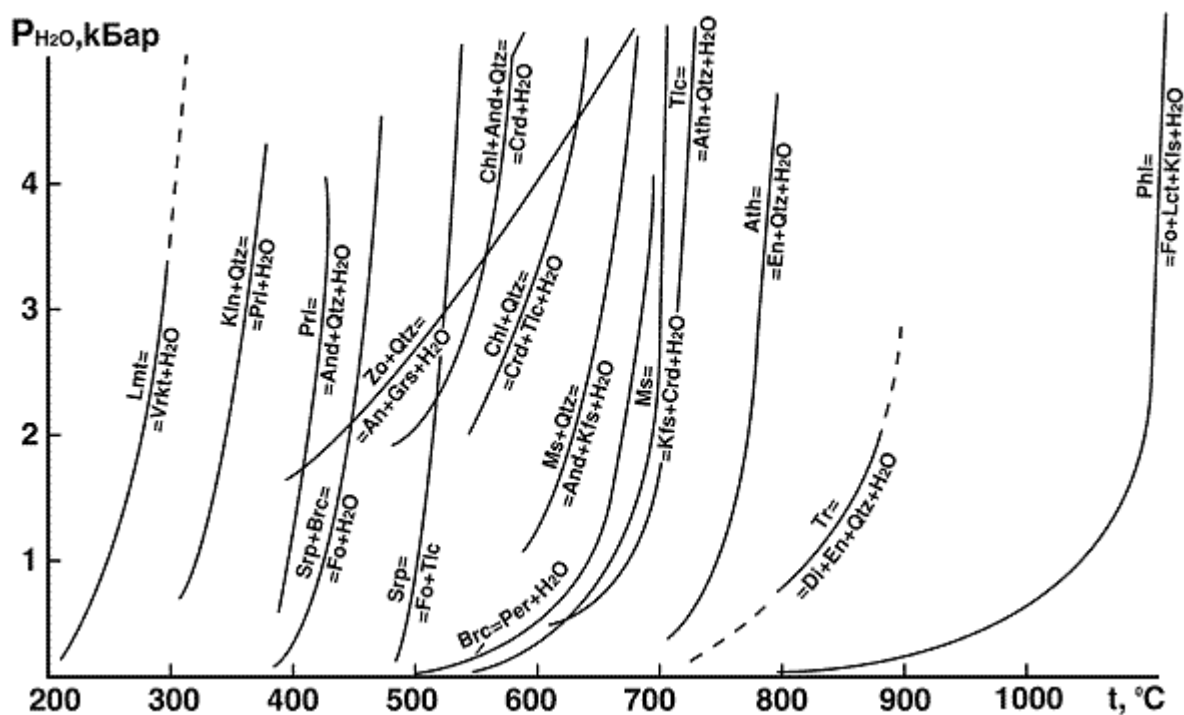


Рис. 21. Некоторые петрологически важные равновесия гидратации - дегидратации.

По экспериментальным данным Е.Алтауза, Ф.Бойда, Н.Боуэна, Б.Вельде, Х.Винклера, Х.Гринвуда, Х.Дэя, Ф.Зейферта, Х.Йодера, Дж.Кеннеди, Д.Керрика, Дж.Лиу, К.Нича, Р.Ньютона, Д.Роя, Р.Роя, О.Скарфа, О.Таттла, А.Томпсона, Дж.Фоссета, В.Шрейера, Б.Эванса.

При одной температуре, меняя давление воды, можно пересечь несколько кривых дегидратации, имеющих значение границ фаций или субфаций для пород разного состава. Например, изотерма 600° С пересекает предел устойчивости цоизита с кварцем, хлорита с кварцем, попадает в поле устойчивости кордиерита, затем пересекает предел стабильности парагенезиса мусковит + кварц, далее пределы устойчивости брусита, талька и мусковита. Х.Йодер, сам изучивший важные реакции гидратации - дегидратации, считал метаморфические породы закрытой системой. В такой системе давление водяного пара является функцией количества воды. Исходя из этого, он сделал вывод, "что все принятые сейчас критические ассоциации, определяющие метаморфические фации, могут образоваться при одних и тех же условиях температуры и давления". Тем самым фактически отрицалась вся концепция метаморфических фаций. Представления Х.Йодера - характерный пример абсолютизации экспериментальных данных. Они опровергаются многими соображениями, следующими из геологического опыта. В частности, можно было бы ожидать увеличения степени гидратированности пород с глубиной. Между тем повсеместно наблюдается прямо противоположные закономерности.

Несоответствие экспериментальных и петрологических данных выявляется и в другом отношении. При давлениях в несколько килобар температура образования многих типичных среднетемпературных метаморфических и метасоматических минералов: талька, тремолита, мусковита, антофиллита, хлорита - оказывается слишком высокой. В то же время температура солидуса кислых магм снижается, и указанные минералы могли бы кристаллизоваться из расплавов, чего на самом деле не происходит. Имеются противоречия и в последовательности дегидратации минералов при прогрессивном метаморфизме. Гидратацию минералов в экспериментах при давлении воды, равном

общему давлению, нельзя непосредственно отождествлять с природной гидратацией. Реальные схемы метаморфических фаций, лучше всего соответствующие природным данным, получаются при умеренных величинах парциального давления воды. Его доля от общего давления с увеличением глубины убывает. Это значит, что флюид представляет собой сложную смесь газов, причем в глубинных зонах содержание воды в смеси уменьшается. При малых давлениях (примерно до 3 кбар), кроме того, может иметь место неравенство флюидного и литостатического давления. Поэтому экспериментальные данные нуждаются в специальном пересчете - экстраполяции к условиям, при которых парциальное давление воды составляет только часть общего. Из петрогенетических сеток, основанных на экспериментальных данных, наиболее правильно отражает условия образования парагенезисов метаморфических пород схема А.А.Маракушева, при построении которой принято парциальное давление воды 1000 бар.

Нужно сказать, что частично завышение температур гидратации в старых работах было связано с применением метода синтеза. Применение современных методов и критериев равновесия показало более низкие значения температур ряда реакций гидратации - дегидратации.

Второй по значению компонент метаморфизирующего флюида - углекислота. **Реакции с поглощением и выделением углекислоты** особенно важны для минералообразования в карбонатных породах, содержащих примеси кремнезема и глинозема, в контактах интрузий с известняками и доломитами, в магнезиальных скарнах и ультраосновных породах.

В силу жидкообразного состояния флюидов коэффициенты летучести воды мало зависят от глубинности. По-другому ведет себя углекислота. Коэффициент ее летучести значительно возрастает с глубиной, благодаря чему с увеличением глубинности происходит (даже при постоянной мольной доле CO_2) последовательная карбонатизация минералов, богатых кальцием, по схеме:

богатый Ca минерал + CO_2 = бедный Ca минерал + кальцит.

По сходной схеме идет карбонатизация ряда магниевых минералов. Поэтому с глубиной происходит полное выклинивание полей устойчивости многих кальциевых и магниевых силикатов за счет образования карбонатов.

На этой основе Д.С. Коржинский в конце 30-х годов выделил ряд фаций глубинности, не потерявших в основном значения до сих пор: 1) ларнит - мервинитовую, 2) геленит - монтчеллитовую, 3) периклазовую, 4) волластонитовую, 5) гроссуляровую и 6) безгроссуляровую.

Некоторые экспериментально изученные равновесия карбонатизации показаны на рис. 22.

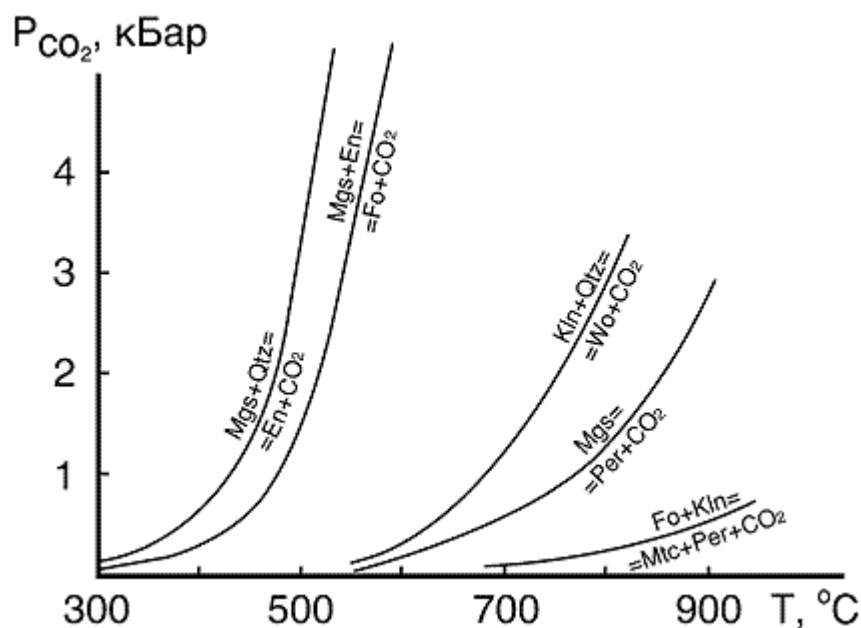


Рис. 22. Некоторые петрологически важные равновесия карбонатизации - декарбонатизации.

По экспериментальным данным Р.Харкера, О.Таттла, Х.Гринвуда, В.Йоханнеса, В.Уикса, Л.Уолтера.

При постоянстве общего давления добавление второго компонента во флюид снижает парциальное давление (летучесть) основного компонента. Реакция с поглощением (выделением) летучего компонента протекает в этом случае при более низкой температуре, чем в присутствии однокомпонентного флюида. Эта закономерность прослеживается как на реакциях карбонатизации, так и гидратации изученных в присутствии смесей воды и углекислоты (рис. 23 и рис.24).

Некоторые минеральные равновесия, особенно в кальциевых и магниевых силикатных системах, зависят от летучестей как воды, так и углекислоты. Примерами могут служить реакции разложения силикатов на водный силикат и карбонат или водного силиката на кварц и карбонат. При увеличении давления кривые равновесий смещаются в область более высоких температур.

Существенный момент экспериментального моделирования процессов метаморфизма - учет **поведения кислорода**.

Его влияние сказывается на реакциях с участием элементов переменной валентности и на степени восстановленности (составе) флюида. Большое значение как при петрологических, так и при экспериментальных исследованиях имеют равновесия металлов и их окислов или двух окислов одного металла с разной степенью окисления. Они используются в качестве кислородных буферов в экспериментах, к ним же обычно привязаны данные о режиме кислорода в природных системах. Петрологические данные показывают, что в условиях земной коры господствуют существенно более восстановительные условия чем на поверхности Земли, и, соответственно, летучесть кислорода уменьшается с увеличением глубинности.

Процессы метаморфизма происходят в основном в области устойчивости магнетита, т.е. при летучести кислорода от 10^{-10} до 10^{-28} бар.

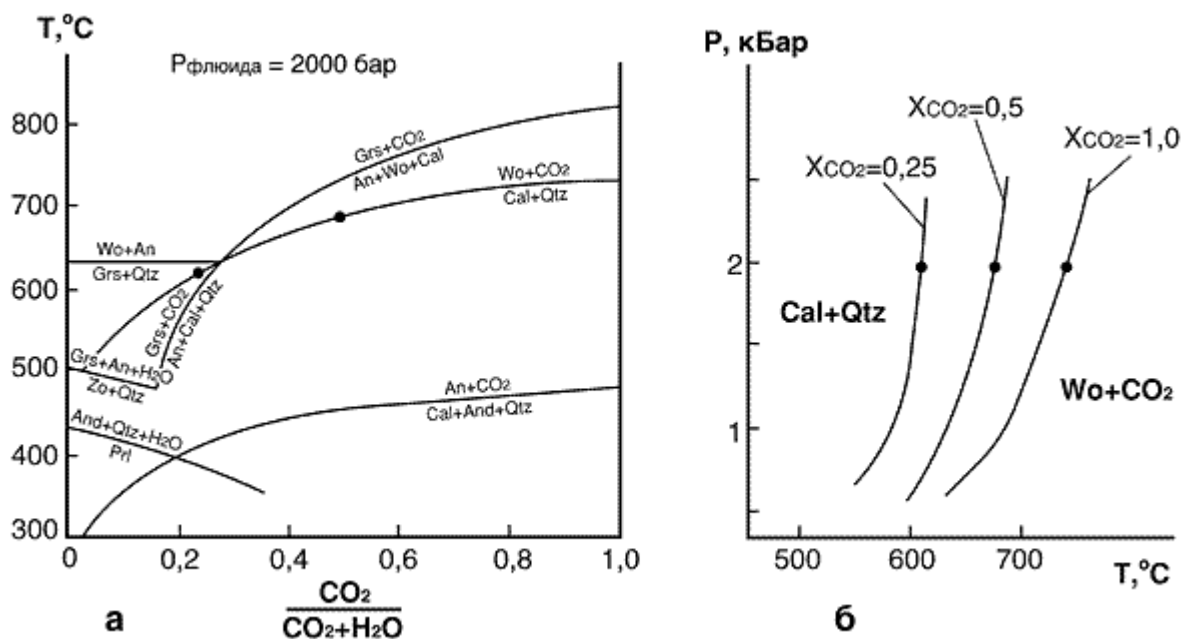


Рис. 23. Изменения температур дегидратации пиррофиллита и карбонатизации анортита, гроссуляра и волластонита в присутствии сложного флюида (смеси H_2O и CO_2).

Диаграмма (а) построена в координатах температура - мольная доля углекислоты; на диаграмме (б) показано только равновесие карбонатизации волластонита в координатах Т - Р. Точки на обоих графиках поставлены для удобства сопоставления. По Н.Н.Перцеву.

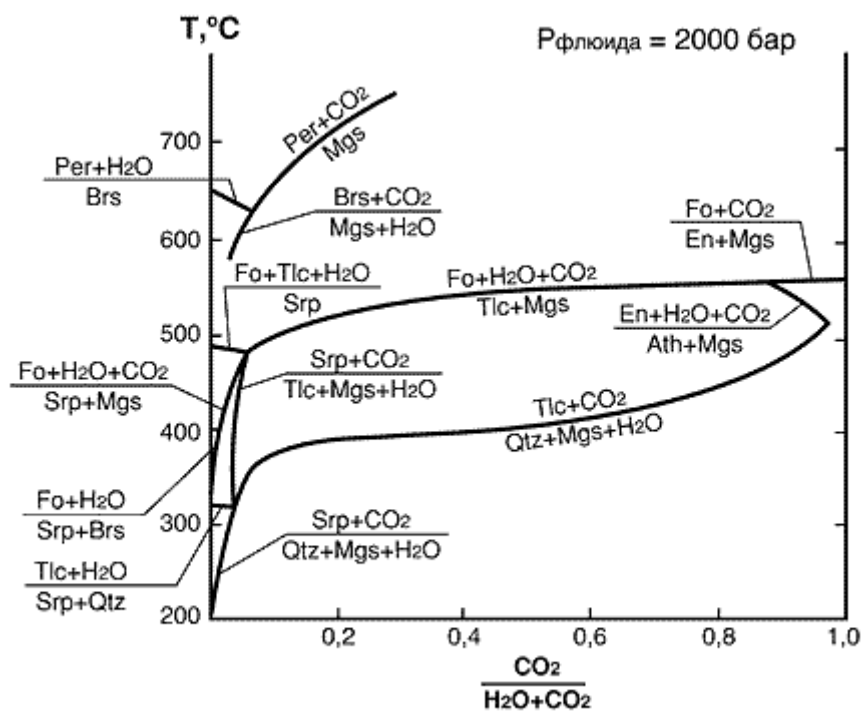


Рис. 24. Изменение температур реакций гидратации и карбонатизации в присутствии сложного флюида (смеси H_2O и CO_2) для системы $MgO - SiO_2$.

По Н.Н.Перцеву (с использованием экспериментальных данных Х.Гринвуда).

Наиболее восстановительные флюиды ($fO_2 \gg 10^{-30}$ бар) характерны для гранулитовой фации. Лишь в субвулканических условиях степень окисленности флюидов иногда резко возрастает, что связано, по-видимому, со смешением ювенильного флюида с захороненными вадозными водами. В большинстве случаев летучесть кислорода при метаморфизме поддерживается на постоянном уровне в пределах значительных объемов метаморфических толщ, т.е. кислород ведет себя вполне подвижно. Исключение составляют железисто - кремнистые формации, где иногда в пределах отдельных прослоев поддерживается собственное значение летучести кислорода, отличное от соседних. Этот эффект определяется большими содержаниями в породах соответствующих окислов железа и в связи с этим их значительной "буферной емкостью". В одних прослоях летучесть кислорода может определяться смесью магнетита и гематита, в соседних - кварца, фаялита и магнетита, т.е. изменяться примерно на 7 порядков.

Поля устойчивости минералов, их парагенезисов и тип самой реакции, определяющей границы полей в системах, содержащих железо и другие элементы переменной валентности, зависят от режима кислорода. Хорошим примером является изменение области устойчивости альмандина при летучести кислорода, задаваемой тремя разными буферами (рис. 25). С увеличением fO_2 , поле альмандина заметно сокращается, а в более окислительной обстановке выклинивается. Таким образом, изучение равновесий в системах, содержащих железо, необходимо вести при контролируемом режиме кислорода.

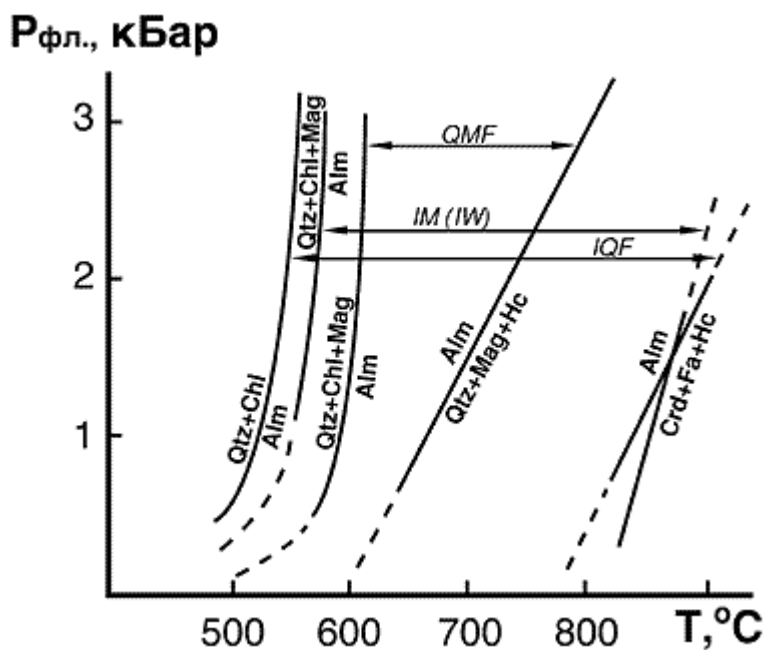


Рис. 25. Поля устойчивости альмандина (показаны стрелками) при fO_2 задаваемой железо - кварц - фаялитовым (IQF), железо - магнетитовым или железо - вюститовым (IM, IW) и кварц - фаялит - магнетитовым (QFM) буферами.

Экспериментальные данные Л. Хсу.

Изменение летучести кислорода сильно влияет на равновесие во флюиде. В равновесии с буфером гематит - магнетит флюид состоит из воды и углекислоты, а с буфером железо-вюстит мольная доля восстановленных компонентов флюида возрастает до 0.5 [восстановленными компонентами флюида системы C-O-H являются метан (CH_4), водород

(H_2) и окись углерода (CO)]. Изменение состояния флюида видно и из анализа флюидных включений в минералах метаморфических пород. Образования малой глубинности содержат включения практически нацело окисленного флюида. Содержания восстановленных газов H_2 , CO , CH_4 в них не превышает 0.001%. В минералах глубинных метаморфитов они составляют до 50 объемных процентов. Значительное изменение соотношений H_2O/H_2 и CO_2/CO существенно влияет на Т-Р параметры даже тех реакций гидратации и карбонатизации, в которых окисления и восстановления в твердых фазах не происходит. С другой стороны, появляется возможность, изменяя режим кислорода, проводить эксперименты с заданной фугитивностью воды и углекислоты, не равных общему давлению.

II-2-4. Равновесия минералов переменного состава.

Метаморфические породы сложены преимущественно минералами переменного состава. Наибольшее значение имеет изоморфизм между магнием и железом в различных темноцветных минералах, калия и натрия в полевых шпатах и фельшпатоидах, натрия и кальция в плагиоклазах. Существуют и многие другие типы изоморфных замещений в твердых растворах минералов.

Равновесия с минералами - твердыми растворами значительно сложнее, чем с фазами постоянного состава, однако их использование открывает новые возможности. К относительно простым реакциям этого типа относится распад твердых растворов при понижении температуры. На рис. 26 показана фазовая диаграмма плагиоклазов, построенная на основе экспериментальных данных и анализов плагиоклазов из природных парагенезисов. Используя фазовые отношения этой диаграммы можно полуколичественно оценивать температуры образования плагиоклаз-содержащих парагенезисов.

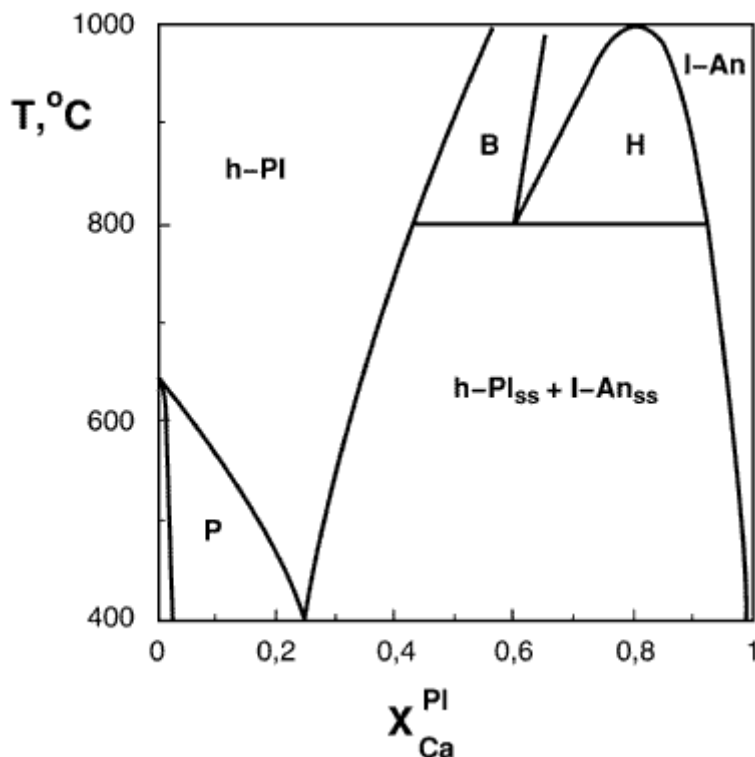
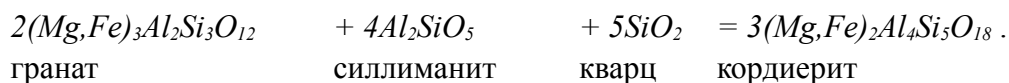


Рис. 26. Субсолидусная часть Т-Х диаграммы плагиоклазов.

Р - перистериты; В - область распада О.Боггильда; Н - область распада Х.Гуттенлохера.

Часто для упрощения написания метаморфических реакций и наглядного изображения парагенезисов принималось, что магний и двухвалентное железо в системах ведут себя как один компонент. С этих позиций равновесие граната и кордиерита в силлиманит- и кварцосодержащих кристаллических сланцах записывается как реакция:



Судя по этой записи, совместное образование четырех указанных минералов возможно только в условиях, изображаемых моновариантной линией Р-Т диаграммы, т.е. при определенном соотношении температуры и давления. На самом деле область устойчивости этого парагенезиса очень широка. Как можно видеть на диаграмме состав-парагенезис (рис. 27), при одних и тех же температурах и давлениях и одном соотношении Al_2O_3 и $(Mg,Fe)O$ в железистой части системы устойчив парагенезис левой части реакции, в магнезиальной - правой, а в промежуточной - всех четырех кристаллических фаз. Это связано с неодинаковым *сродством* разных минералов (в данном случае граната и кордиерита) к железу и магнию и вследствие этого с неравномерным распределением этих компонентов между ними. Железо преимущественно накапливается в гранате, а магний - в кордиерите.

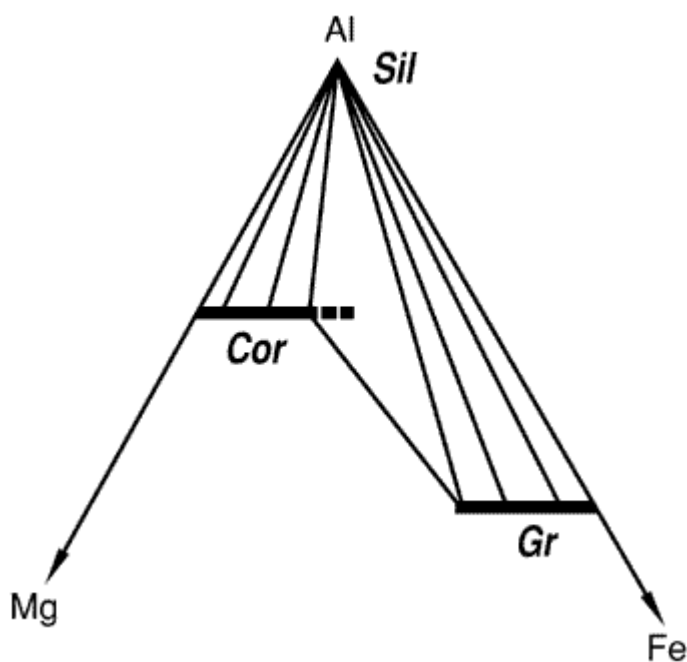


Рис. 27. Зависимость парагенезисов кордиерита, граната и силлиманита от соотношения Mg, Fe и Al в присутствии кварца (часть диаграммы состав - парагенезис).

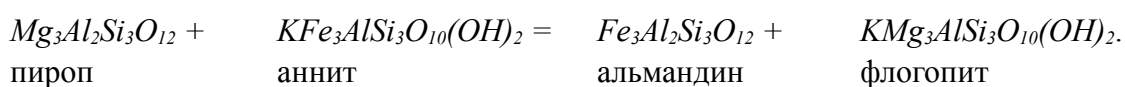
Так же разрешается важный вопрос о причинах ассоциации водных и безводных минералов, долгое время бывший дискуссионным в метаморфической петрологии. Считалось, что ассоциируют водные минералы с продуктами их дегидратации: гиперстен и ортоклаз с биотитом, ставролит и андалузит с алмандином и др. Для объяснения допускалась возможность метаморфизма при недостатке воды (инертное поведение воды при метаморфизме). В ряде работ описывалось "переслаивание" пород амфиболитовой и гранулитовой фаций. Причина же лежит в различном соотношении в ассоциирующих минералах магния и железа.

Различия в соотношениях изоморфных компонентов ($Mg-Fe^{2+}$, $Al-Fe^{3+}$) сосуществующих минералов определяют широкую по температуре и давлению область, в которой совместно

могут быть устойчивы минералы, характерные для гранулитовой и эклогитовой фаций. На основе экспериментальных данных устанавливается, что реакция перехода от парагенезиса гранулитовой к эклогитовой фации: плагиоклаз + ортопироксен + клинопироксен = гранат + омфациит + кварц - в зависимости от железистости пород происходит при давлениях от 10 до 16 кбар (при 1000°C), что соответствует перепаду глубин около 20 км (рис. 28). Раньше считалось, что этот переход определяет границу земной коры и мантии (порог Мохоровичича). Сейчас наиболее вероятным принимается скачкообразное изменение состава на этой границе.

При одинаковом типе ($Mg \rightleftharpoons Fe^{2+}$ или $Na \rightleftharpoons K$ и т.п.) изоморфизма двух сосуществующих минералов закономерность распределения изоморфных компонентов между ними определяется константой *обменной реакции*.

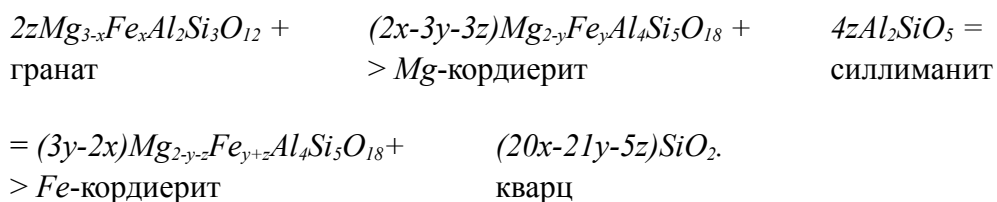
Последняя, например, для пироп-альмандинового граната и биотита флогопит-аннитового ряда имеет следующий вид:



$$K_D = [(X_{Mg})^{Bi} \cdot (1 - X_{Mg})^{Gr}] / [(X_{Mg})^{Gr} \cdot (1 - X_{Mg})^{Bi}].$$

В отличие от приведенных ранее моновариантных реакций, здесь каждая формула обозначает не отдельную фазу, а магнезиальную или железистую составляющую минерала (минала). У граната миналами являются соответственно пироп и альмандин, а у биотита - флогопит и аннит. Важно также отметить, что реакция зависит только от температуры и давления. В частности, она не зависит от парциального давления (летучести) воды, хотя в ней принимает участие гидроксилсодержащий минерал - биотит.

Уравнение реакции другого типа, "*смещенных*" равновесий, приведем на примере возрастания железистости кордиерита в парагенезисе с гранатом, силлиманитом и кварцем при изменении внешних условий:



При изменении внешних условий в парагенезисе с гранатом, силлиманитом и кварцем становится устойчив кордиерит большей железистости. Смещение его состава (см. пункт на рис. 27) сопровождается приведенной реакцией перераспределения вещества, причем на увеличение содержания в кордиерите железистого минала заимствуется материал граната и силлиманита. При этом увеличивается количество кварца в породе.

На изучении этих двух типов равновесий (обменных и смещенных) основан принцип соответствия составов находящихся в равновесии сосуществующих фаз (принцип "фазового соответствия"), который широко используется в петрологии. Следует обратить внимание на существенные отличия понимания использованных до сих пор моновариантных реакций от обменных и смещенных. Моновариантная реакция при произвольных внешних условиях идет до конца (устойчива либо правая, либо левая часть уравнения). Обменные и смещенные равновесия действуют в широком диапазоне условий, в котором стабилен изображаемый ими парагенезис минералов. Константы обменных и

смещенных равновесий меняются *непрерывно* в пределах поля устойчивости парагенезиса, причем оказалось, что у первых они почти не зависят от давления (их объемный эффект близок к нулю), в то время как у вторых - наоборот, меньше зависят от температуры (имеют меньший энтропийный эффект при заметном объемном). Первые используются как геологические термометры, вторые - чаще как геобарометры. Современные количественные петрогенетические сетки основаны преимущественно на этих двух типах реакций, при подчиненном значении равновесий минералов постоянного состава.

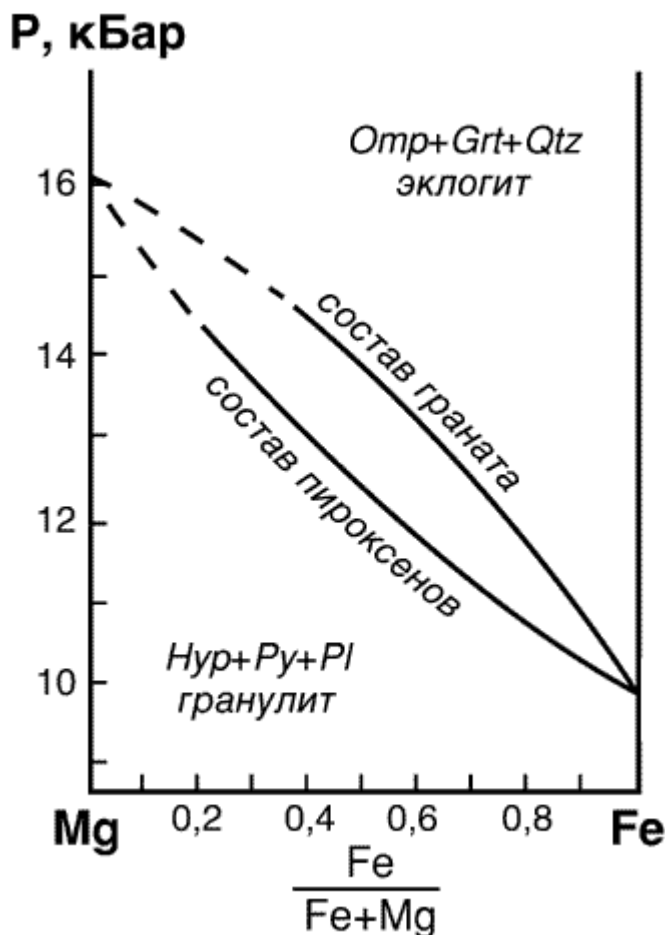


Рис. 28. Схема взаимоотношений гранулитов и эклогитов в зависимости от железистости пород при 1000°C.

Полуколичественная диаграмма А.А.Маракушева, основанная на экспериментальных данных Д.Грина, А.Рингвуда, Х.Йодера, И.Куширо, К.Ито, Дж.Кеннеди.

История минеральной термобарометрии началась с работ Г. Рамберга, который впервые предложил использовать константы обменных реакций для термометрии, и Т. Барта, разработавшего первый геотермометр, основанный на распределении натрия между плагиоклазом и щелочным полевым шпатом. В начале 60-х годов работами Т. Барта, Ж.Виара и Г.Сабатье был впервые откалиброван двуполевошпатовый термометр и показана его применимость для оценки температур минералогенеза. Это дало мощный импульс изучения термодинамических свойств полевых шпатов и фельдшпатоидов, в 1965г появились работы П.Орвилля по обменным равновесиям полевого шпата и флюида, Ж.Деброн - нефелина и флюида. Обработка этих данных позволила Л.Л.Перчуку рассчитать термометр, основанный на распределении натрия и калия между нефелином и полевым шпатом. Используя двуполевошпатовый и нефелин - полевошпатовый термометры и анализы сосуществующих минералов из парагенезисов магматических и метаморфических пород Л.Л.Перчук в конце 60-х - начале 70-х годов разработал теорию метода фазового соответствия минеральных систем, предложил ряд минеральных

термометров, основанных на равновесиях Fe-Mg минералов: гранат - биотит; гранат - кордиерит; гранат - амфибол и др. Он продемонстрировал широкие возможности применения метода в петрологии, в частности им было показано, что для целей термометрии оптимально использовать обменные реакции, характеризующиеся низким объемным эффектом и максимально возможным - энтропийным. Наибольший температурный эффект достигается в равновесиях водных и безводных минералов, таких как гранат и биотит. В 70-х годах были начаты экспериментальные исследования как обменных так и смещенных равновесий между

твердыми растворами магнезиально-железистых минералов (гранатов, биотитов, кордиеритов). Однако опытные и расчетные данные часто противоречили друг другу, да и сходимость экспериментальных данных была невысока. Для примера на [рис. 29](#) показаны реакции разложения кордиерита на гранат + силлиманит + кварц по данным различных авторов

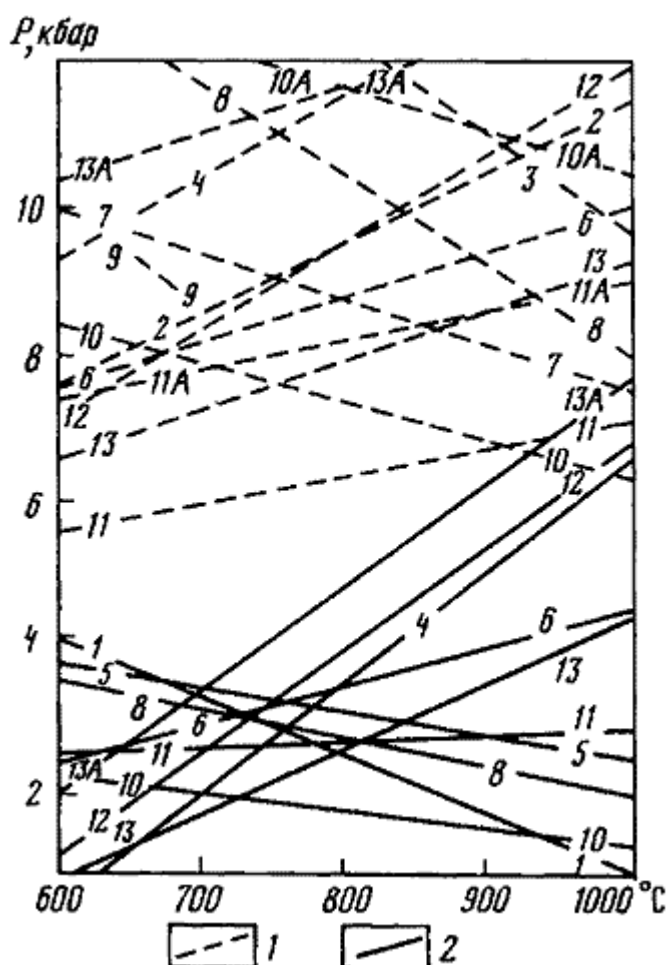


Рис. 29. Разложение магнезиального (1) и железистого кордиерита на гранат, силлиманит и кварц по данным разных авторов (№№ с 1 по 13).

По Л.Я. Арановичу.

Потребовалось еще 10 лет экспериментальных и теоретических исследований прежде, чем удалось откалибровать некоторые равновесия магнезиально-железистых минералов (гранат - биотит, гранат - кордиерит, гранат - ортопироксен и др.) и использовать их в качестве надежно работающих геотермометров и геобарометров. Подробное описание этих минеральных геотермометров и барометров проводится в курсе "Фазовое соответствие...", по которому опубликован учебник Л.Л.Перчука и И.Д.Рябчикова. Здесь можно лишь отметить, что экспериментальные данные с удивительно высокой точностью (не превышающей погрешности эксперимента) совпали с ранее теоретически выведенными зависимостями. Таким образом, в настоящее время существуют системы

термометров и барометров, основанных как на равновесиях магнезиально-железистых, так и лейкократовых твердых растворов. Используя эти зависимости, петрологи стали активно изучать составы сосуществующих минералов и восстанавливать РТ- параметры эволюции метаморфических комплексов. Стало возможным картировать распределение этих параметров в зональных комплексах и проследить их изменение во времени.

Однако вскоре появились данные, показывающие, что по различным геотермометрам (например, гранат - кордиерит и гранат - биотит) для одного и того же метаморфического комплекса получаются различные температуры, причем разница достигает 150 - 200°C). Один из авторов был свидетелем того, как профессора Л.Л.Перчука окружила группа петрологов на одной из конференций и начала с пристрастием допрашивать, почему же все термометры так сильно отличаются друг от друга - может быть, они неверные? На это Л.Л.Перчук в характерной для него манере ответил: "Истина не может быть неверной...."

Позднее было показано, что каждый минеральный геотермометр имеет свою характерную температуру остановки распределения элементов между сосуществующими минералами. Поэтому нет ничего удивительного, что эти температуры, которые фиксируются при оценке РТ- параметров могут отличаться друг от друга даже в пределах одного комплекса.

Для реконструкции РТ- параметров метаморфизма используют и реакции *внутрикристаллического обмена*. Речь идет о распределении элементов между неэквивалентными позициями кристаллической структуры минералов. Например, экспериментально изучено распределение железа между позициями M1 и M2 в структуре пироксена и распределение алюминия по неэквивалентным позициям (T1o и T1m) для полевых шпатов. Расчет температуры образования минерала по его структурному состоянию базируется на данных о соответствии величин коэффициентов распределения железа (для пироксенов) и алюминия (для полевых шпатов) определенным температурам, при которых достигалось внутрикристаллическое равновесие. Методика подобных опытов довольно простая: при определенной температуре и давлении проводится синтез пироксена и методами рентгеновского анализа и мессбауэровской спектроскопии изучается распределение железа между неэквивалентными позициями (M1, M2).

Можно также взять образец природного пироксена, изучить внутрикристаллическое распределение Fe, а затем отжигать его при различных температурах следя за достижением равновесия (по структурным изменениям, т.е. по изменениям в мессбауэровских спектрах). Таким образом находится соответствие между определенными величинами распределения железа между M1, M2 и температурой. Аналогичные экспериментальные исследования проводятся и для полевых шпатов. Влияние давления на структурное состояние минерала как правило, невелико и составляет, например, для равновесия низкий альбит - высокий альбит 0.04 Дж/бар, поэтому нужны очень высокие давления (> 10 кбар), чтобы существенно повлиять на структурное состояние минералов.

На рис. 30 показана зависимость распределения Fe и Mg в пироксенах между неэквивалентными структурными позициями M1 и M2 от температуры. По этим данным можно оценивать температуру образования минеральных парагенезисов с участием пироксена. Такие данные могут служить хорошим дополнением к оценкам РТ- параметров метаморфизма с помощью гранат - ортопироксенового геотермобарометра.

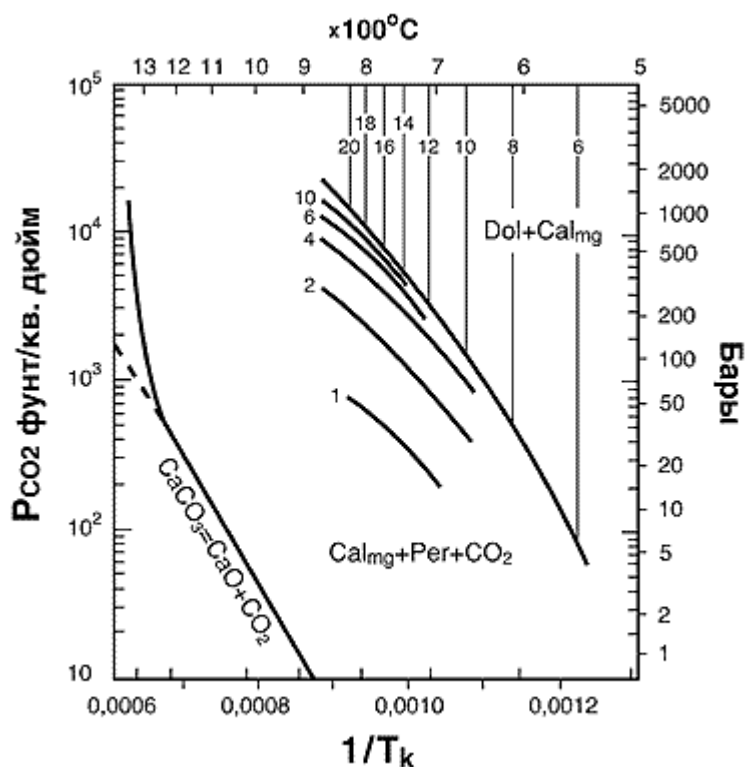


Рис. 30. Фазовые равновесия в системе CaO - MgO - CO₂.

На график нанесены линии (вверху справа) равных концентраций Mg (в моль-%) для магнезиальных кальцитов в парагенезисе с доломитом и периклазом.

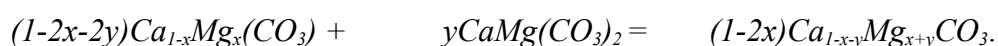
По экспериментальным данным Д.Графа и Ю.Голдсмита.

П-2-5. Реконструкция состава метаморфического флюида.

Определение состава метаморфического флюида, т.е. соотношения в нем парциальных давлений (летучестей) важнейших составных частей: воды, углекислоты и кислорода - проводится по реакциям гидратации, карбонатизации и окисления, соответственно. Оно является важнейшим аспектом учения о метаморфизме, наряду с рассмотренной проблемой минеральных фаций. Непосредственное приложение имеют обменные равновесия с флюидом таких минералов, как слюды, амфиболы, апатит, в структуре которых осуществляется изоморфизм гидроксил-иона с фтором и хлором. Экспериментально изучены некоторые смещенные равновесия. Так в значительном интервале условий позволяют оценивать летучесть кислорода равновесия биотита, ассоциирующего с магнетитом, и титаномagnetита - с ильменитом.

Для оценки режима углекислоты в доломитовых мраморах применимы изменения состава магнезиальных кальцитов в равновесии с доломитом и периклазом (рис. 31).

Линии постоянной магнезиальности кальцита, ассоциирующего с доломитом, параллельны оси P_{CO₂} :



< Mg кальцит

ДОЛОМИТ

> Mg кальцит

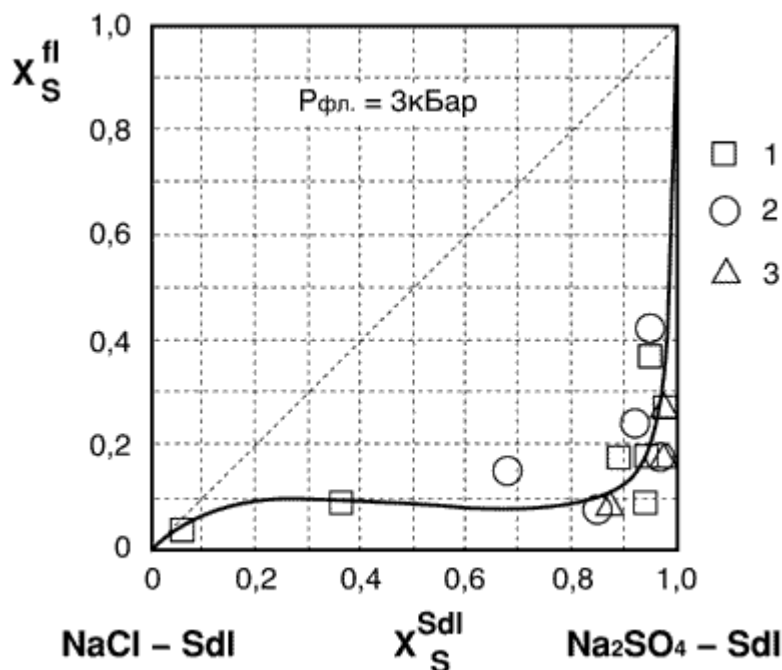
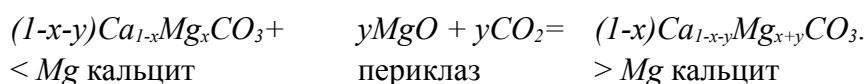


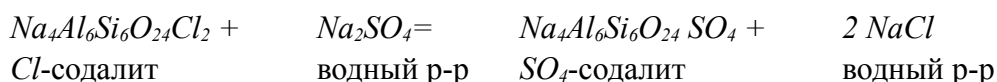
Рис. 31. Распределение серы между содалитом и флюидом при давлении 3 кбар. 1 - 600°C; 2 - 700°C; 3 - 800°C.

Экспериментальные данные А.Р.Котельникова.

В тоже время состав кальцита в равновесии с периклазом зависит от давления углекислоты:



В последние годы экспериментаторы активно исследуют распределение анионов между минералами и равновесным флюидом. Были изучено распределение анион - флюид следующих минералов: апатит (*Cl, F*), скаполит (*C, S*), содалит (*Cl, S*), биотит (*F, OH*). На [рис. 32](#) показано распределение хлора и серы в системе содалит - флюид, экспериментально изученное при температуре 600-800° С. Была исследована реакция:



Зная зависимость коэффициента распределения серы между содалитом и флюидом в зависимости от состава содалита и температуры, выводится уравнение, позволяющее по составу содалита, оценить содержание серы в минералообразующем флюиде:

$$X_S^{fl} = 1 / [(1/X_S^{Sod} - 1) \exp(0,233 + 3,858 X_S^{Sod}) + 1].$$

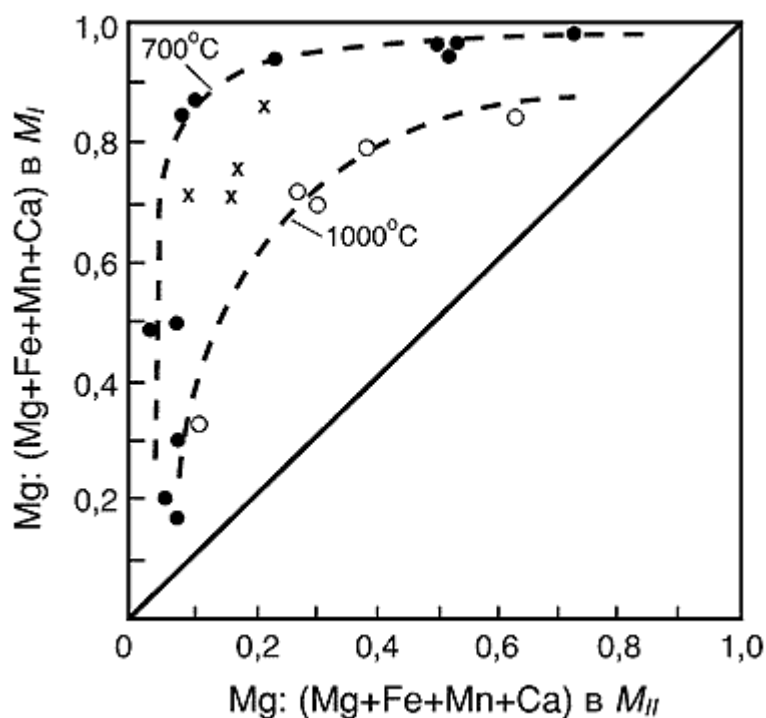


Рис. 32. Распределение Fe^{2+} и Mg^{2+} между субфазами в ортопироксенах из разнотемпературных пород.

• - Минералы из метаморфических пород; o - образцы, нагретые до $1000^{\circ}C$; x- ортопироксены из эффузивов. По Л.Л.Перчуку.

На основании этой зависимости были оценены молярные доли серы в минералообразующем флюиде ряда природных комплексов, содержащих содалит. Подобные экспериментальные исследования в будущем позволят достаточно точно оценивать составы минералообразующих флюидов не только в отношении главных компонентов - воды и уголекислоты, но и содержания в них других, не менее важных для процессов минерало- и петрогенеза, элементов: Cl , S , F и др.

Индикаторами физических условий и состава флюида при метаморфизме может служить распределение не только пороодообразующих, но и редких элементов, а также изотопов, для которых также выполнен ряд экспериментальных работ.

При кристаллизации минералов в дефекты структуры часто попадают микроскопические порции минералообразующих сред, называемые флюидными включениями, изучение которых позволяет получить прямую генетическую информацию. Исследование флюидных включений из метаморфических пород преследует две основные задачи: (1) оценку состава минералообразующего флюида при метаморфическом процессе и (2) оценку РТ- параметров процесса.

Первая задача решается при оптическом термометрическом исследовании флюидных включений (по температурам фазовых переходов различных фаз, наблюдаемых во включении), изучению рамановских спектров (недеструктивные методы), исследованию газовой фазы методами газовой хроматографии и масс-спектрометрии (с использованием предварительного вскрытия флюидных включений и отбора газовой фазы). После захвата включения при его остывании происходят изменения фазового состояния вещества: появляется газовый пузырек, из пересыщенных растворов выпадают кристаллы солей и

т.д. Изучают включения, наблюдая изменения в них при нагреве и охлаждении, причем включение рассматривается как закрытая система постоянного объема. По температурам плавления чистого вещества или эвтектики определяют состав включения.

Вторая задача решается на основе известных PVT- диаграмм воды и углекислоты. Измеряя температуры гомогенизации, оценивают плотности флюидов, а если при этом известны или температура, или давление минералообразования, можно достаточно точно определить недостающий параметр (при известной температуре определять давление и наоборот).

Постепенно изучение флюидных включений из метаморфических пород становится все более информативным. Это связано, во-первых, с развитием техники (новые микроскопы с высокоразрешающей оптикой, видеокамеры, универсальные микро крио- и термокамеры, методы компьютерной обработки изображения); во-вторых, с полученными экспериментальными данными, подтверждающими адекватность захвата включением исходного минералообразующего флюида; в третьих, с новыми данными о физико-химических свойствах сложного флюида в системе газ - вода - соль.

Как показали результаты многочисленных исследований флюидных включений, основными летучими при метаморфизме являются H_2O , CO_2 , CH_4 и N_2 . Соли - в основном $CaCl_2$ и $NaCl$ - содержатся в количестве 0 - 40 мас.%. Характерна смена существенно водного на существенно углекислотный флюид при переходе границы амфиболитовой и гранулитовой фаций.

Методы оценки состава метаморфического флюида по равновесиям минералов и изучению флюидных включений в них обычно комбинируют с термодинамическими расчетами. В первую очередь оценивают летучести CO_2 и H_2O , а по ним пересчитывают другие компоненты флюида (для системы $C - O - H$).

В качестве примера рассмотрим реконструкцию параметров метаморфизма докембрийского Ханкайского массива, расположенного в Приморье. Расчеты по минеральным равновесиям (Gr-Coq, Gr-Bi) показали, что процессы метаморфизма Ханкайского массива происходили в температурном интервале $900 \rightarrow 430^\circ C$. По P-V-T данным углекислоты на основании полученных замеров плотностей углекислоты для первичных и вторичных ФВ указанным температурам соответствуют давления $7,5 \rightarrow 2,0$ кбар. На рис. 33 показан РТ - тренд метаморфизма Ханкайского массива, полученный по данным минеральной термо- барометрии и тренды РТ - параметров, полученные по включениям углекислоты при соответствующих температурах для первичных и вторичных флюидных включений. Как видно из рисунка, тренды РТ - параметров, полученные двумя способами, неплохо совпадают, расхождение наблюдается только для краевых частей. В области высоких параметров расхождение невелико и укладывается в ошибку методов. В области низких параметров расхождение значительно: давления, полученные при изучении включений, имеют гораздо более высокие значения. Несоответствие связано с занижением давлений, полученных по гранат-кордиеритовому барометру. При низких температурах равновесие по реакции смещенного равновесия:



скорее всего, не достигается полностью, в то время как флюидные включения в кварце образуются даже при температуре $150 - 200^\circ C$.

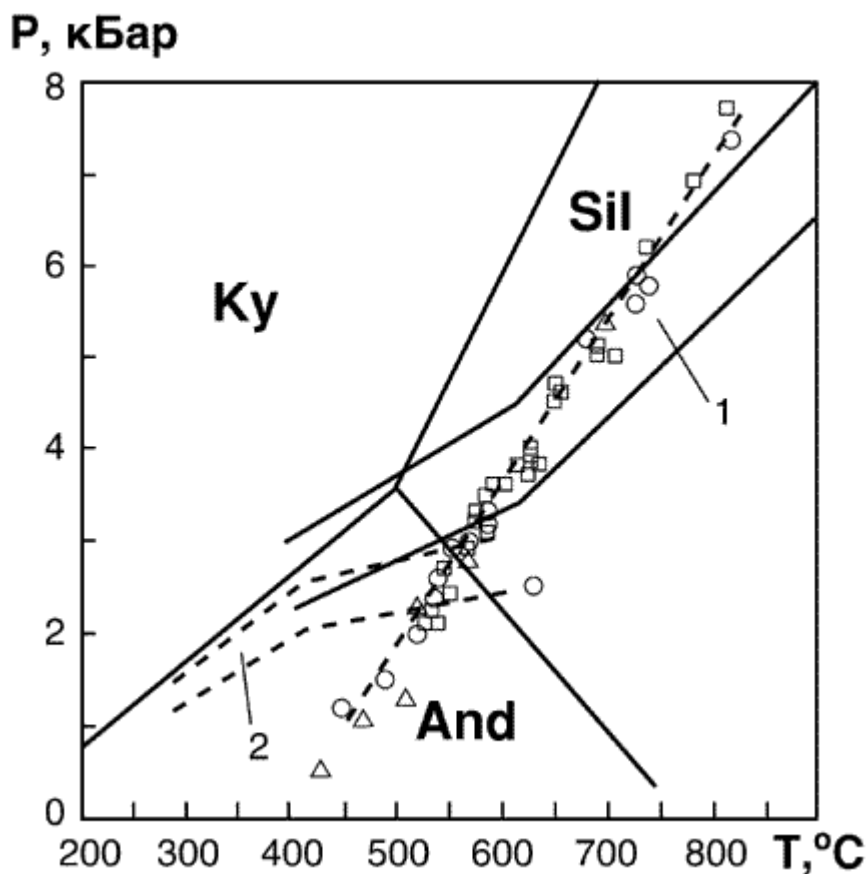


Рис. 33. Р-Т условия протекания ретроградных процессов на Ханкайском массиве (по А.Р.Котельникову).
 Расчет по парагенезисам: гранат- кордиерит-силлиманит- кварц. 1
 - Р-Т параметры, определенные по углекислотным флюидным
 включениям и 2 - по водно-солевым и водно-углекислотным
 включениям

В карбонатно-силикатных сериях пород Ханкайского метаморфического массива распространен парагенезис кальцит + волластонит + кварц + графит, позволяющий выполнить расчет состава газов при метаморфизме. Сначала (при известных ТР-параметрах) по реакции: $\text{CaCO}_3 + \text{SiO}_2 = \text{CaSiO}_3 + \text{CO}_2$ рассчитывалась летучесть CO_2 в метаморфическом флюиде. Затем, учитывая наличие графита в парагенезисах, по реакциям $\text{C} + \text{O}_2 = \text{CO}_2$ и $\text{C} + 0.5\text{O}_2 = \text{CO}$ рассчитывали летучести кислорода и окиси углерода (CO). Принимая ряд допущений, а именно: а) флюид состоит из смеси газов CO_2 , H_2O , CO , CH_4 и H_2 ; б) флюид представляет собой идеальную смесь реальных газов, - можно провести расчет количеств H_2O , CH_4 и H_2 в метаморфическом флюиде. Запишем следующие уравнения:

$$X(\text{CO}_2) + X(\text{H}_2\text{O}) + X(\text{CO}) + X(\text{CH}_4) + X(\text{H}_2) = 1;$$

$$\text{C} + 2 \text{H}_2 = \text{CH}_4;$$

$$\text{H}_2 + 0.5\text{O}_2 = \text{H}_2\text{O}.$$

Таким образом мы получили систему из трех уравнений с тремя неизвестными. Решая ее, можно рассчитать значения мольных долей вышеперечисленных компонентов флюида,

которые приведены в таблице 1 (ТР- параметры соответствуют тренду эволюции метаморфизма Ханкайского массива, полученного по минеральным термометрам и барометрам).

Таблица 1.

T, °C	P, кбар	CO ₂	CO	CH ₄	H ₂	H ₂ O
900	9,1	0,465	0,011	0,003	0,004	0,517
620	3,5	0,110	0,001	0,031	0,005	0,853
420	0,5	0,038	0,001	0,054	0,018	0,889

Методом газового хроматографического анализа флюидных включений в кварцах из пород Ханкайского массива были получены следующие значения мольных долей компонентов: CO₂ - 0,215; CO - 0,00; CH₄ - 0,001; H₂ - 0,000; H₂O - 0,741 (в анализах еще отмечалось наличие азота). Сопоставление расчетных (по равновесиям минерал - флюид) составов газов при метаморфизме и данных газового хроматографического анализа показало, что наиболее хорошо совпадают расчетные значения, полученные при 620°C и 3,5 кбар. Это соответствие не случайно. Данные РТ- параметры метаморфизма являются наиболее часто определяемыми по равновесиям железо-магнезиальных минералов в породах Ханкайского массива. Кроме того, именно в этих условиях происходило образование первичных и ранневторичных углекислотных включений. При температуре 620-650° С, зафиксированной минеральными термометрами как температура окончания перекристаллизации карбонатно-силикатных пород, происходила смена флюидного режима, что отражено при захвате флюидных включений. Именно в сочетании этих условий возможно соответствие расчетных данных и данных изучения включений, что и наблюдается.

Дополнительная литература.

- А.А.Маракушев. Петрология метаморфических горных пород. - изд. МГУ, 1973, 322 с.
- Л.Л.Перчук, И.Д.Рябчиков. Фазовое соответствие в минеральных системах. - изд. "Недра", М, 1976, 287 с

II-3. Проблемы метасоматоза.

Такое странное животное как жираф долгое время
считалось результатом мезальянса ... верблюда с леопардом.
Мюнтциг «Генетика»

Метасоматиты образуются при взаимодействии контрастных горных пород между собой или горных пород с агрессивным раствором (расплавом). Так же, как при метаморфизме, в течение процесса сохраняется твердое состояние породы, но при этом изменяется ее химический состав, происходит привнос и вынос вещества. Соответственно, пределы изменения составов метасоматитов несколько шире, чем метаморфических горных пород.

История изучения метасоматитов, процессов их образования и экспериментального моделирования необычна и резко отличается от изучения магматизма и метаморфизма.

Уже работы середины XIX века (Г. де Сенармон, А.Добрэ, С.-К.Девиль), в которых исследовали воздействие пара на стекла и другие твердые вещества, по существу воспроизводили метасоматические процессы. Однако, научный подход как к их изучению в природе, так и к экспериментальному моделированию стал возможен только начиная с 50-х годов после создания Д.С.Коржинским строгой физико-химической теории метасоматизма. Многие ее следствия, например, неизбежность резких фронтов замещений, принципиально расходились с представлениями геологов. Резкость границ между зонами раньше рассматривали как доказательство прерывистости метасоматических процессов и результат воздействия последовательных порций гидротермальных растворов. Поэтому одной из актуальных **задач** стала *проверка главных положений теории метасоматоза*.

Согласно теории, для этих процессов характерны следующие особенности.

- ☐ Обязательным результатом метасоматоза является возникновение правильной зональности (метасоматической колонки).
- ☐ Разрастание нескольких метасоматических зон происходит одновременно.
- ☐ При неравновесности процесса в целом в каждой точке колонки достигается локальное равновесие.
- ☐ На границах зон образуются резкие фронты замещения, на каждом из которых один из минералов породы полностью исчезает.
- ☐ По мере возрастания интенсивности метасоматического преобразования исходной породы число фаз (минералов) в зонах уменьшается.
- ☐ При разрастании метасоматической зональности состав зон остается постоянным.

Первое лабораторное воспроизведение метасоматической зональности осуществлено Я.И. Ольшанским и С.А. Брусиловским при комнатной температуре и атмосферном давлении в 1958 г. Медленное просачивание чистой воды или 10% раствора серной кислоты через смесь порошка кварца с бихроматом или хроматом калия приводило к образованию контрастных по окраске метасоматических зон с резкими границами.

Другая группа специфических проблем связана с неравновесностью метасоматического процесса в целом (при установлении локального равновесия в каждой точке возникающей зональности) и необходимостью получения его *динамических характеристик*. Как и для метаморфических пород, остается задача определения температуры и давления образования, но еще более актуальным становится реконструкция *состава действующего флюида*. Последнее особенно важно для понимания *связи метасоматизма и рудообразования*.

В процессе экспериментального изучения метасоматоза выработаны **два подхода**: исследование отдельных равновесий и моделирование процесса в целом. Первый путь принципиально сходен с изучением метаморфических реакций; кстати, получаемая при этом информация о температуре, давлении, летучестях воды, углекислоты, кислорода в равной мере представляет интерес для генезиса как метаморфических пород, так и метасоматитов.

Для изучения зависимости равновесий от концентраций (активностей, химических потенциалов) компонентов их поведение в опыте должно приближаться к вполне подвижному. Это может быть достигнуто применением буферных смесей, примерами которых могут служить кислородные буферы. Действие последних подробно описано в главе "Методика эксперимента". Другой методический прием - многократное превышение в опыте объема раствора над твердой навеской (*метод большой ампулы*). Любые процессы

в последней не могут привести к заметному изменению концентрации в растворе. Возможна также фильтрация раствора через навеску, так чтобы она все время находилась в контакте со средой заданной концентрации. Для конкретного случая калиевого кислотного метасоматоза важными являются равновесия андалузита, пирофиллита и каолинита с мусковитом и калиевым полевым шпатом (рис. 34).

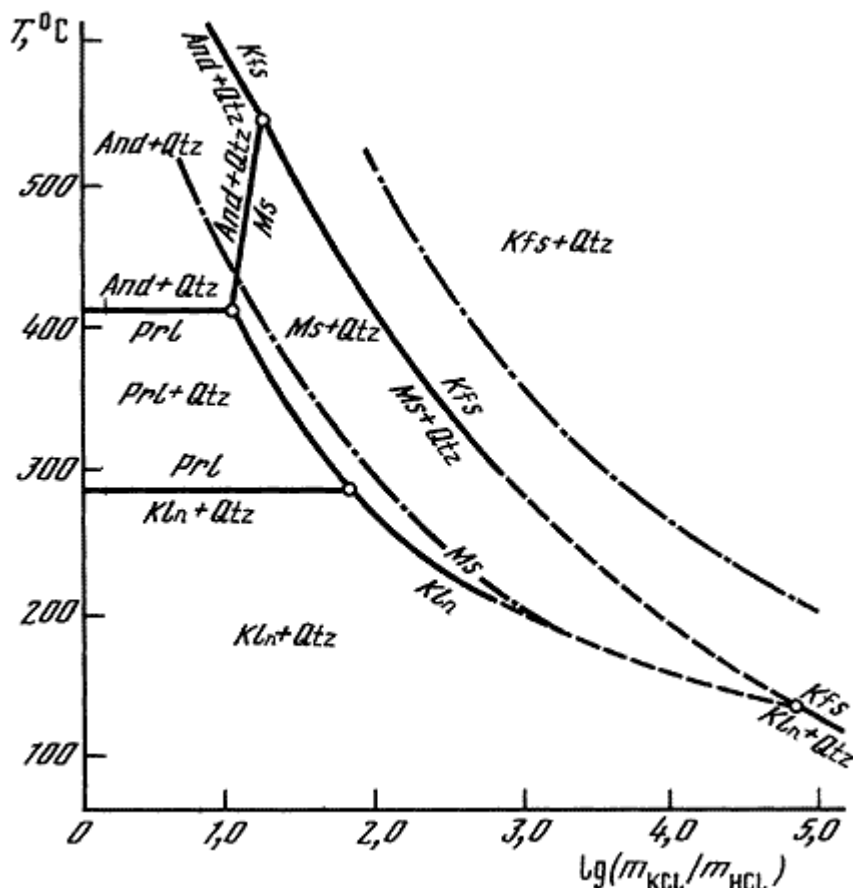
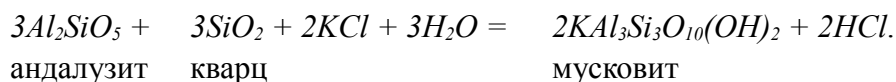


Рис. 34. Фазовые соотношения в системе $K_2O - Al_2O_3 - SiO_2 - H_2O - HCl$ при $P = 1.0$ кбар и избытке кварца по данным Г.П.Зарайского и др.

Штрих - пунктирными линиями показано положение равновесий $Ksp = Ms + Qtz$ и $Ms = Kln$ по Дж.Хемли.

В соответствующих реакциях поглощается столько же KCl , сколько образуется HCl , например:



Увеличение концентрации KCl и понижение - HCl (или наоборот) приводят к одинаковому смещению равновесия. В этом случае независимым фактором является отношение концентраций m_{KCl} / m_{HCl} .

Второй путь основан на непосредственном воспроизведении всего метасоматического процесса и получением зональности - колонки одновременно образующихся зон. Он обладает несомненными преимуществами в отношении возможностей получения

динамических и кинетических характеристик и потому особенно важен для проверки теоретической модели Д.С.Коржинского. Оба пути взаимно дополняют друг друга и часто используются совместно.

Известны два принципиально различных **механизма переноса вещества** при метасоматозе. При инфильтрационном растворенные компоненты перемещаются с массой растворителя, механически увлекаясь током раствора. Диффузионный означает раздельную миграцию растворенных веществ, а растворитель (главным образом, вода) выступает как среда, относительно которой движется их поток. Обычно мы имеем дело с различными сочетаниями двух главных механизмов.

Для экспериментального моделирования наибольшее значение имеют следующие три **типа взаимодействия** при метасоматозе.

(1) *Простой околотрещинный диффузионный метасоматоз*. Неравновесный раствор поступает по трещине и взаимодействует со слабо проницаемыми боковыми породами посредством диффузии по тонкой системе поровых каналов. Процесс моделируется простейшим способом: измельченная горная порода, плотно набитая в открытую с одного конца пробирку из платины или золота, приводится в соприкосновение с большим объемом воздействующего раствора.

(2) При *биметасоматозе* взаимодействие осуществляется путем встречной диффузии компонентов в неподвижных поровых растворах двух контактирующих пород, контрастных по химическому составу, например, карбонатных и алюмосиликатных - при образовании скарнов. В таких опытах нижняя часть пробирки заполняется одной породой, а верхняя - другой, контакт маркируется меткой из платиновой проволоки.

(3) *Инфильтрационный метасоматоз* происходит при фильтрации изначально неравновесного флюида сквозь достаточно проницаемую породу. Его моделирование требует более сложного, специально разработанного оборудования.

Как для инфильтрационного метасоматоза, так и для диффузионного выделяются процессы **кислотной и щелочной направленности**. В первых из них происходит растворение и вынос из пород оснований, начиная с самых сильных. Оно компенсируется отложением кислотных компонентов, из которых в силикатных породах наибольшее значение имеет кремнезем. Щелочной метасоматоз характеризуется противоположными тенденциями. В этом отношении биметасоматическое взаимодействие двух пород противоречиво: по отношению к одной из них замещение имеет основную, а к другой - кислотную направленность.

Результаты экспериментального моделирования показали, что **правильная зональная структура** образующихся колонок является самой характерной их чертой в любом типе процесса. Границы зон связаны с появлением или исчезновением какого-либо минерала. Они обычно хорошо видны благодаря специфике окраски минерала (исчезновение магнетита при щелочном метасоматозе и темноцветных минералов при кислотном выщелачивании) или габитуса новообразованных минералов (длиннопризматический воластонит в биметасоматических скарновых колонках).

С самого начала метасоматического изменения, как только становится возможной диагностика отдельных фаз, *возникают все зоны метасоматической колонки*. Например, на контакте кварца и доломита при 600°C уже в эксперименте продолжительностью 1 час возникала скарновая колонка общей мощностью всего 0,3 мм, но с ясно выраженными

четырьмя реакционными зонами, отделяющимися друг от друга резкими границами. Последовательность зон в ней между исходными кварцевой и доломитовой (кальцит-бруситовой) следующая: волластонитовая, диопсидовая, форстеритовая, кальцит-форстеритовая зоны. В опытах большей продолжительности происходит лишь пропорциональное разрастание зон, новые не появляются и старые не исчезают.

В большинстве экспериментальных колонок наблюдаются признаки приближения к локальному химическому равновесию. Условия формирования за редкими исключениями (например, в опытах обычно образуется х-андалузит, реже некоторые другие метастабильные фазы) отвечают полям устойчивости образующихся минералов. Точки на фазовых диаграммах, отвечающие условиям образования последовательных зон колонок, образуют изотермические тренды, по которым однонаправленно меняются активности (химические потенциалы) компонентов. Все последовательности зон отвечают вариантам путей на соответствующих диаграммах, примерами чего могут служить как колонки кислотного выщелачивания (рис. 35), так и биметасоматические скарновые (рис. 36).

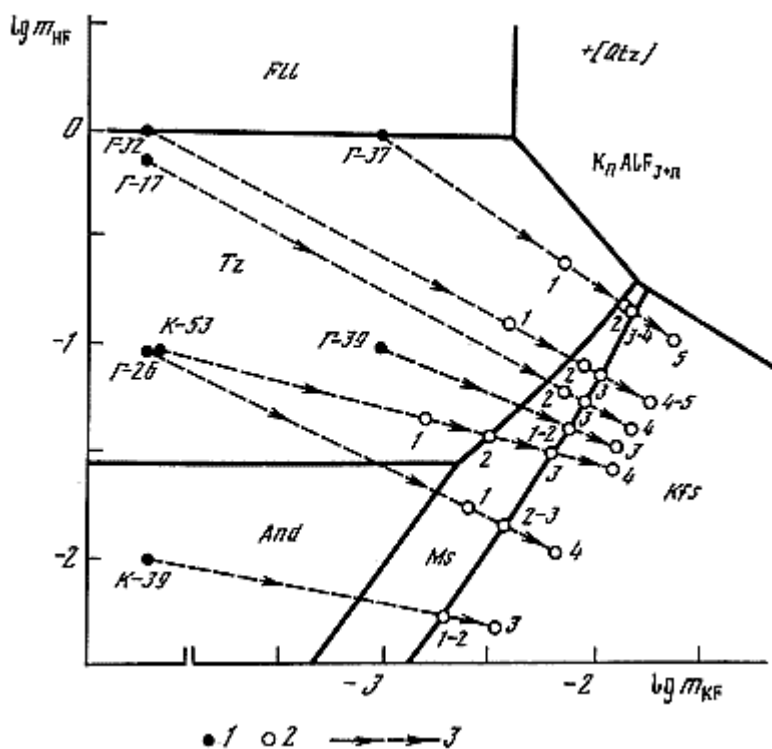


Рис. 35. Изменение состава порового раствора в зонах метасоматических колонок, полученных в опытах по моделированию грейзенизации лейкократового гранита под действием кислых фторидных растворов ($P = 1.0$ кбар, $T = 500^\circ\text{C}$). (По Г.П.Зарайскому.)

1 - исходный состав раствора опытов; 2 - состав раствора в зонах; 3 - тренды изменения состава порового раствора в направлении от тыловых зон к передовым

В диффузионных колонках наблюдается соответствие изменения состава минералов - твердых растворов распределению концентраций в диффузионном потоке. Так же, как и в зональности природных известковых скарнов, особенно хорошо выражено закономерное и постепенное изменение состава минералов в соответствующих модельных биметасоматических колонках, что подробнее будет рассмотрено ниже (см. также рис. 41).

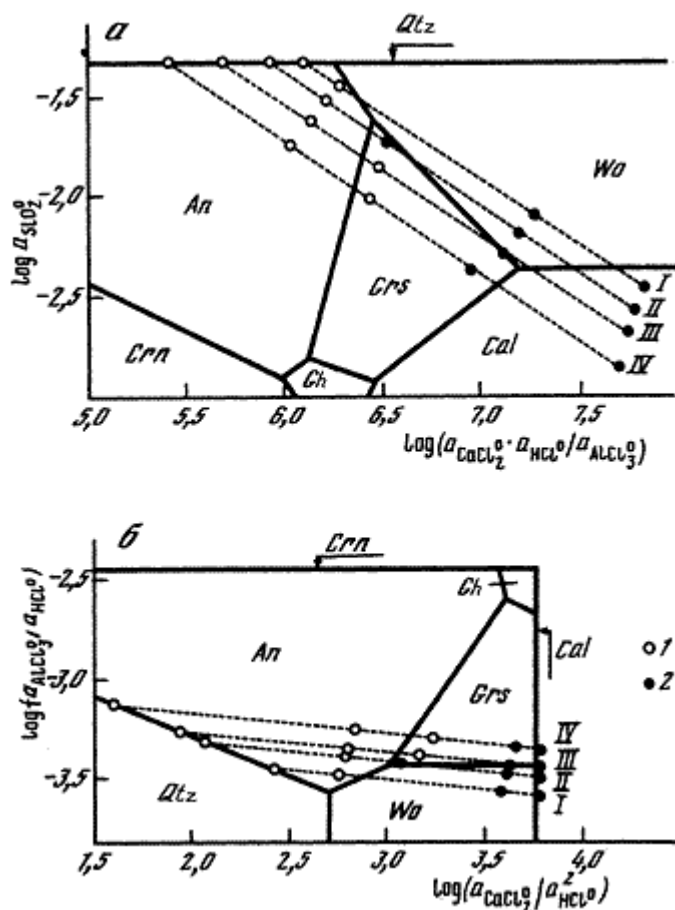


Рис. 36. Изменение активностей компонентов в последовательных зонах экспериментальных и природных скарновых колонок. По Г.П.Зарайскому.

I, II, III - экспериментальные колонки, полученные при $T = 600^\circ\text{C}$, $P = 1.0$ кбар, $X_{\text{CO}_2} = 10^{-2}$: I - без граната (в растворах NaOH , Na_2CO_3 , NaF , Na_2SiO_3 , KOH и чистой H_2O); II - с существенно андрадитовым гранатом в экзоскарновых зонах при отсутствии граната в экзоконтакте (в растворах AlCl_3 , FeCl_3 , FeCl_2 , иногда CaCl_2 и MgCl_2); III - с андрадитовым гранатом в экзоконтактных зонах и гранатом промежуточного состава со стороны эндоконтакта (в растворах NaCl , KCl , относительно слабо концентрированном растворе HCl , иногда CaCl_2 и MgCl_2). IV - зональность турьинских скарнов. 1 - эндоконтактные зоны; 2 - экзоконтактные зоны.

Признаки нарушения локального химического равновесия отмечаются при вялом метасоматическом замещении, связанном с низкой температурой или низкой агрессивностью действующего флюида. В этих случаях диффузия или инфильтрация происходят быстрее по сравнению со скоростями химических реакций, резкие границы зон исчезают, новообразованные и реликтовые минералы присутствуют совместно, их количественные соотношения меняются постепенно. Их рассматривают как "частичное равновесие": межзерновой раствор находится в локальном химическом равновесии с новообразованными минералами, но неравновесен к исходным минералам, от которых отделен оболочкой равновесных продуктов. Наряду с общей метасоматической

зональностью образуется микрозональность в пределах отдельных зерен. При этом образование или исчезновение новых минералов на границах зон происходит резко благодаря малым размерам их зерен.

Теория метасоматической зональности была разработана Д.С.Коржинским настолько глубоко, что допускает **количественную проверку** соответствия экспериментальных результатов расчетной модели в случае относительно простого состава системы, для которого известны все независимо определенные численные значения термодинамических констант фаз и частиц в растворе, а также коэффициенты диффузии. Этим требованиям удовлетворяет образование диффузионной биметасоматической зональности между кварцем и бруситом при 600°C, 1 кбар и воздействии воды или водных растворов *NaCl* и *HCl* разной концентрации. В таких условиях экспериментально хорошо воспроизводится образование колонки с двумя мономинеральными реакционными зонами талька и форстерита. Количественный расчет модели взаимодействия возможен по кинетическому и локально-равновесному вариантам.

В кинетический вариант расчетной модели закладывается диффузионный перенос вещества в растворе, скорости растворения и осаждения минералов. Для локально-равновесного варианта принимается, что кинетические константы скоростей растворения и осаждения стремятся к бесконечности, а отношения этих констант постоянны. Второй вариант дополняется уравнением материального баланса на границах зон; в качестве начального приближения задаются зародышевые реакционные зоны малой мощности и очень низкой плотности. В первом варианте их образование получается при самом расчете.

Модель *адекватно описывает* реальную структуру и развитие экспериментальной зональности вплоть до предсказания тонких деталей строения. Правильно описываются общий набор зон, их последовательность, минеральный состав, положение по отношению к исходному контакту, объемные доли минералов в зонах, пористость, мощность зон и их соотношения. Внутри каждой зоны кинетическое решение в точности соответствует локально-равновесному и отклоняется от него только на границах. Экспериментальная колонка *ближе к равновесному варианту* модели, чем к кинетическому, поскольку для нее характерны резкие границы мономинеральных зон, а не переходные двуминеральные, которые дает кинетическое решение. Важным моментом является сохранение с течением времени степени размытости границ (рис. 37). Ширина области постепенного перехода между зонами (около 0,4 мм) остается неизменной при разрастании колонки. Происходит абсолютное и относительное расширение тех областей, где кинетическое решение совпадает с равновесным. С течением времени колонка все более приближается к локально-равновесному виду.

Во всех случаях экспериментального моделирования диффузионной зональности отчетливо проявлено *замедление скорости разрастания со временем*. Взаимодействие кислотного или щелочного раствора с породами аппроксимируется простой зависимостью

$x = \omega\sqrt{t}$ (рис. 38). Скорость продвижения передового фронта замещения оказалась меньшей, чем при диффузии в свободном объеме раствора, но значительной в геологическом масштабе времени. Реально наблюдаемые в природе колонки околотрещинного метасоматоза мощностью 0,5-2 м, согласно экспериментальным данным, образуются за время 10 тысяч лет, а узкие, 1-5 см, оторочки рудных прожилков - за несколько лет. Ранее оценки времени образования метасоматитов, а следовательно, и эндогенных месторождений вообще не могли быть сделаны.

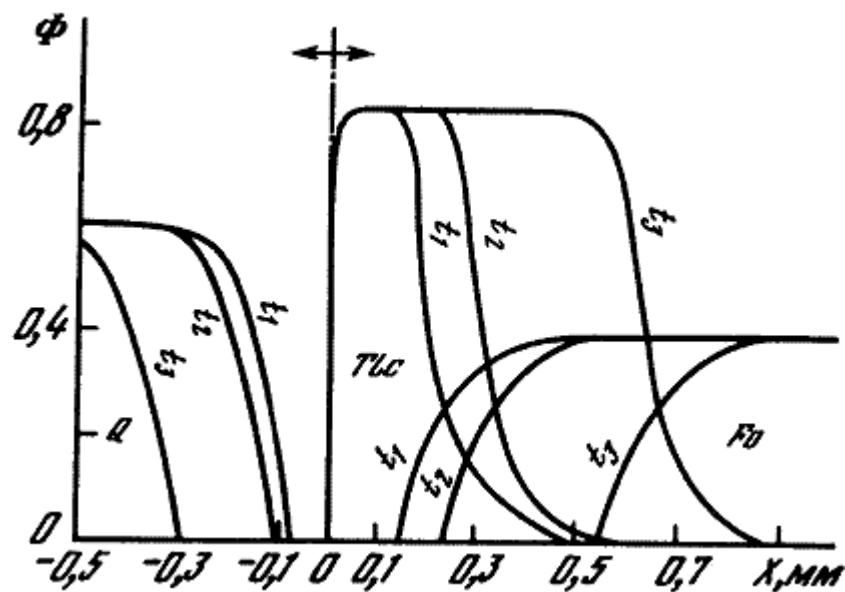


Рис. 37. Распределение объемной доли кварца, талька и форстерита, полученное при численном моделировании зональности контактового взаимодействия кварца с бруситом ($T = 600^{\circ}\text{C}$, $P = 1.0$ кбар, 10^{-2} m HCl) по кинетическому варианту.

Ширина области постепенного перехода между зонами для разного времени ($t_1 = 1.55$ ч, $t_2 = 3.11$ ч, $t_3 = 14.5$ ч) сохраняется неизменной около 0,4 мм. По Г.П.Зарайскому.

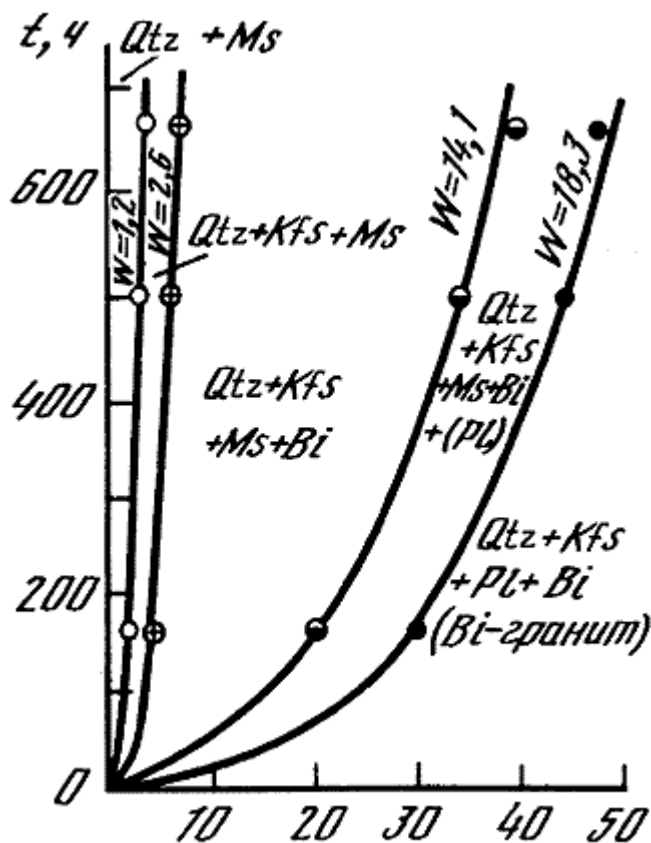


Рис. 38. Разрастание различных зон экспериментальной диффузионной колонки среднетемпературного кислотного метасоматоза гранита ($P = 1.0$ кбар, $T = 400^{\circ}\text{C}$, $1.0 \text{ m KCl} + 5 \times 10^{-2} \text{ m HCl} + [\text{Q}]$).

Значения w даны в $\text{см/год}^{1/2}$.
По Г.П.Зарайскому

Интересно, что длительность существования природных гидротермальных систем (Долина гейзеров на Камчатке, Йеллоустонский парк, Вайракей в Новой Зеландии) оценивается величинами того же порядка - 10-20 тысяч лет.

Биметасоматическая зональность развивается с меньшей скоростью по сравнению с кислотным и щелочным метасоматозом из-за высоких концентраций компонентов в исходных растворах по сравнению с концентрациями насыщения, перепады же на границах зон заметно ниже. Кроме того, общий характер имеет стягивание вещества к контакту и зарастание пористости в приконтактных зонах биметасоматических колонок. Наибольшей плотностью обладают диопсидовые и волластонитовые зоны, препятствующие в длительных экспериментах обмену компонентов между алюмосиликатными и карбонатными породами. Мощности таких колонок плохо воспроизводятся, а их динамика разрастания не подчиняется обычной зависимости.

Мощности образующихся зон определяются коэффициентами диффузии мигрирующих компонентов. Численные значения коэффициентов диффузии различны. В опытах с агрессивными растворами породы изменяются на большую глубину, мощность колонки за двухнедельный опыт достигают нескольких см, в то время как при воздействии нейтральных или слабо концентрированных растворов - только первых мм. В этом отношении интересны биметасоматические колонки, в которых взаимодействуют среды (исходные породы) разной основности. Моделирование с использованием растворов меняющейся кислотности ведет к преимущественному их разрастанию за счет той породы, по отношению к которой раствор более агрессивен.

В экспериментально воспроизведенных метасоматитах более ясно, чем в природных видны конкретные **механизмы** замещения, среди которых выделяются образование псевдоморфоз и выполнение свободного порового пространства. Псевдоморфозы образуются, прежде всего, за счет низкой миграционной способности алюминия (в меньшей степени кремния) первичных алюмосиликатов и доставке растворами к месту реакции более растворимых и мобильных компонентов, в первую очередь, щелочных металлов. Наиболее характерный пример - образование гомоосевых псевдоморфоз одних полевых шпатов по другим (альбитизация калишпата или противоположный процесс). При этом сохраняются контуры зерен, расположение трещин спайности, одновременность угасания. Процесс происходит в микромасштабе на границе первичного и замещающего минерала путем растворения и переотложения при участии тонких пленок флюида, а не за счет диффузии через кристаллическую решетку. Об этом говорит большая скорость процесса и отсутствие изотопного обмена между раствором и реликтовым зерном. Иногда мелкие зерна приобретают огранку. *Ca*, *Mg* и *Fe* обладают промежуточной миграционной способностью между *Na*, *K*, с одной стороны, и *Al*, *Si* - с другой. В некоторых зонах щелочного метасоматоза их низкая подвижность определяет образование гомоосевых псевдоморфоз щелочного амфибола по куммингтониту и эгирина по щелочному амфиболу. Эти замещения происходят резким фронтом с торцов зерен с опережением по спайности. По плагиоклазу более характерны полиминеральные псевдоморфозы: альбита, цоизита, серицита; серицита и карбоната; кварца, серицита, хлорита, пирита;. В отличие от альбитизации калиевого полевого шпата замещение плагиоклаза альбитом и другими минералами происходит отдельными блоками по всему зерну без образования общего фронта, продвигающегося от периферии к центру. Полиминеральные агрегатные псевдоморфозы хлорита, мусковита, титановых минералов и др. (кислые условия) или альбита, калиевого полевого шпата, щелочного амфибола, эгирина (щелочной метасоматоз) характерны по биотиту. Кристаллизация в свободном поровом пространстве больше свойственна несиликатным минералам: карбонатам, пириту, фторидам, но в агрессивных щелочных или кислотных растворах по этому механизму могут

образовываться также нефелин, канкринит, слюды, альбит, эгирин, мусковит. При процессах биметасоматоза в порах кристаллизуются андрадитовый гранат и магнетит, в инфильтрационных колонках - кварц и магнетит.

Одной из общих особенностей экспериментальных (как и природных) метасоматических колонок является *уменьшение числа минералов от передовых к тыловым зонам*, т.е. по направлению к воздействию раствору. В случае биметасоматической зональности уменьшение числа фаз происходит от обеих исходных реагирующих пород к контакту. Это указывает на последовательный **переход компонентов из инертного во вполне подвижное состояние**.

Понятия "инертное и вполне подвижное поведение компонентов" ввел Д.С.Коржинский. Он придал им термодинамический смысл, имея в виду не просто способность к более затрудненному или более легкому перемещению в пространстве, а принципиальное качественное различие в поведении. Независимыми параметрами для инертных компонентов являются их массы (экстенсивные параметры), а для вполне подвижных - их химические потенциалы (интенсивные параметры). "Переход из неравновесного состояния в равновесное сопровождается изменением зависимых параметров системы - химических потенциалов инертных компонентов и масс вполне подвижных".

Реакции на границах зон, где и происходит изменение числа инертных компонентов, сопровождаются резким изменением содержания (растворением, выносом) компонента, переходящего во вполне подвижное состояние. В передовых зонах, до такой границы содержание компонента монотонно и непрерывно меняется в минералах переменного состава и, как правило, в породе (инертное поведение). По другую сторону границы в тыловых зонах концентрации компонента выровнены в каждой из фаз (вполне подвижное поведение).

В случае вполне подвижного поведения компонента во всей колонке составы минералов по данному компоненту постоянны и одинаковы во всех зонах и задаются уровнем его концентрации в воздействующем растворе. Например, в опытах при 600°C с раствором 1m NaCl плагиоклаз во всех зонах отвечает олигоклазу № 25-30, а в присутствии 1m CaCl₂ замещается на протяжении всей колонки почти чистым анортитом. Содержание вполне подвижного компонента в породе (в отличие от содержания в отдельных фазах - минералах или флюиде) зависит от количественных отношений минералов, которые, в свою очередь, определяются соотношением содержаний инертных компонентов.

Увеличение содержания компонента в породе и его концентрации в воздействующем растворе способствует инертности. Скорость продвижения диффузионного фронта растворения однокомпонентного минерала находится в прямой зависимости от разности реального содержания и концентрации насыщения компонента в растворе и в обратной - от содержания в породе. Чем более подвижен компонент, тем выше скорость распространения фронта растворения. Последовательность расположения фронтов отражает ряд дифференциальной подвижности компонентов. Приведенное рассуждение наглядно и правильно отражает общую закономерность, хотя и является упрощенным. Оно относится к колонке растворения, сложенной однокомпонентными минералами. В общем случае имеют значение произведения растворимостей. Действительно, подвижность многих компонентов меняется в зависимости от анионного состава растворов. Сера повышает инертность Fe, фтор - Ca, уголекислота - Ca, Mg, Fe в связи с отложением соответственно пирита, флюорита, карбонатов. При высокой щелочности наблюдается повышение подвижности Si и Al по сравнению с Mg и Fe. Подвижность Al возрастает с ростом температуры.

Инфильтрационный метасоматоз экспериментально изучен хуже, чем диффузионный. Однако некоторые закономерности установлены. Сопоставление строения диффузионных и инфильтрационных экспериментальных колонок, полученных в близких условиях, *не обнаруживает между ними резких различий*. Минеральный состав, последовательность зон и режим подвижности компонентов определяются физико-химическими условиями, а не способом массопереноса. Образующиеся в опытах инфильтрационные колонки обнаруживают даже меньшую степень размытости границ зон, чем диффузионные. Это объясняется более полным замещением зерен реликтовых минералов в условиях протока раствора.

Получило экспериментальное подтверждение предсказанное теорией "обогащение перемещенным инертным компонентом" средних и передовых зон инфильтрационных колонок в результате выноса из тыловых. В колонке щелочного натриевого метасоматоза магнетитового кварцита (рис. 39) для кремнезема и железа устанавливаются вынос из тыловой эгирин-магнетитовой зоны и переотложение в передовых с некоторым превышением исходного содержания.

Содержание SiO_2 в передовой кварц-магнетитовой зоне превышает исходное на 4,2%, а железа в средней магнетит-рибекитовой - на 2,7%. По смещению области переотложения дальше по ходу фильтрации раствора видна в данном случае большая подвижность кремния по сравнению с железом. Сходный эффект при диффузии проявляется преимущественно в контактово-реакционных зонах при биметасоматозе. Он приводит к уже отмеченному выше зарастанию пористости и образованию очень плотных диопсидовых и волластонитовых зон, на уровне которых возникает даже кольцевое вздутие стенок ампул. Менее выражен этот эффект в тыловых зонах простого диффузионного метасоматоза. В этом случае он выражается в повышении содержания глинозема. Приуроченность переотложения к передовым зонам при инфильтрации и к тыловым - при диффузии объясняется противоположным направлением диффузионных и инфильтрационных потоков по отношению к последовательности зон колонки.

Определенная последовательность зон характеризует каждый тип метасоматического процесса. При постепенном изменении условий опытов до известных пределов тип зональной колонки сохраняется, а затем сменяется другим. Таким образом находят **граничные значения интенсивных параметров**, контролирующих образование различных типов метасоматитов.

Строение экспериментальных колонок хорошо отражает типовую зональность средне- и высокотемпературных метасоматитов кислотного выщелачивания: вторичных кварцитов, грейзенов, кварц-полевошпатовых метасоматитов. Обычное в природе возрастание роли кварца в тыловых зонах, вплоть до образования мономинеральной зоны, оказывается возможным только при насыщении исходного раствора кремнеземом, в противном случае кварц выносится, и тыловую зону слагают алюмосиликаты.

Для кислотного метасоматоза наглядно выступает ведущая роль состава воздействующего раствора по сравнению с температурой и давлением. Примером может служить изменение гранитоидов под действием хлоридных калийсодержащих растворов при 500°C и 1 кбар в зависимости от величины отношения m_{KCl} / m_{HCl} в растворе (рис. 40). При низких отношениях ($m_{KCl} / m_{HCl} < 5$), отвечающих высокой кислотности, возникают метасоматические колонки, соответствующие вторичным кварцитам; при величинах отношений > 40 - кварц-калишпатовым метасоматитам; при промежуточных значениях - грейzenам. С понижением температуры оба предела смещаются в более калиевую область (см. рис. 34).

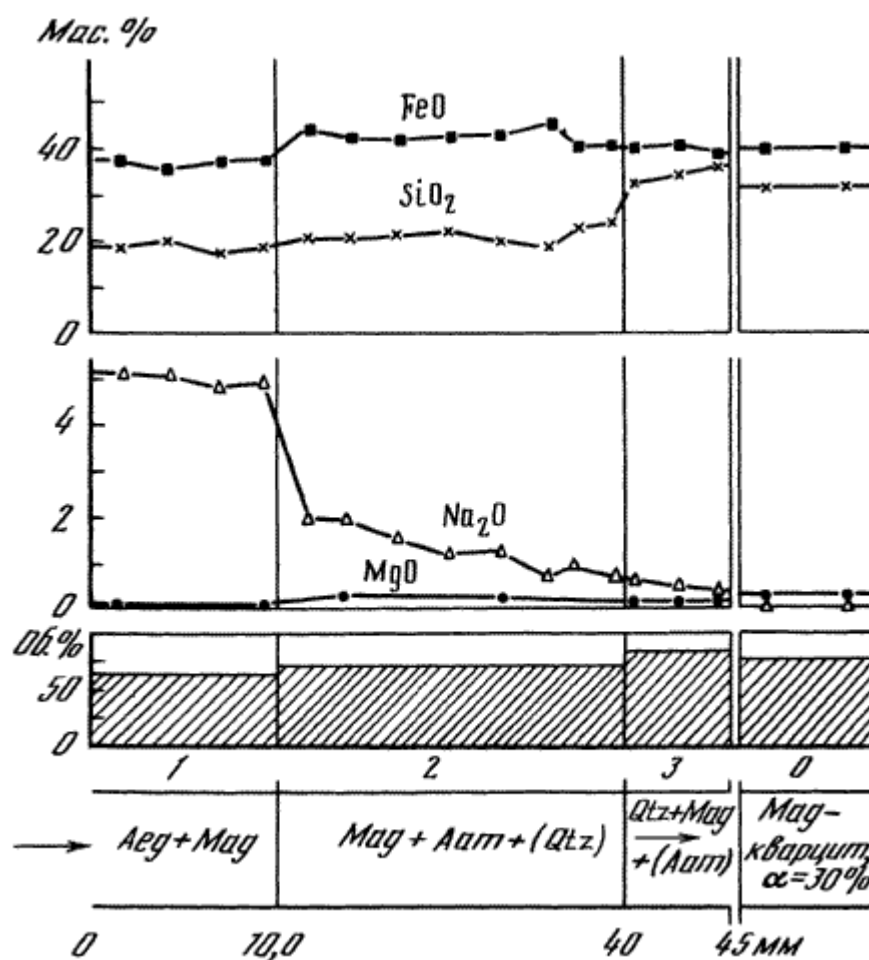


Рис. 39. Схема строения экспериментальной инфильтрационной колонки щелочного натриевого метасоматоза магнетитового кварцита.

Показано изменение количественного минерального и химического состава по зонам. $T = 500^{\circ}\text{C}$, $P = 1.0$ кбар, $0.5\text{ m NaCl} + 0.05\text{ m NaHCO}_3$, $V = 1.5\text{ см}^3/\text{ч}$, $t = 48\text{ ч}$. По Г.П.Зарайскому.

Строение колонок обнаруживает высокую чувствительность к небольшим изменениям состава раствора, особенно это касается парагенезисов промежуточных зон колонки. На рис. 40 выделяются два типа зональности грейзенов, появление которых связано с увеличением активности калия и соответствующим возрастанием роли биотита и калиевого полевого шпата в зонах. Введение в состав раствора натрия, наряду с калием, приводит к альбитизации плагиоклаза в передовых зонах и более раннему замещению биотита, чем плагиоклаза - т.е. к обычным отношениям, характерным для классической зональности грейзенов. Во фторидных растворах по сравнению с хлоридными все пределы сильно (на 3-4 порядка) сдвинуты в область низкокалиевых растворов. Это объясняется более слабой диссоциацией HF по сравнению с HCl и сильным комплексообразованием HF с Si и Al . Образование топазовых фаций грейзенов требует высоких концентраций HF , низких - калия и насыщения растворов глиноземом. Устойчивости топаза в ассоциации с полевыми шпатами в средних зонах колонки способствует также повышение температуры до $600^{\circ}C$.

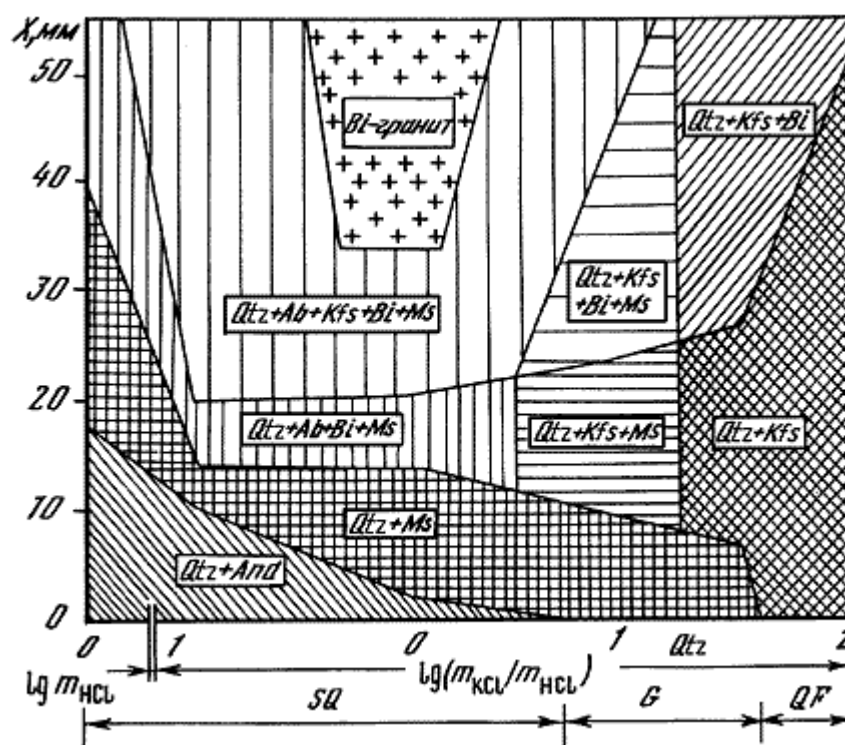


Рис. 40. Зависимость зонального строения экспериментальных колонок кислотного метасоматоза гранита от величины отношения m_{KCl} / m_{HCl} при $T = 500^\circ\text{C}$, $P = 1.0$ кбар, $t = 336$ ч.

Кварц в избытке, растворы $S \text{ } C_{(KCl + HCl)} = 0.1 \text{ } m = \text{const}$. По Г.П.Зарайскому.

Минеральные парагенезисы средних и тыловых зон колонок кислотного выщелачивания зависят не только от отношения m_{KCl} / m_{HCl} но и от абсолютных значений этих концентраций, т.к. запись уравнений реакций здесь более сложна. От абсолютной величины концентраций зависит также мощность метасоматических зон. Так, в левой части рис. П-3-7 высокая концентрация HCl вызывает разложение и исчезновение на большую глубину биотита, а в правой - высокая концентрация KCl приводит к интенсивной калишпатизации, вследствие чего вся диаграмма имеет U-образную форму.

Снижение температуры является определяющей причиной смены одна другой фаций вторичных кварцитов, образующихся в условиях наибольшей кислотности, когда из пород выносятся все основания и остается только $Si-Al$ каркас. Около 400°C андалузитовая фация сменяется пиррофиллитовой, а последняя около 300°C - каолинитовой (рис. 34).

Кроме рассмотренных средне- и высокотемпературных метасоматитов, достаточно подробно изучены граничные условия формирования таких распространенных типов как березиты, гумбеиты, аргиллизиты и кварц-серицитовые метасоматиты, которые определяются, помимо рассмотренных факторов, химическими потенциалами серы и углекислоты (в связи с образованием пирита и карбонатов). Для пропилитов, ряда менее распространенных кислотных метасоматитов, а также большинства щелочных моделировано образование главных видов зональности.

Принципиально наиболее важным результатом моделирования биметасоматоза является то, что доказана реальность самопроизвольной перегруппировки вещества на контакте

карбонатной и алюмосиликатной породы с образованием именно той последовательности зон, которая характерна для скарнов. Неожиданно оказалось, однако, что для образования известковых скарнов необходимо участие близнеитральных, слабо кислых или слабо щелочных хлоридных растворов с растворенными солями типа $NaCl$, KCl , $CaCl_2$, $MgCl_2$. Специфика катионного состава принципиально не меняет сущности взаимодействия, хотя и влияет на особенности парагенезисов. В присутствии чистой воды и щелочных растворов, не содержащих хлора, не образуются типичные для известковых скарнов пироксен-гранатовые парагенезисы. Интенсивная мобилизация железа и магния из темноцветных минералов алюмосиликатной породы, диффузионный перенос и накопление в приконтактной области происходят только при воздействии хлоридных растворов. Характерный пример экспериментальной колонки изображен на рис. 41. Как это типично для скарнов, контактово-реакционные зоны экспериментальных колонок имеют простой фазовый состав и сложены не более чем двумя минералами. Характерной их особенностью является переменность состава клинопироксенов, гранатов, плагиоклазов в пределах зон. В соответствии с направлением диффузионного потока основность плагиоклаза возрастает по направлению к источнику кальция - известняку.

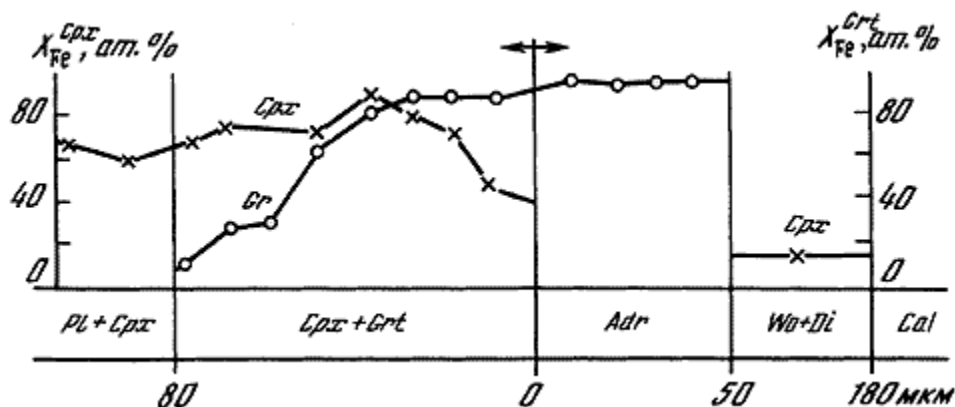


Рис. 41. Закономерности изменения железистости клинопироксена и граната в эндо- и экзоконтактных зонах экспериментальной колонки известковых скарнов.

$T = 600^{\circ}\text{C}$, $P = 1.0$ кбар, $1.0\text{ м } NaCl$, $pH = 5.9 / 5.4$, $t = 671$ ч. По Г.П.Зарайскому.

Однако, показанное на рис. П-3-8 повышение в этом направлении железистости граната, сопровождающееся уменьшением железистости пироксена, нуждается в объяснении. Образование существенно андрадитового граната в экзоконтактных зонах, по-видимому, связано с локальным производством углекислоты (а через нее и кислорода) при замещении кальцита волластонитом или другими силикатными минералами: $CaCO_3 + [SiO_2^0] = CaSiO_3 + [CO_2]$. Освобождение при этой реакции CO_2 вызывает сдвиг вправо установившегося во флюиде окислительно-восстановительного равновесия: $2H_2O + CO_2 = CH_4 + 2O_2$. Окислением железа и связыванием его в андрадитовый гранат объясняется понижение железистости клинопироксена в экзоскарновых зонах.

В экспериментальных биметасоматических колонках известковых скарнов отчетливо проявлен более интенсивный массоперенос кремнезема сравнительно с глиноземом, ведущий к метасоматической десиликации полевошпатовой породы и являющийся одной из характернейших черт соответствующих природных колонок.

Зональная колонка известковых скарнов формируется за счет перераспределения порообразующих компонентов при встречной диффузии, сопровождающейся химическими реакциями. Привнос из внешнего источника имеет место только для *Na* и *K*, а вынос за пределы области скарнирования - для *CO₂*. Оптимальным температурным диапазоном формирования известковых скарнов является интервал 500-700°C. При 400°C вместо граната и пироксена преимущественно развивается амфибол, иногда пренит. В высокотемпературных условиях (> 800°C) образуются мелилитовые и гранатовые экзоскарны, а эндоскарны отсутствуют.

В отличие от известковых, для образования магнезиальных скарнов благоприятно воздействие близнейтральных или щелочных растворов с солями типа *NaCl*, *KCl*, *NaF*, *KF*, *Na₂CO₃*, *NaOH*, *KOH*. Повышение щелочности способствует формированию диопсидовых, а кислотности - кальцит-форстеритовых и форстерит-магнетитовых экзоскарнов. Глиноземсодержащие экзоскарны развиваются только в выше 800°C, когда глинозем приобретает заметную диффузионную подвижность.

Экспериментальные исследования метасоматоза подтвердили главные положения теории метасоматической зональности. Были воспроизведены все особенности колонок, вплоть до очень тонких деталей строения, выведенные дедуктивным путем и наблюдаемые на природных объектах. Вместе с тем теория метасоматоза построена на ряде допущений (главное из них - локальное равновесие) и потому имеет границы применения. Экспериментальные исследования позволяют определить численные значения динамических и кинетических величин и таким образом установить эти границы количественно. Целый ряд особенностей не мог быть ни предсказан теоретически, ни выведен из геологических наблюдений, часть из них оказались неожиданными. Никаким другим путем не могли быть сделаны оценки продолжительности формирования метасоматических тел. Принципиальную новизну имеют установленные факты влияния анионного состава раствора на соотношение мощностей зон колонки, а иногда и на саму последовательность ее зон. Оно осуществляется через различия констант диссоциации соответствующих кислот и комплексообразование в растворах. Здесь, по-видимому, нужно искать путь к пониманию связей метасоматитов и оруденения - важнейшей проблемы, пока почти не затронутой экспериментальными исследованиями.

Известно, что одни и те же метасоматиты, на первый взгляд неотличимые друг от друга, сопровождаются разными типами оруденения. Примером могут служить образование сходных березитов в связи с золотыми, полиметаллическими или урановыми рудами. Можно предполагать, что специализация на разные типы оруденения связана с различиями анионного состава растворов, который находит отражение и в некоторых второстепенных особенностях метасоматитов, таких как соотношение мощностей зон колонки, изменение тонких особенностей состава отдельных минералов и др. Вопрос недостаточно изучен, но по крайней мере, намечились пути его разрешения.

Моделирование позволило на количественной основе определить границы *фаций* метасоматитов, т.е. пределы интенсивных параметров, при которых формируется определенный тип зональности. Наибольшее значение имеют температура, кислотность и активности компонентов раствора. Флюидное давление играет второстепенную роль, поскольку его изменение в пределах диапазона 0,5-2 кбар, наиболее характерного для гидротермального минералообразования, принципиально не сказывается на условиях стабильности порообразующих минералов. Существенное влияние на вид возникающих колонок оказывает состав исходных пород. Классический геологический пример образования березитов по породам гранитоидного состава и лиственитов - по ультрабазитам при воздействии одних и тех же растворов однозначно подтвержден

экспериментально. Наиболее отчетливо буферное действие состава исходной породы выражено на парагенезисе передовых зон колонки.

Совокупность фаций метасоматитов, образующихся в одном характерном и повторяющемся в земной коре петрогенетическом процессе, обозначается как *метасоматическая формация*. Это чисто геологическое понятие. Экспериментальные исследования показывают, что эмпирически сложившееся выделение формаций не является случайным, каждой из них отвечает относительно узкий интервал физико-химических условий образования. Постепенные переходы и эволюционные взаимоотношения возможны только между теми формациями, поля которых на соответствующих диаграммах граничат между собой.

Отличительная особенность метасоматоза - привнос и вынос вещества. Изменяясь, состав пород может стать таким, который при данных температуре и давлении будет полностью или частично расплавлен. Такие процессы носят название *магматического замещения*. При моделировании щелочного метасоматоза гранитов в некоторых опытах тыловые зоны почти нацело представлены стеклом, а в промежуточных зонах стекло располагается в интерстициях породообразующих минералов. Расплав в этих случаях является одной из фаз (наряду с минералами), слагающих тыловые зоны колонки. Строение подобных колонок наиболее подробно изучено на примере взаимодействия расплавов с огнеупорами при стекловарении (см. главу III-3). Имеются также эксперименты, моделирующие образование зональности при замещении различных пород гранитной магмой. Все законы диффузионного взаимодействия при этом в той или иной степени выполняются: локальное равновесие, образование резких фронтов замещения, уменьшение числа фаз и соответствующее изменение режима подвижности компонентов, десиликация приконтактных зон, закономерное изменение состава фаз по колонке. Модели и методические приемы, разработанные для метасоматоза, находят применение, таким образом, при изучении проблем магматической петрологии и прикладных вопросов.

Дополнительная литература.

- Г.П.Зарайский. Зональность и условия образования метасоматических пород. Изд. "Наука", М, 1989, 341 с.
- Fluids in the crust. Chapman & Hall, London, 1995, 323 pp.

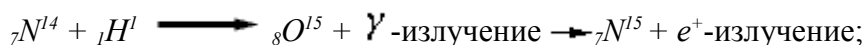
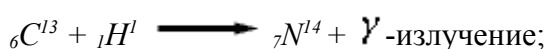
II-4. Состояние вещества в глубинах Земли

Согласно господствующим теориям, **Солнечная система** начала зарождаться примерно 4,6 млрд лет назад. К этому времени межзвездное вещество состояло из газа, водно-газовых (ледовых) частиц и железо-силикатных частиц, образовавшихся при охлаждении межзвездного газа. Из-за неравномерности движения (турбулентности) в этом межзвездном веществе появлялись участки повышенной плотности - вращающиеся диски, которые и давали начало звездным системам. Таким образом, первичное протосолнечное вещество было "*кометным*" - именно современные кометы состоят из частиц силикатов в оболочке из газгидратов и льда. Эволюция газопылевых туманностей - аналогов протосолнечной небулы, из которой образовалась Солнечная система, - связывается с необратимым их охлаждением. Наиболее доступно современные представления изложены в книге А.А.Маракушева, рекомендованной в качестве дополнительной литературы к данной главе.

В протосолнечной туманности происходило уплотнение вещества, с образованием планетозималей состоящих из льда с рассеянными частицами железо-силикатных

минералов. При этом существовал градиент концентрации водорода: наиболее низкотемпературные планетозимали (в центральной части небулы) образовались при температуре близкой к 0^0 K, и соответственно, содержали значительное количество водорода, в то время как на периферии (при более высоких температурах) происходила конденсация кометного вещества, обогащенного водяным льдом (температура конденсации 170^0 K).

Постепенно протосолнечное вещество достигло такой плотности, что началось его гравитационное сжатие с одновременным разогревом вещества. Поскольку основную массу центральных частей протозвездного облака составлял водород и легкие элементы, гравитационное сжатие и разогрев вещества привели к запуску термоядерных реакций синтеза:



В результате произошло уравнивание гравитационного сжатия и расширения протосолнечного вещества за счет разогрева термоядерной реакцией, и *образовалось наше Солнце*.

Предполагается, что пылевые частицы состоят из минералов, которые конденсируются из первично разогретого межзвездного газа (остатков Большого взрыва и газовых оболочек массивных звезд, богатых тяжелыми элементами) в порядке, обратном их летучести. В пылевидных частицах преобладают магний, кремний и железо примерно в одинаковых количествах, что определяет их сходство по составу с самыми распространенными метеоритами - хондритами.

Моделью процессов высокотемпературной конденсации с образованием пылевидных частиц служит экспериментально изученная при температурах $1350-1650^{\circ}\text{C}$ в условиях высокого межзвездного вакуума (до 10^{-10} бар) система форстерит-энстатит-водород (рис. 42). Капельки силикатного расплава в первичной газовой туманности могут возникать только при температурах выше 1550°C . В более реальных условиях охлаждения газа, выбрасываемого в межзвездное пространство, температура которого близка к абсолютному нулю, происходит консолидация твердых силикатных частиц непосредственно из газовой фазы в последовательности: газ $\longrightarrow$ форстерит + газ $\longrightarrow$ энстатит + форстерит + газ. Характерно, что конденсация, как и кристаллизация из расплава, начинается с образования наиболее тугоплавких частиц (в данном случае форстерита).

Конденсация и затвердевание летучих соединений с образованием многослойного конденсата на поверхности каменных пылинок происходит при дальнейшем понижении температуры и ведет к разрастанию ледяной фазы (с замороженными в нее пылевидными каменными частицами) вплоть до образования сплошных масс кометного по физическому состоянию вещества.

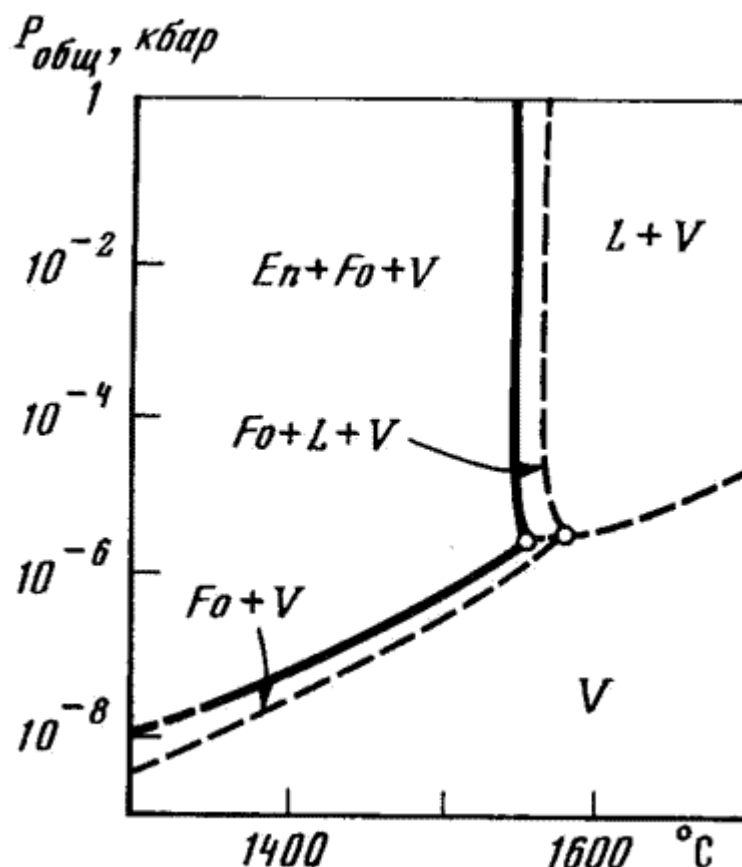


Рис. 42 Диаграмма фазовых равновесий форстерита, энстатита или протоэнстатита, расплава, и газовой фазы в системе $Mg_2SiO_4-SiO_2-H_2$ применительно к условиям первичной конденсации вещества в межзвездной туманности.

По данным И.Кусиро и Б.Мисена.

Таким образом, кометы, вероятно, состоят из первозданного материала и отражают условия, имевшие место при возникновении Солнечной системы.

Образование Земли связывают с аккрецией кометоподобной планетозимали и гравитационным сжатием ее вещества. Подъем температуры в ходе этого сжатия сопровождался полным расплавлением вещества и расслаиванием планеты на железокаменное (хондритовое по составу) расплавленное ядро и флюидную оболочку (в дальнейшем потерянную под воздействием солнечного ветра). Обособление ядра происходило под большим давлением водородной оболочки, вследствие чего в ядре сосредоточился запас водорода и других флюидных компонентов, определивший магматическую активность, продолжающуюся около 4,6 млрд лет.

Главный петрогенетический процесс, определяющий внутреннее строение Земли, составляет *железосиликатное расщепление расплавов*, которое выражается в расслаивании хондритового вещества на железное ядро и силикатную оболочку. Моделирование расслаивания проводилось неоднократно. В конце XIX века оно параллелизовалось с доменным процессом. На рис. 43 показаны результаты экспериментов по расслаиванию хондритового вещества под давлением водно-водородной смеси. Образовавшиеся в опыте слои в какой-то мере отвечают делению Земли на земную кору, объединяющуюся с частью верхней мантии в литосферу; верхнюю мантию; нижнюю

мантию и железное ядро (в нижней части твердое, а в верхней - жидкое). Богатая железом жидкая фаза под высоким флюидным давлением является концентратором флюидных компонентов (особенно водорода) и сохраняется в жидком состоянии в условиях эксперимента дольше силикатных фаз. При первичном расслаивании запас флюидных компонентов сосредотачивается в ядерной части планеты. Кристаллизация ядра сопровождается возрастанием внутреннего флюидного давления и стимулирует образование восходящих флюидных потоков, магматизма и метаморфизма во внешних силикатных оболочках.

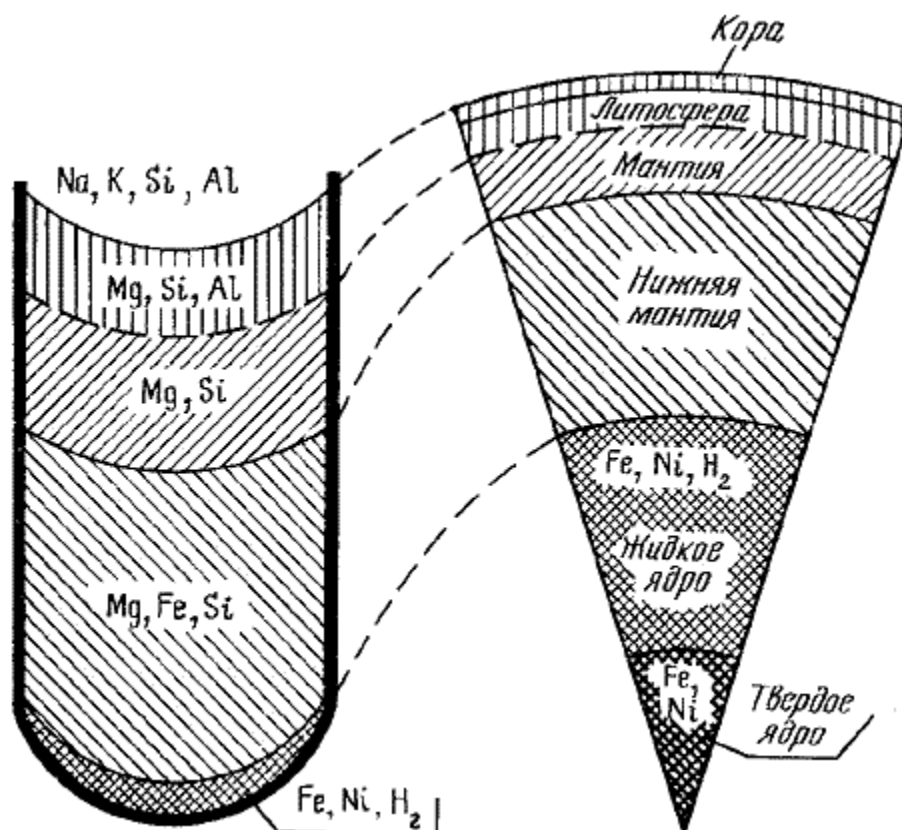


Рис. 43. Результаты экспериментального расслоения первичного расплава (слева) под водно-водородным давлением на ряд зон: водородную никель-железную (Fe, Ni, H_2), железо-ультраосновную (Mg, Fe, Si), ультраосновную (Mg, Si), переходную (Mg, Si, Al) и основную (Na, K, Si, Al), которые сопоставляются со схемой строения Земли (справа).

По А.А.Маракушеву.

Земная кора имеет толщину в среднем 33 км. Исходя из современного геотермического градиента и средней плотности коры ($3,35 \text{ г/см}^3$) температура границы Мохо оценивается в 700°C и давление - 11-12 кбар. Ниже плотность вещества нашей планеты увеличивается до 4.7 (верхняя мантия); 9.4 (нижняя мантия) и 17.3 (ядро). Вещество глубинных зон Земли недоступно для наблюдений, и представления о нем основываются на геофизических исследованиях. Петрографические материалы имеются только для земной коры, а представления о мантии и ядре так же гипотетичны, как космогонические. Высокие давления и температуры, господствующие в недрах Земли, определяют *особое состояние вещества*. Даже при доступных современным экспериментам давлениях (до 200 килобар) и температурах (до 1500°C), соответствующих условиям коры и мантии Земли, появляются новые фазы, их необычные ассоциации, непривычны свойства этих фаз; соответственно

изменяются законы концентрации и рассеяния элементов. Открываются по существу новые разделы химии и геохимии.

Достижения экспериментальных исследований, касающиеся изменений состояния вещества при высоких параметрах рассмотрим в зависимости от агрегатного состояния - последовательно для кристаллических веществ, расплавов и флюидов.

II-4-1. Кристаллические фазы.

Исходя из основных термодинамических соотношений, возрастание давления сопряжено с изменением объема, постепенное уменьшение которого в конечном итоге приводит к скачкообразным изменениям структуры кристаллических веществ. Примерами могут служить, прежде всего, полиморфные переходы, сильно зависящие от давления: андалузит - sillimanит - кианит, оливин - шпинель, кальцит - арагонит, кварц - коэсит - стишовит, графит - алмаз (см. главу II-2 и, в частности, рис. 20). В приведенных рядах слева направо возрастает давление (при постоянстве температуры). Подавляющее большинство линий, изображающих условия этих равновесий, имеет положительный наклон на диаграмме Т - Р и, следовательно, *действие температуры и давления обычно противоположно*.

В этих рядах прослеживается закономерность возрастания координационного числа атомов в более плотной фазе высокого давления, причем для алюминия оно достигается при меньших давлениях, чем для кремния, и не одновременно для разных минералов. Последнюю закономерность удобно проследить на примере более сложных равновесий с участием нескольких (более 2-х) минералов, например, равновесий жадеита $NaAlSi_2O_6$. При температурах 500-700°C жадеит образуется при давлении около 10 кбар из нефелина и альбита: $NaAlSiO_4 + NaAlSi_3O_8 = NaAlSi_2O_6$. Около 15 кбар альбит становится неустойчив, разлагаясь на жадеит и кварц: $NaAlSi_3O_8 = NaAlSi_2O_6 + SiO_2$. Таким образом, существует область совместной устойчивости жадеита, в котором координация Al равна 6, с альбитом и, еще более широкая, - с нефелином. И в альбите, и в нефелине сохраняется четверная координация. Во всех минералах, участвующих в этих реакциях, сохраняется позиция Si в кремнекислородных тетраэдрах.

Силикаты алюминия характеризуются большим сродством к натрию и железу, чем к калию и магнию по сравнению с алюмосиликатами, которые они вытесняют в глубинных зонах Земли. Изменение координации и соответствующего сродства к различным элементам ведет к важным петрологическим следствиям, некоторые из которых рассмотрены в главе II-2.

Кроме основных кристаллохимических позиций, занимаемых определенными атомами и отраженных в написании общепризнанных формул минералов, в их структурах существуют неэквивалентные субпозиции (подрешетки), некоторые из которых атомы (ионы) того или иного элемента занимают предпочтительно. Наиболее разработана теория распределения Si и Al в тетраэдрической координации полевых шпатов. В природных минералах возможны и реализуются (а) разупорядоченное, статистическое распределение Si и Al по субпозициям; (б) полностью упорядоченное, когда эти атомы занимают вполне определенные субпозиции, и (в) все промежуточные случаи. Были разработаны относительно простые методики оценки распределения алюминия по неэквивалентным позициям структуры плагиоклазов и щелочных полевых шпатов, используя межугловые расстояния пиков на рентгенограммах ($\Delta 131$ - один из наиболее часто применяемых индикаторов упорядочения), чувствительные к изменению параметров элементарной ячейки.

Равновесие упорядоченных и неупорядоченных (высоких и низких) форм определяется почти исключительно температурой и практически не зависит от давления. Согласно современным экспериментальным данным, равновесными являются только крайние состояния, переход между которыми рассматривается как полиморфное превращение. Данные по упорядочению альбита в зависимости от температуры в гидротермальных условиях иллюстрируют это положение (рис. 44).

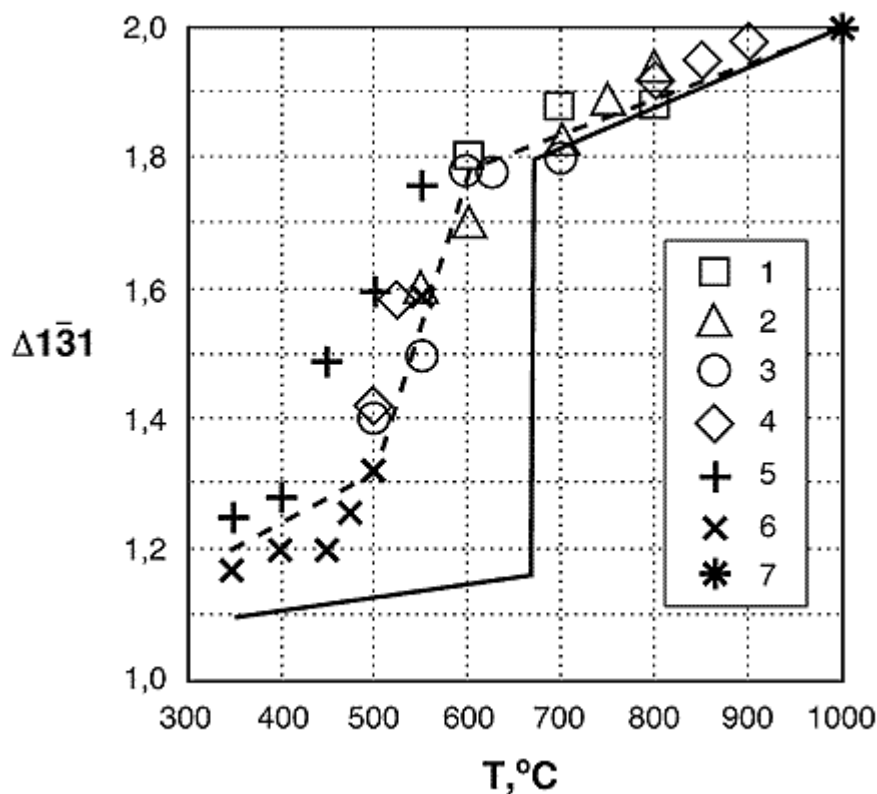


Рис. 44. Упорядочение альбита в гидротермальных условиях ($P = 0.5 - 1.0$ кбар).

Штриховая линия - усредненная зависимость величины 131 от температуры опытов. Сплошная линия - предполагаемый структурный переход высокий в низкий альбит.

Экспериментальные данные А.Р.Котельникова, Е.Эберхарда, Б.Мисена, В.Маккензи, Р.Мартина, Э.Э.Сендерова, Т.И.Щекиной, Х.Кроля и В.Мюллера.

Наличие фазового перехода и метастабильность промежуточных форм подтверждается также опытами с галлиевыми аналогами полевых шпатов, для которых скорости превращений неизмеримо более высокие.

Скорости упорядочения полевых шпатов чрезвычайно низки. Время достижения равновесия сопоставимо с длительностью геологических процессов, что объясняет существование промежуточных форм полевых шпатов в природных ассоциациях. Это затрудняет применение явлений упорядочения в качестве геотермометров, но зато открывает новые возможности. Изучение структурного состояния природных полевых

шпатов в совокупности с экспериментально полученными кинетическими характеристиками упорядочения позволяют рассчитывать время геологических процессов. Наилучшие результаты получаются при оценке температур формирования и скоростей остывания в случае вулканических и субвулканических пород, в которых закалка степени *Al-Si* упорядочения приближена по времени к начальным этапам субсолидусной истории. Например, длительность остывания Эльджуртинского гранитного массива на Северном Кавказе оценена в 15 тысяч лет.

Распределение *K* и *Na* или *Ca* и *Na* между полевыми шпатами и другими фазами зависит от их упорядоченности и учитывается в соответствующих минеральных геотермометрах и геобарометрах.

II-4-2. Расплавы.

Прямое изучение состояния вещества в расплавах (т.е. их структуры) методами инфракрасной и рамановской (комбинационного рассеяния) спектроскопии проводят обычно в закаленных стеклах. К сожалению, изучение структуры расплава в процессе экспериментов, особенно при повышенных давлениях) пока невозможно. Косвенным отражением структуры служат физические свойства расплавов - плотность, вязкость, электропроводность, теплопроводность, поверхностное натяжение и др.), численные значения которых используют при создании моделей образования, эволюции и подъема магм к поверхности Земли и интерпретации геофизических данных. Измерения физических свойств расплавов возможны только в процессе и в условиях опытов и требуют разработки специальной аппаратуры.

Согласно современным представлениям, в расплавах силикатов существуют полианионы, состоящие из различного количества кремнекислородных тетраэдров. Среди них можно выделить 5 возможных *групп* ("*структонов*"), отличающихся числом *мостиковых* (соединяющих соседние тетраэдры через общий атом кислорода) и *немостиковых связей*: 04; 13; 22; 31; 40. Первая цифра обозначает число немостиковых, а вторая - число мостиковых атомов кислорода. Смесь структонов идеальная. В силикатных расплавах любого состава существуют структоны всех групп, но в разных соотношениях. При кристаллизации используются только некоторые из них: например, для пироксена 22 и для оливина 40. Равновесия структонов и доля каждого из них определяются *реакциями полимеризации - деполимеризации*. В общем виде можно представить подобную реакцию в следующем виде: $2Si_xO_y^{-z} = Si_{2x}O_{2y-1}^{-(2z-2)} + O^{2-}$. При соединении двух одинаковых анионов (полимеризации) с образованием одной новой мостиковой связи расходуются два немостиковых кислорода O^{-1} , один из которых становится мостиковым O^0 , а второй - ионом O^{2-} . При этом в образующемся анионе с удвоенным числом атомов кремния количество атомов кислорода на единицу, а валентность - на два меньше, чем в двух исходных анионах. Таким образом, предельно упрощая, эту реакцию можно записать так: $2O^{-1} = O^0 + O^{2-}$. Равновесие структонов определяются отношениями кислородных форм O^{-1} и O^0 , которое, в свою очередь, регулируется активностью иона O^{2-} в расплаве. *Ион O^{2-} является показателем щелочности* расплава аналогично иону $(OH)^{-1}$ в водных растворах.

Структура постепенно меняется при изменении состава системы, температуры и давления, что отражается в вариациях различных физических свойств.

Электропроводность и вязкость силикатных расплавов находятся в зависимости от содержания SiO_2 : они увеличиваются при повышении SiO_2 вследствие появления все более усложняющихся кремнекислородных анионов в более кислом расплаве. Повышение в расплаве содержания щелочных металлов приводит к разрыхлению трехмерной

алюмосиликатной сетки и ослаблению связей между кремнием и кислородом, благодаря чему повышается электропроводность и снижается вязкость алюмосиликатных расплавов.

Экспериментально установлено, что при увеличении температуры и постоянном давлении вязкость любого расплава понижается в соответствии с уравнением: $\eta = \eta_0 \exp(E/RT)$, где η - вязкость расплава; T - температура по шкале Кельвина; R - универсальная газовая постоянная; η_0 - предэкспоненциальная константа, характеризующая вязкость жидкости при T , стремящейся к бесконечности; E - энергия активации вязкого течения (в кал/моль), характеризующая величину энергетического барьера, преодолеваемого движущейся в процессе вязкого течения структурной единицей расплава. Анализ температурной зависимости показал, что вязкость и энергия активации вязкого течения закономерно уменьшаются с ростом деполимеризации (основности) расплавов. Диапазон вязкости близиквидусных магматических расплавов в ряду кислые - средние - основные - ультраосновные широк и составляет более восьми порядков.

Вязкость "сухих" и флюидсодержащих алюмосиликатных расплавов уменьшается с ростом общего и флюидного давления, что также связано с изменением структуры расплава (степени его деполимеризации). Наиболее вероятной причиной этого явления является структурный переход $Al^{IV} \longrightarrow Al^{VI}$ в алюмосиликатных расплавах с ростом давления. При достижении условий, соответствующих фазовым превращениям в кристаллических веществах, физические свойства расплавов также резко меняются. Электропроводность водно-альбитового расплава при температуре 700°C скачком возрастает при достижении давления (17 кбар), которое отвечает разложению альбита на жадеит и кварц. При этом резко меняется вязкость и другие физические характеристики расплава.

Растворение в расплаве основного окисла добавляет в расплав ион O^{2-} , смещает рассмотренное выше равновесие полимеризации ($2O^{-I} = O^0 + O^{2-}$) влево и, следовательно, способствует противоположному процессу деполимеризации расплава. Наоборот, кислотные окислы связывают этот ион и полимеризуют силикатные расплавы. Смещение равновесия структурных единиц ведет к тому, что при тех же соотношениях главных компонентов предпочтительней становится кристаллизация минерала, структура которого больше соответствует изменившейся степени полимеризации. Возрастание основности расплава приводит к расширению полей кристаллизации минералов, стоящих в левой части ряда: островные - цепочечные - слоистые - каркасные силикаты. В этом ряду слева направо минералы относительно обогащаются основными компонентами. Границы полей кристаллизации (положение эвтектических или перитектических точек) соответственно смещаются в противоположных направлениях. Указанные отношения наглядно иллюстрируются рис. 45.

На примере эвтектики протоволластонита с тридимитом видно расширение поля кристаллизации тридимита при добавлении к системе кислотных окислов и уменьшение - при добавлении основных, причем тем большее, чем сильнее добавляемое основание. При добавлении амфотерных оксидов смещение незначительно. Смещение ведет к тому, что при одном и том же соотношении Si / Ca в системе смещается равновесие между структурными единицами в расплаве. При кристаллизации используются либо структурная единица 22 - для кристаллизации протоволластонита, либо 04 - для тридимита.

В опытах по плавлению гранитов добавки кислотных компонентов HF , SO_3 , P_2O_5 , HCl приводят к кристаллизации на ликвидусе кварца, а состав гранитной эвтектики существенно обогащается полевыми шпатами, иллюстрацией чего служит рис. 46. Изменение эвтектических отношений вследствие химических причин значительно более эффективно, чем подобные явления, связанные с изменением давления (см. главу II-1).

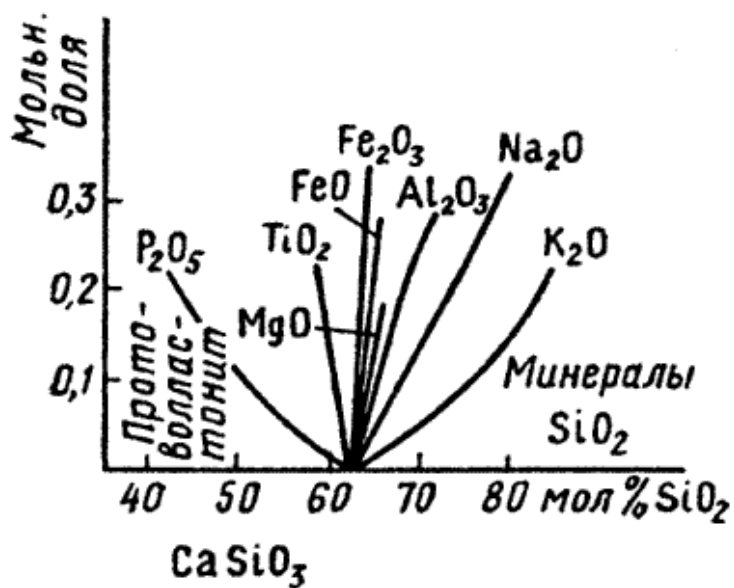


Рис. 45. Влияние различных добавок на направления котектических линий в системе волластонит-кварц (по И.Кусиро).

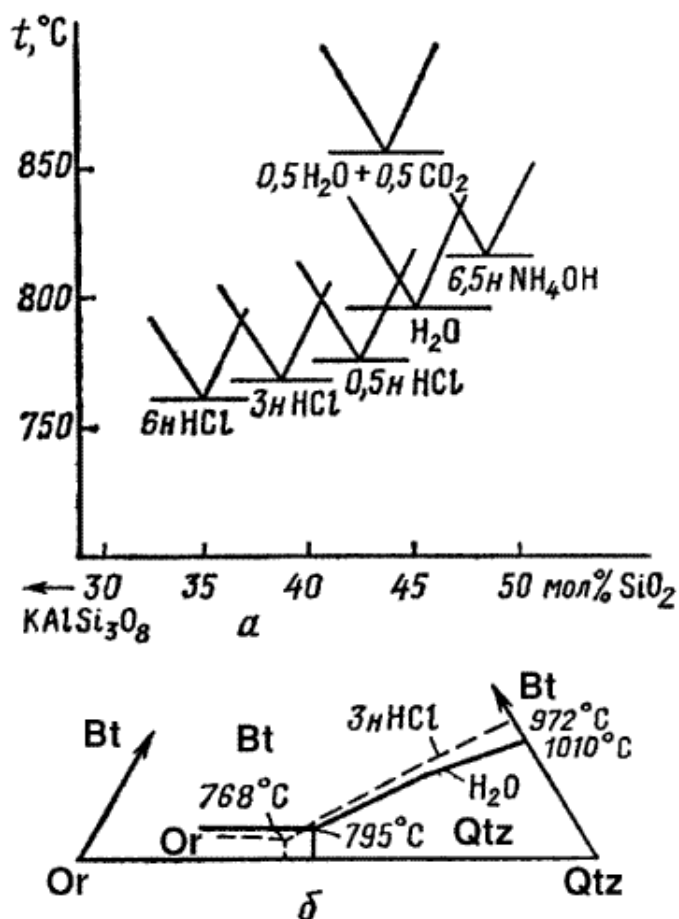


Рис. 46. Смещение двойной эвтектики ортоклаз - кварц (а) и тройной эвтектики ортоклаз - кварц - биотит (б) при изменении состава равновесного флюида.

Экспериментальные данные М.Б.Эпельбаума и А.Д.Кузнецова.

В настоящее время оно может служить единственным объяснением образования почти мономинеральных магматических пород. Подкисление или подщелачивание магм могло осуществляться через изменения составов сосуществующих с ними флюидов - механизм, названный метамагматизмом. В этих эффектах и состоит сущность *кисотно-основного взаимодействия компонентов* в расплавах.

Открытие явления было сделано Д.С.Коржинским при анализе экспериментальных диаграмм плавления тройных силикатных систем по закономерным отклонениям котектических линий от направления к противоположной вершине.

Неодинаковое структурное положение различных компонентов в расплавах демонстрируют данные об их коэффициентах диффузии. По подвижности в водно-альбитовом расплаве окислы делятся на три группы. Коэффициенты диффузии SiO_2 , Al_2O_3 , P_2O_5 вблизи температур ликвидуса имеют порядок $\sim 10^{-11}$ см²/с; для CaO , MgO , FeO - от 10^{-8} до 10^{-9} ; для окислов щелочных металлов и воды - $\sim 10^{-7}$. Эти данные согласуются с представлениями о том, что наиболее связанные оксиды первой группы участвуют в образовании крупных комплексных анионов. Значительно большую подвижность имеют вода, окислы щелочных и щелочноземельных металлов. Последние, однако, несколько менее подвижны в соответствии с различиями силы связи с анионным каркасом. Для одного и того же оксида коэффициенты диффузии сильно различаются в зависимости от минерала - источника диффундирующих окислов. На контакте с анортитом и нефелином коэффициенты диффузии соответственно CaO и Na_2O на 2 - 3 порядка ниже, чем приведенные цифры. Скорость их перемещения того же порядка, что и для SiO_2 и Al_2O_3 . Результаты этих опытов показывают существование в расплаве группировок, соответствующих анортиту и нефелину.

Как уже указывалось, петрологические данные заставляют предполагать в составе природных магм наличие растворенных летучих и некоторых солевых компонентов, хотя в продуктах их кристаллизации - магматических горных породах - эти компоненты почти или совсем не фиксируются. Поэтому даже при незначительных первичных содержаниях, они в ходе кристаллизации накапливаются в остаточных расплавах. Как летучие компоненты (H_2O , H_2 , N_2 , инертные газы, CO_2), так и многие соли (хлориды, фториды, фосфаты) имеют ограниченную растворимость в силикатных расплавах, измеряемую при умеренных давлениях первыми весовыми процентами. Этим определяется предел их накоплению. После достижения такого предела указанные компоненты образуют самостоятельные фазы, отделяющиеся от расплава и сосуществующие с ним: первая группа дает парообразные *флюиды*, вторая - плотные *солевые жидкости*. Промежуточное положение занимает углекислота, тяготеющая сама по себе как летучее соединение к первой группе, но реагирующая с катионами расплава, давая типичные солевые - карбонатные жидкости. В обоих случаях фазовые отношения ставят естественную границу между силикатными расплавами, с одной стороны, и флюидом или соответственно солевым расплавом - с другой.

Умеренная растворимость воды в силикатных расплавах и - с другой стороны - силикатов и других нелетучих компонентов в равновесных с ними флюидах типична для условий земной коры (давлений до 10 килобар). При более высоких давлениях, господствующих в мантии Земли, растворимость тех и других значительно возрастает. Экспериментальные данные по системе $MgO - SiO_2 - H_2O$ (рис. 47) показывают, что суммарная растворимость силикатных компонентов во флюиде, взаимодействующем с перидотитом на глубине 100 км, достигает 50 весовых %, т.е. значений, характерных для легко растворимых солей. Это свидетельствует об эффективности флюидного массопереноса в верхней мантии и возможности существования критической точки, выше которой осуществляется

постепенный (сверхкритический) переход между водным раствором и обогащенными водой силикатными расплавами. Экстраполяция экспериментальных данных намечает положение таких точек при давлениях выше 35 килобар.

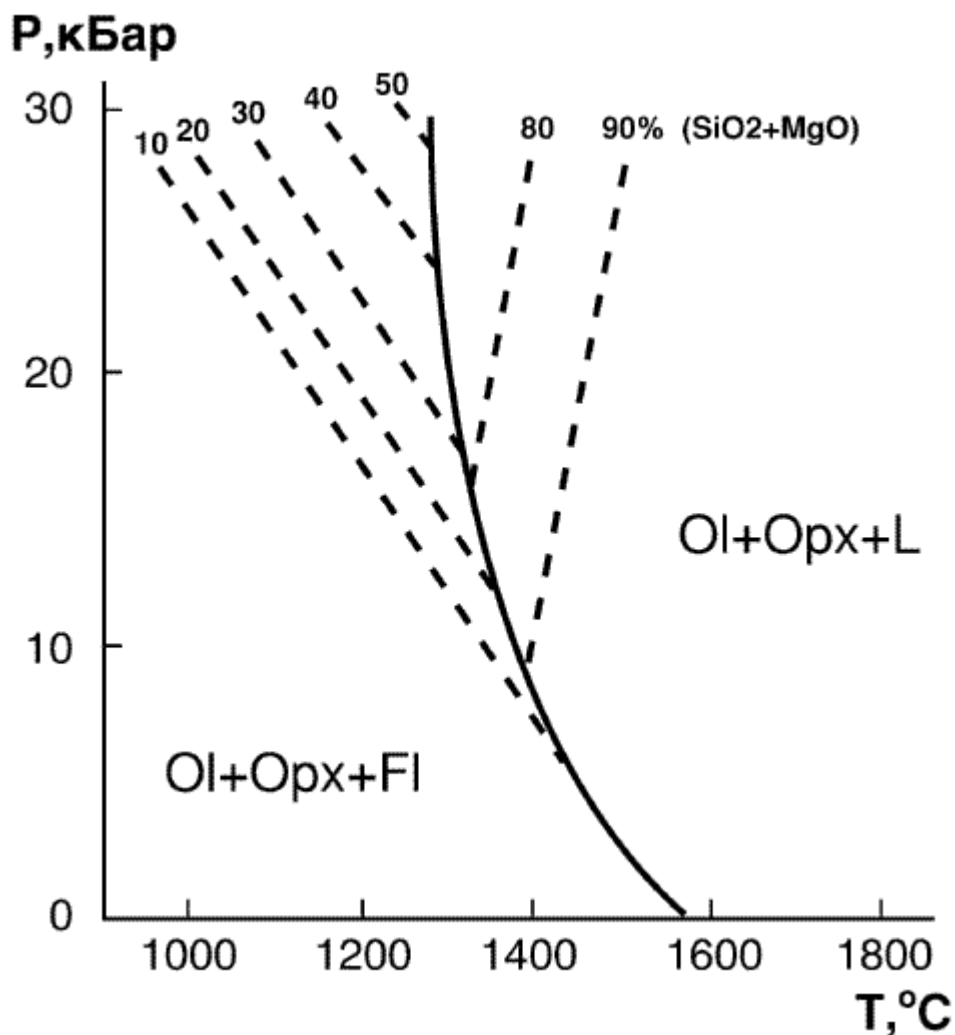


Рис. 47. P - T диаграмма части системы $MgO - SiO_2 - H_2O$ с изолиниями суммарных концентраций нелетучих компонентов во флюиде и расплаве (пунктир).

Сплошная линия - кривая моновариантного равновесия (солидуса) форстерит + энстатит + расплав + водный флюид. Экспериментальные данные И.Д.Рябчикова, В.Шрейера, К.Абрахама, И.Накамуры и И.Кусиро.

В подавляющем большинстве систем ограниченная растворимость летучих и солевых компонентов при давлениях, характерных для земной коры, исключает постепенные переходы между силикатными расплавами и флюидами с образованием промежуточных "расплавов-растворов" или "расплавов-рассолов", как это предполагалось, например, в известной модели Ферсмана-Ниггли. Поэтому оценки температуры кристаллизации даже гранитов - самых низкотемпературных изверженных пород не опускаются ниже 650°. Имеются экспериментальные данные о возможности постепенных переходов в агпаитных системах, но эти системы еще недостаточно изучены, а реализация их в природе неясна.

Растворимость воды зависит от состава расплава. Самых больших величин она достигает в расплавах силикатов и алюмосиликатов щелочей, а из природных горных пород - гранитов и сиенитов. По мере возрастания основности расплавов растворимость воды в них падает. Она увеличивается с ростом давления. Для большинства силикатных расплавов приблизительно выдерживается пропорциональность растворимости H_2O корню квадратному из давления (см. выше рис. 8 в главе II-1), что согласуется с предположением о диссоциации воды в расплаве по реакции: $0,5H_2O + 0,5O^{2-} = (OH)^-$. Из константы диссоциации: $K = [OH^-] / [H_2O]^{0,5} [O^{2-}]^{0,5}$ - непосредственно следует закон квадратного корня: $X_{OH^-} = K' (fH_2O)^{0,5}$. Растворимость H_2O с увеличением температуры несколько понижается, но при умеренных давлениях ее влияние незначительно. Из всех

летучих компонентов H_2O наиболее сильно уменьшает вязкость алюмосиликатных расплавов и оказывает определяющее влияние на подвижность природных магм во всем диапазоне глубин земной коры.

Растворение воды, являющейся более основным компонентом по отношению к алюмосиликатному расплаву, оказывает деполимеризующее воздействие на его структуру. Установлен двухэтапный механизм растворения воды в магматических расплавах: химическое (в виде гидроксила OH) растворение на первом этапе, фиксирующееся по резкому снижению вязкости на несколько порядков, и физическое (молекулярная H_2O) - на втором этапе.

При температуре 1000^0C давление воды, равное 1000 бар, уменьшает вязкость гранитного расплава примерно в 10^5 раз по сравнению с вязкостью "сухого" расплава (рис. 48).

Столь сильное понижение вязкости при высоком давлении воды делает гранитные магмы такими же подвижными, как и базальтовые расплавы. При увеличении давления с 1000 до 5000 бар вязкость расплава тоже уменьшается, но значительно меньше - примерно в 30 раз. Валовое количество воды в гранитном расплаве равно при этом соответственно 3,3 и ~ 12 мас.%. Количественные соотношения между "физически" и "химически" растворенной водой зависят от состава расплава и давления. До давлений $P_{H_2O} = 1500$ бар в системе гранитный расплав - вода преобладает химический механизм растворения воды, при более высоких давлениях воды - физический.

Влияние давления воды на вязкость расплавов базальта не столь велико. Вязкость базальтового расплава при 1200^0C и $P_{H_2O} = 4000$ бар уменьшается в 56 раз по сравнению с вязкостью "сухого" расплава при атмосферном давлении. Растворение первых 2 мас.% H_2O уменьшает вязкость базальтового расплава примерно на порядок, последующее растворение такого же количества воды снижает вязкость расплава приблизительно в 3 раза (рис. 49).

Принципиально разный характер закономерностей изменения вязкости гранитных и базальтовых (также и андезитовых) расплавов при небольших концентрациях воды (1,5 - 2 мас.%) объясняет противоположную относительную распространенность в земной коре масс эффузивных и плутонических разновидностей кислых и основных (средних) магматических пород.

В тесной связи с растворимостью воды в расплавах находятся также изменения значений электропроводности. С ростом давления паров воды электропроводность гранитного и базальтового расплавов увеличивается и приближается по значениям к типичным расплавам электролитов (например, хлоридов щелочей), что говорит о высокой степени диссоциации водосодержащего расплава. Наблюдающаяся линейная зависимость электропроводности от растворимости воды в расплаве гранита при $1000 - 1200^0\text{C}$ и в расплаве базальта при 1200^0C при давлении 4000 - 9000 ба может служить основой для оценки концентрации растворенной воды в силикатных расплавах.

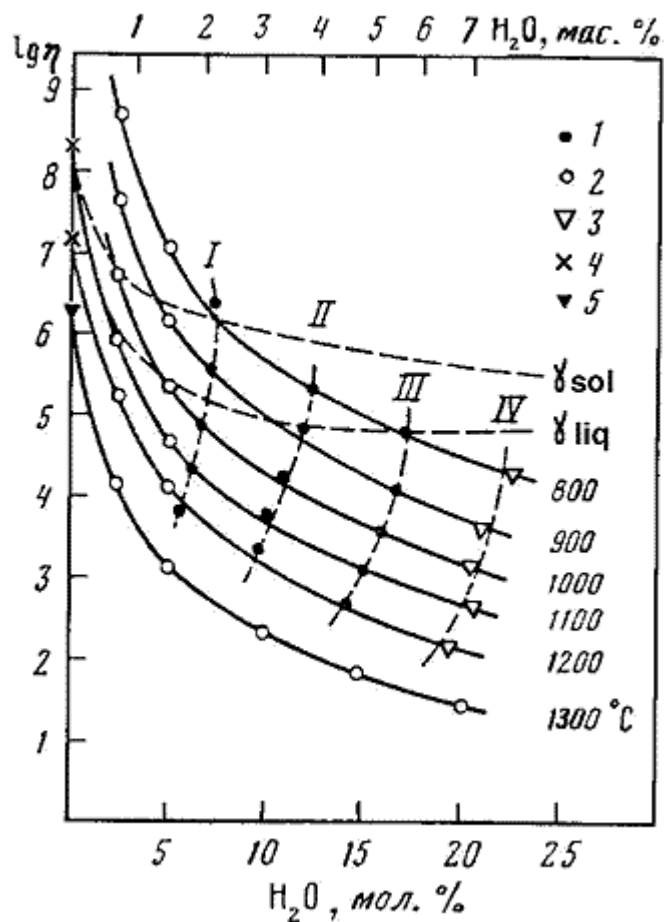


Рис. 48. Вязкость системы гранит - H_2O в условиях $P_{H_2O} = P_{общ.}$

1 - экспериментальные значения; 2 - расчетные значения; 3 - расчетные значения по изобаре $P_{H_2O} = 3000$ бар; 4 - вязкость "сухого" расплава обсиана; 5 - вязкость сухого гранитного расплава.

I - IV - изобары вязкости при $P_{H_2O} = 50, 100, 200, 300$ Мпа.

Пунктир - вязкость водосодержащих расплавов гранита при термодинамических параметрах его солидуса и ликвидуса. Экспериментальные данные Э.С.Персикова.

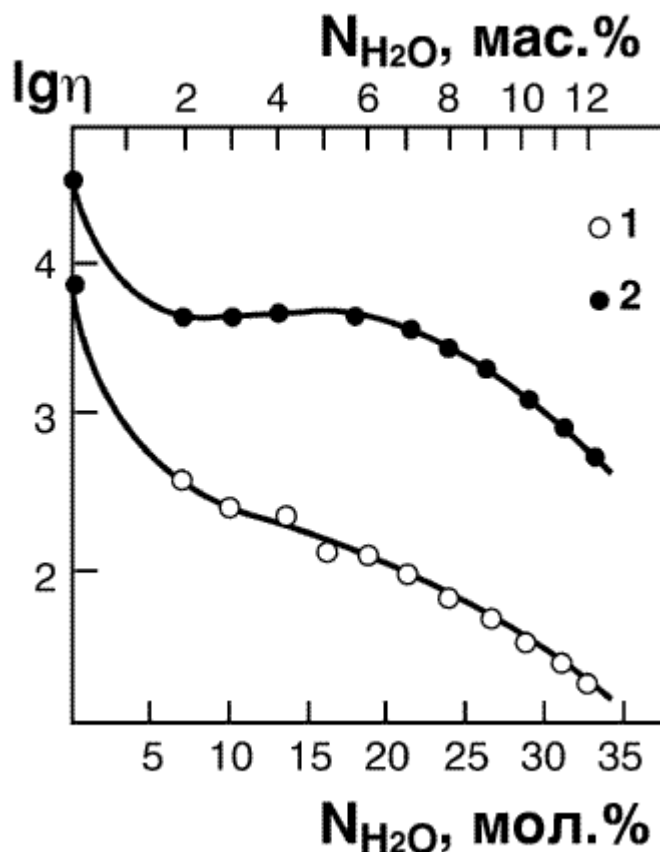


Рис. 49. Вязкость "сухих" и водосодержащих базальтовых расплавов при термодинамических параметрах ликвидуса (1) и солидуса (2).
Экспериментальные данные Э.С.Персикова.

Растворимость CO_2 ниже, чем H_2O , ее величина колеблется от 0,5 до 4 мас.% или от 1 до 8 молекулярных %. Она увеличивается с ростом давления. При умеренных температурах, близких к ликвидусу, CO_2 активно взаимодействует с ионами кислорода: $CO_2 + O^{2-} = (CO_3)^{2-}$. Так же, как это рассмотрено для воды, имеет место "химическая" растворимость. Часть CO_2 растворяется в молекулярной форме ("физическая" растворимость), с чем связано возрастание растворимости с повышением температуры: разуплотнение структуры расплава способствует вхождению молекул CO_2 .

Физическая растворимость характерна для инертных газов. Она значительно ниже, чем химическая растворимость H_2O и CO_2 . При возрастании содержаний щелочей она уменьшается, но увеличивается с ростом молярного объема расплава, например, при замене в его составе Li на Na и, особенно, на K . Растворение в расплавах кислорода и водорода носит преимущественно физический характер, за исключением случаев, когда они принимают участие в процессах окисления - восстановления.

Присутствие бора и фтора, подобно воде, понижает вязкость силикатных расплавов. При добавлении в водный флюид соединений хлора вязкость алюмосиликатных расплавов повышается. Неодинаковое влияние летучих компонентов на вязкость связано с их различным структурным положением в алюмосиликатных расплавах. Добавление более кислотных компонентов (Cl), приводит к полимеризации расплава.

Растворение солей приводит к существенным перегруппировкам в силикатных расплавах. В случае добавки фтора в гранитную систему (кварц + альбит + ортоклаз) в расплаве образуются щелочные алюмофторидные комплексы, играющие роль компонентов в системе и, следовательно, присутствующие в виде частиц в расплаве. Формируясь, они забирают в свой состав Al и потому смещают равновесие между кремнекислородными и алюмокислородными тетраэдрами. Этот эффект дополнительно способствует предпочтительной кристаллизации на ликвидусе кварца, что характерно для фторсодержащих расплавов.

Электропроводность силикатных расплавов резко снижается при добавлении к ним первых порций (5-10 мол.%) солевых компонентов, что было показано при изучении систем Na_2O-SiO_2-NaF и Na_2O-SiO_2-NaCl . Этот факт свидетельствует об уменьшении числа носителей тока в единичном объеме расплава (несмотря на более высокую удельную электропроводность расплавов NaF и $NaCl$ по сравнению с силикатными). Причина этого явления, вероятно, связана с образованием в расплаве микронеоднородностей ликвационного характера.

Вполне подвижное поведение воды и щелочей в расплавах, которое следует из петрологических закономерностей, требует механизма выравнивания концентраций этих компонентов на больших площадях со значительно большей скоростью, чем идет кристаллизация. Приведенные выше значения коэффициентов диффузии обескураживающе малы для этого. Скорость переноса самого подвижного компонента - воды - диффузионным путем может составить всего 10^{-7} см² в секунду, а ее проникновение в магму за 1 млн лет - всего около 20 м. Наиболее вероятным механизмом является существование в магмах потока поднимающихся пузырей равновесных с ними флюидов. Равновесие устанавливается диффузионным путем на расстоянии до 5 м за 1000 часов. Всплывание пузырей регламентируется величиной вязкости расплава. Наличие газовых пузырьков увеличивает ее примерно в 25 раз (на 1,5 порядка). В то же время вязкость смеси расплава и кристаллов увеличивается почти на 3 порядка по сравнению с вязкостью жидкой фазы. При моделировании всплывания газовых пузырей был обнаружен эффект "памяти" расплава. После всплывания первого пузыря последующие предпочтительно используют его путь и скорость их всплывания возрастает, как будто вязкость расплава понизилась.

Флюидонасыщенность расплава отражается в захвате кристаллизующимися из магмы минералами одновременно расплавных и флюидных (или комбинированных) включений. По-видимому, есть случаи недосыщенных флюидами расплавов, т.к. встречаются вкрапленники с одними расплавными включениями, а также такие, в центральных зонах роста которых нет сингенетичных расплавным флюидных включений, а в краевых они появляются.

II-4-3. Флюидные фазы.

В предыдущих и в настоящей главе при рассмотрении роли экспериментальных исследований для понимания процессов магматизма, метаморфизма и, особенно, метасоматоза подчеркивалась роль "*растворов*" или "*флюидной фазы*" для ускорения всех реакций между минералами; для транспорта вещества при процессах петро- и рудогенеза; как среды, обеспечивающей вполне подвижное поведение ряда компонентов, и во многих других случаях. Выше в данной главе показана неизбежность их отделения от силикатных расплавов при кристаллизации. Присутствие флюидных фаз в минералообразующих процессах фиксируется во включениях. На составе пород и слагающих их минералов флюидная фаза отражается незначительно, играя "роль певца за сценой". Содержание

терминов "флюиды", "растворы" и т.п. физико-химически очень неопределенное, хотя для геологов привычное и интуитивно понятное. Как и всегда в таких случаях свободное применение терминов может привести к путанице и, даже, к существенным ошибкам. Реально речь обычно идет об обособленной в виде одной, двух, реже большего числа фаз части общей системы, содержащей летучие и солевые соединения. Среди них наибольшую роль в природных процессах играют H_2O , CO_2 и хлориды K и Na , в конкретных случаях существенное значение могут приобретать кислород, фториды, фосфаты, бораты и др.

Система $H_2O - CO_2 - NaCl$ обычно рассматривается в качестве главной *модельной флюидной системы* не только потому, что содержит наиболее распространенные компоненты флюида, но и как отражающая самые важные свойства подобного типа систем.

Однокомпонентные системы H_2O и CO_2 ведут себя при высоких давлениях и температурах принципиально сходно, хотя сами вещества сильно различаются: вода - это полярный газ, углекислота - неполярный. При нормальных условиях вода - жидкость, углекислота - газ. Оба вещества имеют на диаграмме $P - T$ (рис. 50) характерные критические точки,

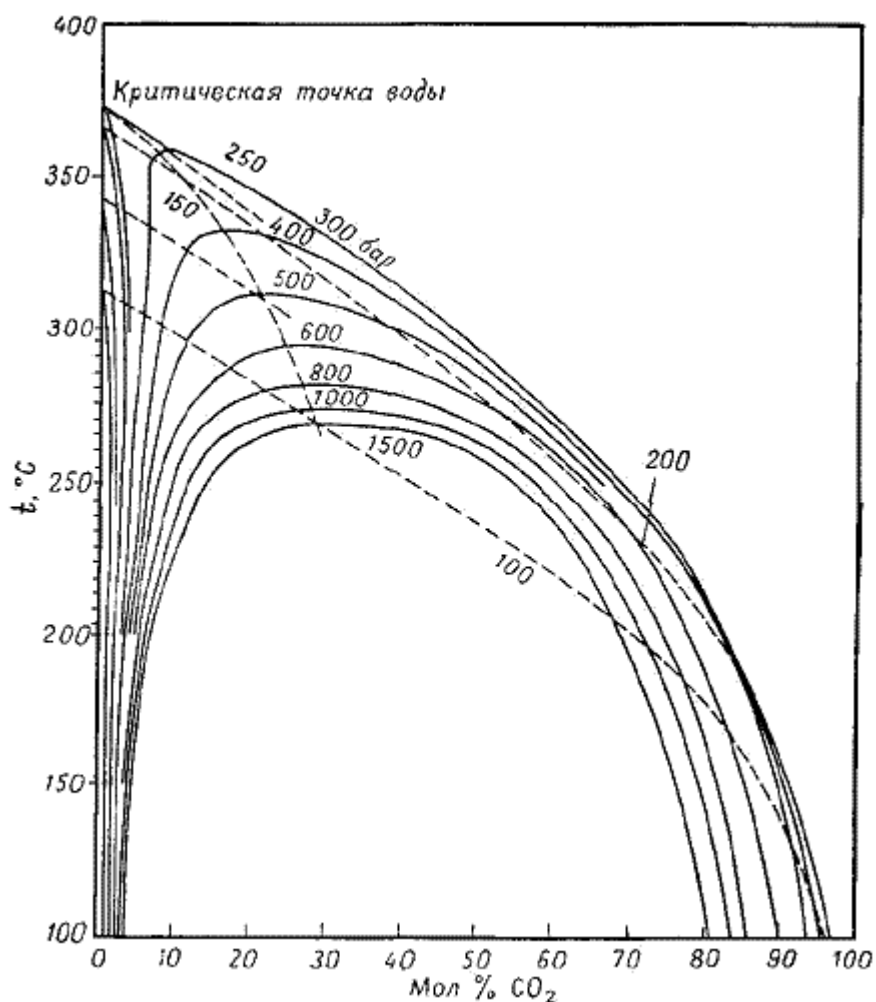


Рис. 50. Изобарические кривые и критическая кривая системы $H_2O - CO_2$.

Экспериментальные данные С.Такеноучи и Дж.Кеннеди.

выше которых наступает полная гомогенизация системы и вместо пара или жидкости существует так называемый флюид, в котором отсутствует ближний порядок в расположении молекул (как в газе), и в тоже время плотность его высокая (как у жидкости).

Кроме того, флюид практически несжимаем (как жидкость). *Флюид - это особое надкритическое состояние вещества.*

Для флюидных систем неприменимы традиционные закалочные методы. Состояние систем, подобных рассмотренным, изучают методом PVT: заполняют автоклав определенным количеством раствора, разогревают до необходимой температуры и измеряют давление. Становится известным объем, занимаемый молекул вещества при данных РТ- параметрах. Точки перегибов зависимостей V от Р и Т отвечают фазовому переходу пар-жидкость.

Во многих более сложных (с двумя компонентами и более) системах имеются области, в которых флюид сосуществует с более плотной жидкой фазой. В системе H_2O-CO_2 (рис. 50) при давлении 1 кбар и невысоких температурах ($\leq 400^\circ C$) существует область нессмесимости, которая с повышением температуры замыкается. С повышением давления до 2,5 кбар этот купол расслоения смещается в область более низких температур - то есть с увеличением давления система становится более идеальной. При давлениях > 3 кбар экспериментальные данные для этой системы противоречивы.

Фазовые отношения в системе $H_2O - NaCl$ показаны на [рис. 51](#).

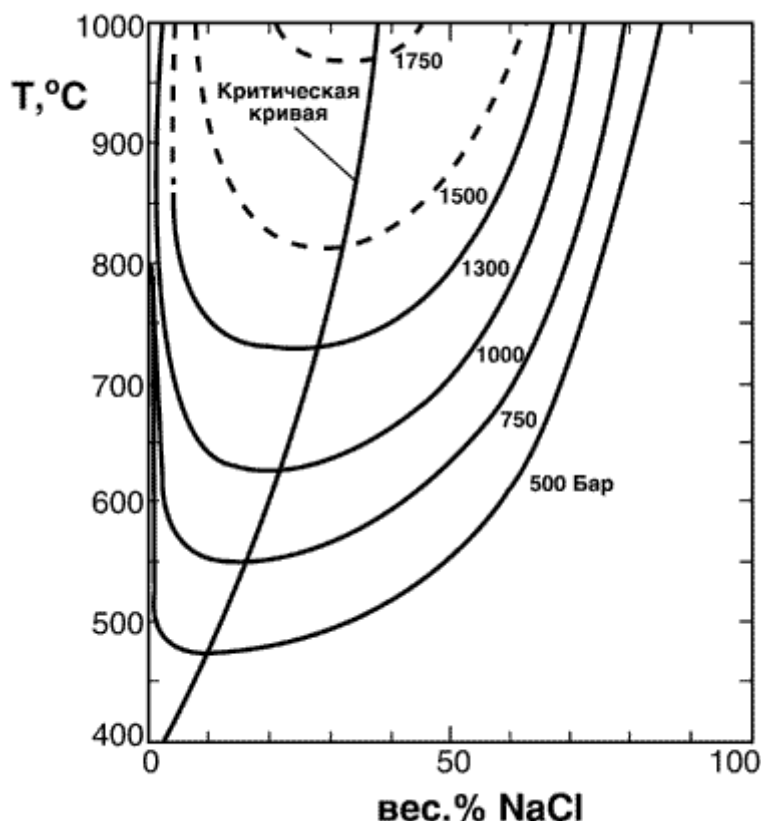


Рис. 51. Изобарическая (Т-Х) проекция сосуществующих фаз в системе $H_2O - NaCl$, установленная при изучении синтетических флюидных включений (по данным Р.Боднара, С.Бернема, С.Стернера)

Проекция критической кривой - по данным С.Сурирайана, Дж.Кеннеди и расчетам К.Питцера.

В ней при давлении 1 кбар также имеется двухфазовая (пар + жидкость) область. В отличие от системы с CO_2 , она замыкается в сторону низких температур, давая критическую точку около $600^\circ C$. С повышением давления область пар + жидкость смещается в область высоких температур и при $P=3$ кбар отсутствует при температурах, меньших $1000^\circ C$. Таким образом, с повышением температуры (при $P \approx 0.1 - 2$ кбар) неидеальность системы увеличивается, в то время как с повышением давления смесь вода - соль становится более идеальной (сужается и исчезает поле пар + жидкость).

Исследования расслоения в системе $H_2O - NaCl$, показали, что при параметрах гетерогенного состояния системы осуществляется реакция *высокотемпературного гидролиза*: $NaCl + H_2O = NaOH + HCl$. Система, таким образом, оказалась не двухкомпонентной. Кислота обогащает "паровую" фазу, а щелочи концентрируются в жидкой (высокосолевой) фазе гетерогенной флюидной системы.

В системе $H_2O - CO_2 - NaCl$ (рис. 52) с повышением давления поле существования гомогенного флюида расширяется, повышение температуры оказывает противоположное влияние. Экспериментальные данные при высоких давлениях ($P \geq 6$ кбар) пока отсутствуют.

Методически явления несмесимости изучают путем пробоотбора: из вертикально расположенного автоклава отбирают пробы раствора из верхней и нижней части, анализ этих проб позволяет судить о фазовом состоянии гидротермального раствора и о составах сосуществующих фаз. Сходным образом синтез флюидных включений в кристаллах кварца на разной высоте автоклава позволяет использовать их как своеобразные пробоотборники. Кроме того, если при синтезе захватываются комбинированные (расслоенные) включения, в последних как в прозрачных автоклавах можно непосредственно наблюдать фазовые переходы в водно-солевой системе при их нагревании (или охлаждении). Используется также метод изучения катионообменных реакций в системе минерал (твердый раствор) - флюид типа: $2NaAlSi_3O_8 + [BaCl_2]_{fl} \rightleftharpoons BaAl_2Si_2O_8 + 4SiO_2 + 2[NaCl]_{fl}$. Отстраиваются изотермы составов сосуществующих фаз (минерала и флюида) - рис. 53. Изменения фазового состояния флюида отражаются на изотерме в виде особых точек - переломов, изменений наклона и т.п.

Высокоплотным водносолевым фазам с тем или иным содержанием алюмосиликатной составляющей в геологической литературе давно придавалось большое значение в *концентрации и переносе рудного вещества*, при образовании пегматитов, рудных и нерудных жил и некоторых других образований.

Им давались названия "расплавы-растворы", "расплавы-рассолы", "рудные магмы", "гидротермальная рапа", "тяжелые флюиды", "флюидные расплавы". Экспериментально они впервые были получены Ф.Смитом в 40-е годы при моделировании образования пегматитов, затем обнаружены при выращивании кристаллов кварца в гидротермальных условиях под названием "тяжелая фаза" (в отличие от легкого флюида накапливающаяся в нижней части автоклава).

Как уже указывалось в главе V-1, концепция *концентрирования рудного вещества* водными флюидами (гидротермальная теория) столкнулась с трудностями, связанными с тем, что экспериментально определенные значения растворимости практически всех рудных и породообразующих компонентов в них оказались чрезвычайно низкими. Делались расчеты, показывающие, что для отложения вещества одной рудной жилы через трещину необходимо пропустить количество водного флюида, равное объему Средиземного моря (или годовичному стоку Волги).

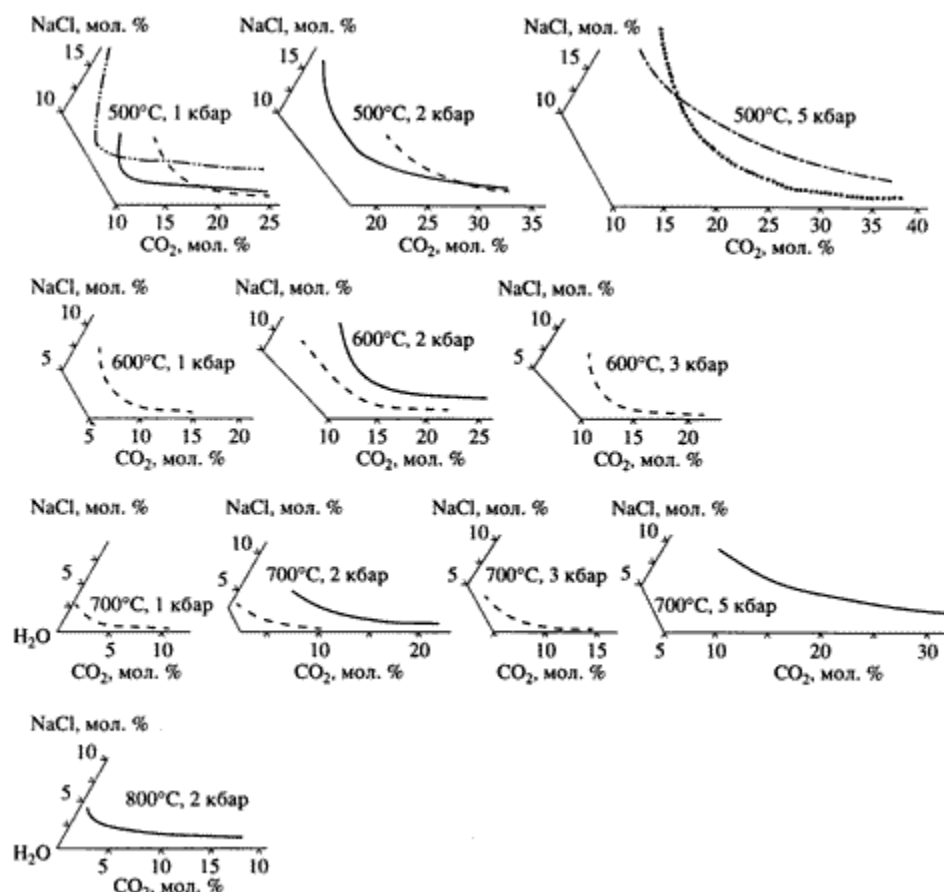


Рис. 52. Положение области несмесимости в системе $H_2O - CO_2 - NaCl$ при 500 - 700° С и $P=1-5$ кбар по данным изучения разными авторами синтетических флюидных включений.

Сплошная линия - данные А.Р.Котельникова.

Необходимо оговориться, что данные низкой растворимости большинства породообразующих и рудных компонентов во флюидах относится к условиям земной коры (давлений до 10 килобар). Как уже обсуждалось выше, для мантийных условий перенос вещества водными растворами может быть весьма эффективным, а для глубин более 100 км по-видимому отсутствует различие между флюидами и расплавами. Относительно окисленная природа мантии, основанная на термодинамическом анализе равновесий минеральных парагенезисов включений в базальтах, предположительно захваченных в мантии, показывает что значения летучести кислорода при их формировании соответствуют условиям стабильности $H_2O + CO_2$, $H_2O + карбонаты$. Расчеты подтверждаются обычным присутствием плотной углекислоты во флюидных включениях вероятных пород верхней мантии, карбонатов и воды - в микровключениях в природных алмазах.

Образование фаз флюидных расплавов может быть весьма эффективным механизмом дифференциации вещества во всех эндогенных процессах, т.к. сепарация жидких фаз осуществляется легче, чем, например, твердых фаз при фракционной кристаллизации. Способы их генерации могут быть разнообразны. Возможна гетерогенизация первично однородного флюида в силу изменившихся внешних условий, например, кипение при декомпрессии, вызванной трещинообразованием. Другим способом может быть

высаливание - гетерогенизация вследствие добавления к гомогенной смеси H_2O , CO_2 и $NaCl$ малорастворимого компонента (CO_2 или $NaCl$). В главе II-1 уже рассмотрен механизм, связанный с кристаллизацией, накоплением солевых компонентов в остаточном расплаве и с их ограниченной растворимостью.

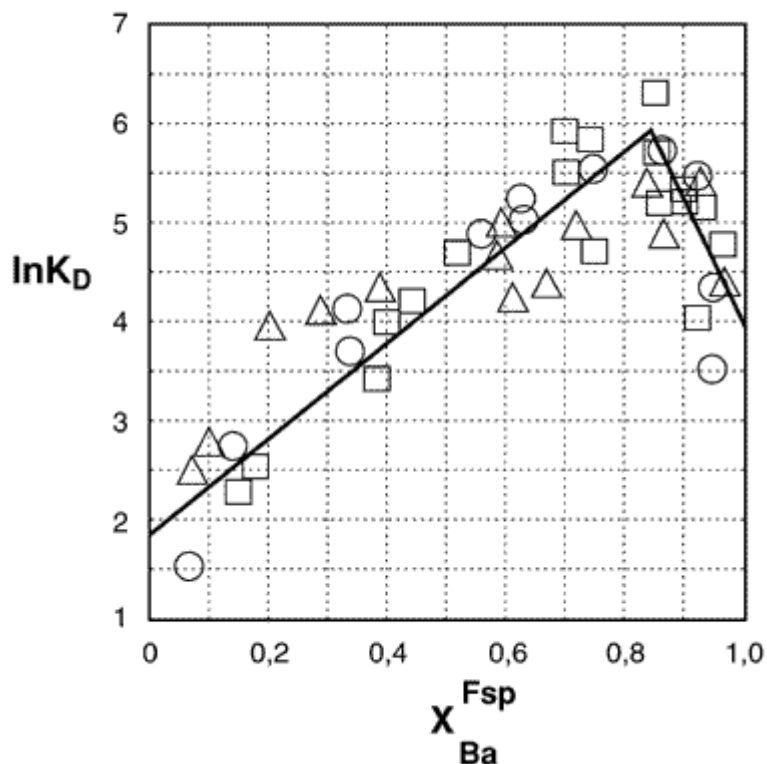


Рис. 53. Зависимость величины логарифма коэффициента распределения бария ($\ln K$) (усредненные значения) от состава плагиоклаза в равновесии с водно-солевым флюидом при 600 и 800°C.

Система плагиоклаз - флюид: 1 - 600°C, 1 кбар; 2 - 800°C, 2 кбар. Система альбит - флюид: 3 - 800°C, 2 кбар; 4 - 600°C и 750°C, 2.5 кбар. Система анортит - флюид: 5 - 700°C, 2 кбар; 6 - 900°C, 2 кбар.

Экспериментальные данные А.Р.Котельникова, И.В.Чернышевой, М.Лягаш, С.-К.Дюйона.

Кратко рассмотренные особенности "флюидных", т.е. состоящих из летучих и солевых компонентов систем намечают только самые общие особенности их физико-химии. Водносолевые системы изучены пока явно недостаточно. С другими солями фазовые отношения принципиально похожи, но параметры температуры и давления могут существенно отличаться. Серьезным недостатком подобного рассмотрения является искусственное расчленение системы и выделение из нее "флюидной части". В состав фаз последней могут в существенных количествах входить компоненты другой - "силикатной" части. Примером может служить фторсодержащая система, солевая фаза которой сложена алюмофторидами. Имеются данные о вхождении в эти фазы и других породообразующих компонентов, в том числе и кремния, особенно при высоких давлениях.

Процессы эндогенного минералообразования с участием флюидных фаз (метасоматоз, метаморфизм, рудообразование) и сопровождающее их перемещение химических компонентов происходят в природе в специфических условиях **тонкопористых сред**.

Экспериментально показано, что активности H_2O и CO_2 в поровом флюиде (размер пор $10^{-1}-10^{-3}$ м) и в свободном объеме отличаются в 1,5-4 раза в зависимости от Т, Р и диаметра пор. В первом приближении коэффициенты активности в порах $\gamma_{CO_2}^{пор} > 1 > \gamma_{H_2O}^{пор}$, и, следовательно, мольные доли CO_2 и H_2O в поровом растворе будут соответственно ниже и выше, чем определенная из минеральных равновесий. "Сухие" метаморфизм и выплавление магм могут быть связаны с флюидами, не столь уж бедными водой, но с низкой ее активностью.

В тонкопористой среде коэффициенты диффузии хлоридов K, Na, Ca, Mg, Fe, Al в 0,5-5,5 раз (в зависимости от Т, концентрации раствора, размера пор) меньше, чем в свободном объеме водного раствора, хотя порядок величин в обоих случаях 10^{-5} см²/с. Они слабо зависят от давления и отчетливо (в пределах 0.5-1 порядка) - от диффундирующего иона, возрастая в последовательности: $Al, Si, Ca, Mg, Fe, Na, K$. Для сравнения: коэффициенты диффузии в кристаллических решетках алюмосиликатов при 100-800°C имеют порядок $10^{-20}-10^{-10}$ см²/с; в водно-альбитовом расплаве при 1000°C для SiO_2, Al_2O_3, P_2O_5 близки к 10^{-11} , для CaO, MgO, FeO лежат между 10^{-8} и 10^{-9} , а для Na_2O, K_2O, H_2O, HF - около 10^{-7} , коэффициент диффузии CO_2 в воздухе 0,16 см²/с.

Другой очевидный механизм гидротермального транспорта в земной коре - это фильтрация. При просачивании растворов через тонкопористые имеет место фильтрационный эффект. Эксперименты показали, что при инфильтрации растворов происходит закономерное изменение концентраций растворенных веществ. Оно слишком велико, чтобы быть результатом сорбции и должно зависеть от динамических факторов. Фильтрационный эффект заключается в различной скорости инфильтрации катионов и анионов, которая сопряжена с изменением концентрации H^+ и $(OH)^-$, что вызывает кислотно-основную дифференциацию растворов. Если поверхность минералов в породах заряжена отрицательно (как это имеет место у большинства из них), то инфильтрация кислотных компонентов происходит быстрее с накоплением их в голове потока. Градиенты давления способствуют более быстрой инфильтрации ионов с положительным парциальным молярным объемом, что характерно для анионов многих кислот. Наоборот, ионы с положительным зарядом и отрицательным парциальным молярным объемом ($Ca^{+2}, Mg^{+2}, Zn^{+2}, Pb^{+2}, Cu^{+2}, Fe^{+2}, Fe^{+3}...$) замедляются в потоке и их концентрации возрастают в его тыловых частях (рис. 54). Фильтрационный эффект имеет преимущественно электрокинетическую природу, усложненную бародиффузией, хемодиффузией, а также особыми условиями вязкого течения через тонкопористую среду. Другую сторону того же явления описывает "мембранный" эффект: задержка в фильтрации компонентов и возрастание концентрации на границе с труднопроницаемым слоем, геологическим следствием которого является отложение руд перед экранами.

Закон Дарси линейно связывает фильтрационный поток с константой проницаемости и градиентом давления. Проницаемость измеряют в единицах дарси (для низкопроницаемых горных пород обычно в миллидарси). 1Д соответствует потоку жидкости 1 см³/с через 1 см² сечения при градиенте давления 1 атм/см и вязкости жидкости 1 сПз. Уровень проницаемости 10^{-3} мД - минимальный, при котором становится возможной циркуляция растворов с преобладанием инфильтрационного переноса над диффузионным. У большинства пород в образцах, лишенных микротрещин, проницаемость измеряется в $10^{-4}-10^{-6}$ мД. Они представляют трудно преодолимые преграды для движения гидротермальных флюидов.

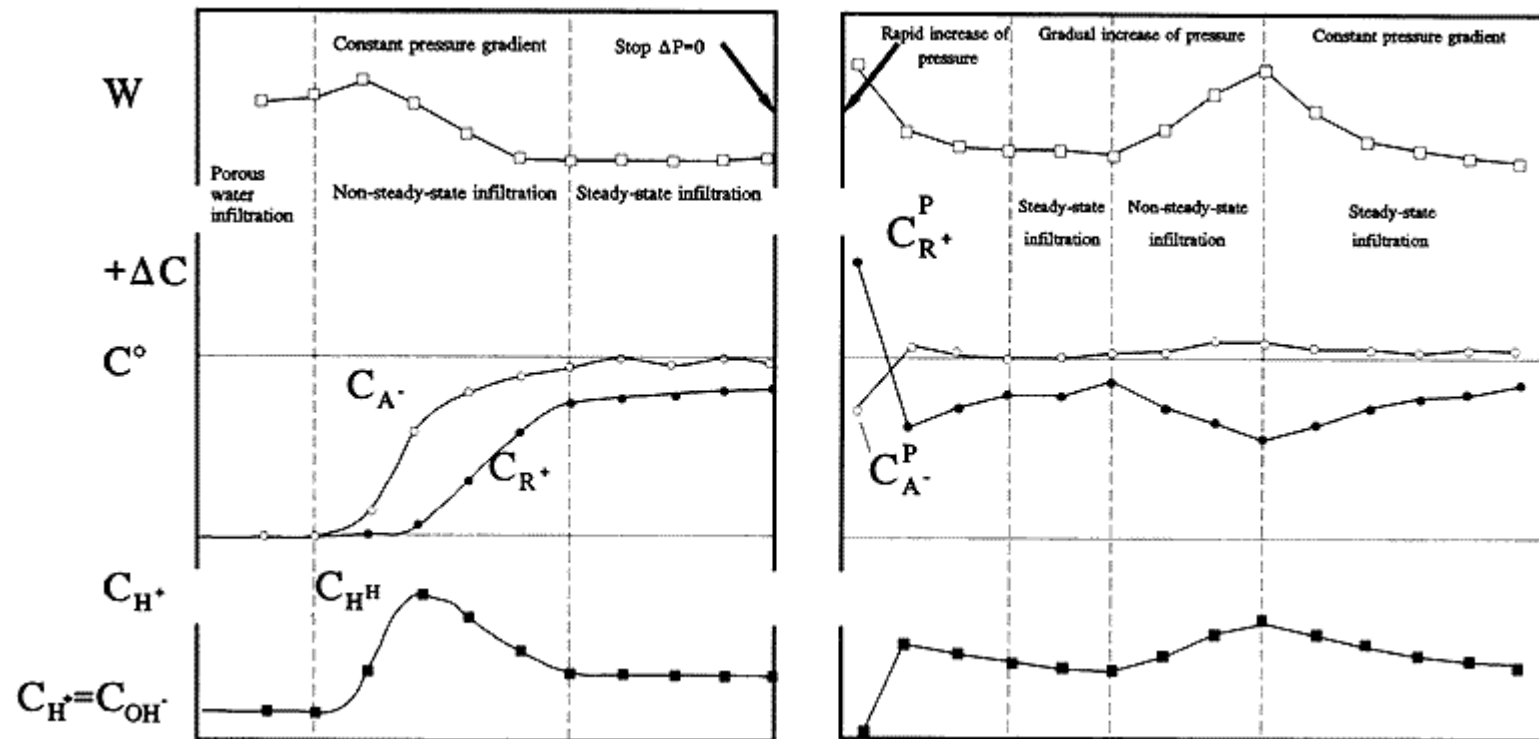


Рис. 54. Схематическая диаграмма, иллюстрирующая фильтрацию электролитов через тонкопористые фильтры.

Диаграмма показывает изменения скорости фильтрации (W), вариации в концентрации катионов (C_R) и анионов (C_A) и активности водородного иона.

По В.А.Жарикову.

Существование в природе мощных потоков флюидов сквозь толщи горных пород объясняется *тепловым разуплотнением* горных пород. Разуплотнение происходит при нагревании столь же непременно, как и тепловое расширение. Экспериментально оно получено при температурах от 20 до 700°C при атмосферном давлении, в автоклавах под давлением H_2O , CO_2 , Ar ($p_{fl}=p_{sol}=1.0$ kbar) и при превышении давления на твердый каркас над флюидным. Интенсивность эффекта возрастает с температурой и увеличивается от ультраосновных пород к кислым. Реальное тепловое расширение почти в 2 раза выше, чем расширение слагающих породы минералов (рис. 55).

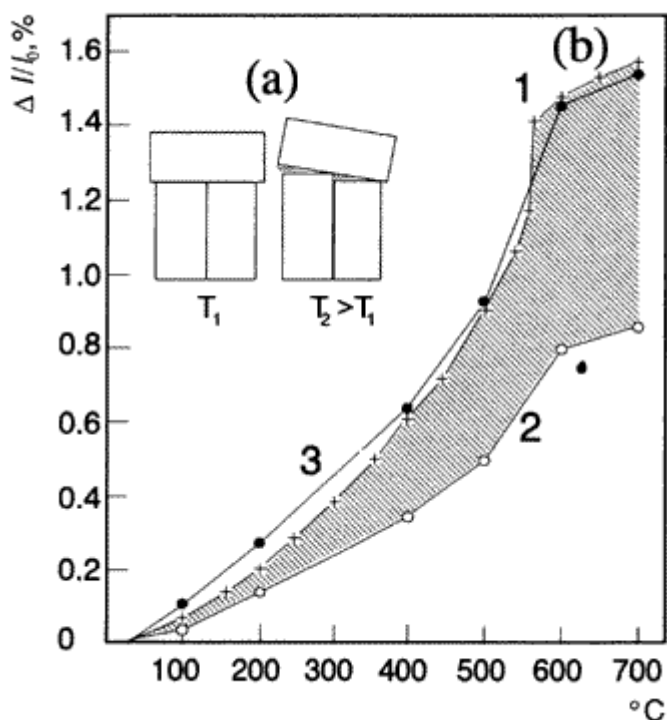


Рис. 55. Тепловое разуплотнение горных пород.

- а. Принципиальная схема механизма разуплотнения.
 б. Тепловое расширение новоукраинского гранита при атмосферном давлении.
 1 - экспериментальная дилатометрическая кривая относительного линейного расширения гранита; 2 - расчетная кривая среднеминерального расширения гранита; 3 - теоретическая кривая линейного расширения гранита с учетом разуплотнения; заштрихованная площадь - доля "избыточного" расширения за счет возникновения межзернового пространства в результате теплового разуплотнения. По Г.П.Зарайскому.

Сущность эффекта теплового разуплотнения - образование дополнительного порового пространства в результате раскрытия трещин по границам зерен. Оно наиболее сильно проявлено у пород, в состав которых входит кварц (благодаря различию коэффициентов расширения у разных минералов), и у мраморов (из-за анизотропии свойств карбонатов).

У пород, сложенных одним изотропным минералом (гранатовые скарны, магнетитовые руды) разуплотнение отсутствует. После остывания сохраняется остаточное расширение. В присутствии воды степень разуплотнения возрастает благодаря адсорбционному понижению прочности межзерновых контактов в воде, являющейся поверхностно-активной средой. С разуплотнением уменьшается объемный вес, прочность, скорости прохождения упругих волн, увеличивается пористость, фактор электропроводности и проницаемости (рис. 56). Температура увеличивает проницаемость на 2-2,5 порядка от 200 до 600°C, давление - уменьшает на 2 порядка от 50 до 800 бар. Проницаемость пород обусловлена в основном межзерновой пористостью, образующей связанную сеть транспортных каналов.

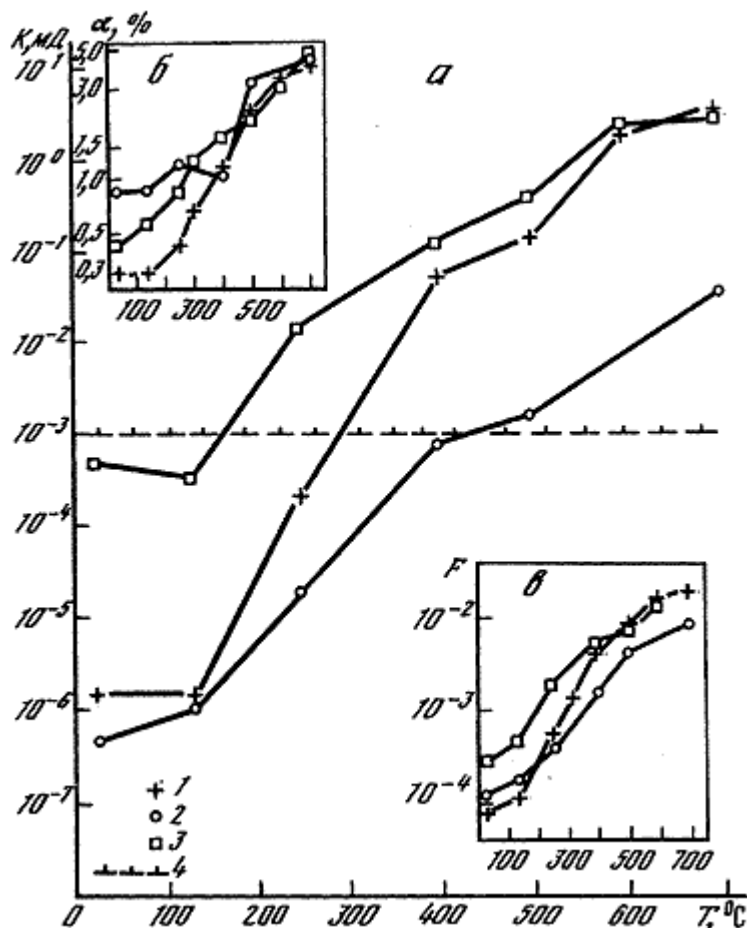


Рис. 56. Изменение транспортных характеристик горных пород после нагрева в гидротермальных условиях

а - проницаемость; б - пористость; в - фактор электропроводности.

1 - новоукраинский гранит; 2 - габбро-долерит; 3 - белый среднезернистый мрамор; 4 - "критическое" значение проницаемости 10^{-3} мД, выше которого фильтрационный флюидный поток преобладает над диффузионным потоком.

Экспериментальные данные Г.П.Зарайского с соавторами

Элементарной ячейкой является капиллярный канал непостоянных сечения, длины и формы: от тонкой щели до круглой трубы. С повышением температуры в гранитах

снижается доля узких ($\leq 0,1$ мкм) микротрещин, преобладающих в исходной породе, и постепенно возрастает - более широких (0,1-10 мкм). Средняя длина возрастает при нагреве до 700°C от 0,1-20 мкм до 10-180 мкм. После нагрева в воде ширина микротрещин больше при одинаковой линейной плотности. В гидротермальных условиях появляются приконтактовые зоны узких (0,2-10 мкм) кайм тонко диспергированного материала, отсутствующих при другом нагреве.

Расчеты, подобные приведенным выше, проводятся при допущении идеальности газовых смесей. Они могут быть в дальнейшем скорректированы. Появились экспериментальные данные об отклонениях смесей от идеальных, в том числе и рассмотренных смесей H_2O с CO_2 , CH_4 , H_2 , O_2 . Оказалось, что величина избыточного объема смешения (разница между реальным и аддитивным объемами смеси - см. главу V-3) в зависимости от давления характеризуется максимумом. Объемные свойства бинарной газовой смеси определяются компонентом с более высокой критической температурой, что связывают с процессами молекулярной кластеризации вблизи критических параметров.

Дополнительная литература.

- Маракушев А.А. Происхождение и эволюция Земли и других планет Солнечной системы. Изд. "Наука", М, 1992, 206 с.
- Лебедев Е.Б., Хитаров Н.И. Физические свойства магматических расплавов. Изд. "Наука", М, 1979, 200 с.
- Персиков Э.С. Вязкость магматических расплавов. Изд. "Наука", М, 1984, 160 с.
- Fluids in the crust. Chapman & Hall, London, 1995, 323 pp.

Содержание

Рабочая программа	3
<i>ВВЕДЕНИЕ</i>	5
Цели и задачи дисциплины	5
Критерии оценки при сдаче зачета	6
Содержание дисциплины. Лекционный курс	7
Лабораторные работы	9
Самостоятельная работа студентов	11
Вопросы к зачету	11
Учебно-методические материалы	15
Основная литература	15
Дополнительная литература	15
Перечень наглядных и других пособий	16
Технические средства обучения дисциплины	16
Лекционный курс	17
I. Эксперимент и его место в петрологии	20
II. Петрогенезис и экспериментальные исследования	25
II-1. Проблемы магматизма	26
II-1-1. Петрологическое значение эксперимента в «сухих» системах	27
II-1-2. Петрологическое значение систем с летучими (H ₂ O, CO ₂ , O ₂) компонентами	36
II-1-3. Значение систем с солевыми компонентами	43
II-2. Проблемы метаморфизма	49
II-2-1. Общие особенности экспериментального подхода	49
II-2-2. Твердофазовые реакции минералов постоянного состава	51
II-2-3. Равновесия минералов постоянного состава с участием летучих компонентов	52
II-2-4. Равновесия минералов переменного состава	58
II-2-5. Реконструкция состава метаморфического флюида	64
II-3. Проблемы метасоматоза	69
II-4. Состояние вещества в глубинах Земли	84
II-4-1. Кристаллические фазы	88
II-4-2. Расплавы	90
II-4-3. Флюидные фазы	98
Содержание	109