

Н. Л. ДОБРЕЦОВ
В. С. СОБОЛЕВ
Е. Н. УШАКОВА

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ
ОСНОВЫ
МЕТАМОРФИЗМА

МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ РСФСР
НОВОСИБИРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

Н.Л.Добрецов, В.С.Соболев, Е.Н.Ушакова

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ МЕТАМОРФИЗМА

(курс лекций для студентов НГУ)

A large, stylized handwritten signature in black ink, likely belonging to one of the authors, is written over the title and subtitle.

Новосибирск • 1974

Теоретические основы метаморфизма,
Добрецов Н.Л., Соболев В.С., Уша-
кова Е.Н., НГУ, 1974, I-182

Курс лекций, читавшихся авторами в Новосибирском университете, содержит сжатое, систематическое изложение физико-химических основ теории метаморфических процессов. Рассмотрены общие сведения о метаморфизме, причины изменения температуры и давления, типизация метаморфических процессов, введение в термодинамику и кинетику метаморфизма, вслед за которым изложены основы парагенетического анализа по методу Скрейнемакерса-Коржинского. Обзор экспериментальных данных об условиях метаморфизма завершается анализом главных факторов метаморфического минералообразования (P , P_{H_2O} , P_{CO_2} , γ_{H_2}) и методов их оценки. В заключительной главе рассмотрены принципы изоград, петрогенетической решетки и метаморфических фаций, дается обоснованная схема фаций. Книга сопровождается задачами для студентов и кратким справочным приложением.

ПРЕДИСЛОВИЕ

Курс лекций "Метаморфизм" читался в Новосибирском университете сначала В.С.Соболевым, а затем Н.Л.Добрецовым и Е.Н.Ушаковой. Он является прямым продолжением курса "Физико-химические основы петрографии изверженных горных пород", читаемого в соответствии с одноименной книгой А.Н.Заварицкого и В.С.Соболева. *) Оба курса составляют единый цикл физико-химической петрологии, которым завершается общая и специальная физико-химическая подготовка студентов геохимической и геологической специальностей.

Настоящий первый том представляет переработанный и расширенный конспект лекций первой половины курса, включающий теорию (термодинамику и эксперимент) и парагенетический анализ. Вторая половина, содержащая обзор метаморфических фаций и формаций, а также типов метасоматоза, будет опубликована во второй книге. В первую часть включены задачи для практических занятий студентов и краткое справочное приложение.

В таком виде книга не повторяет ни один из современных учебников по метаморфизму. Тем не менее и наша книга — лишь первый опыт создания краткого курса, приемлемого для студентов и отражающего

*) Названия упомянутых книг смотри в списке литературы.

современное состояние науки. В качестве дополнительных учебных пособий для студентов и аспирантов, специализирующихся по метаморфизму, могут быть рекомендованы: книга Д.С. Коржинского (1973) по парагенетическому анализу, монография А.А. Маракушева (1973), в которой изложены оригинальные взгляды, несколько отличные от наших, и приведен большой справочный и расчетный геохимический материал; книгу Г. Винклера (1969), отличающуюся лаконичностью и доступностью изложения, но касающуюся лишь части теоретических проблем метаморфизма; монографию авторов "Фации метаморфизма", в которой приведен обширный экспериментальный материал и более подробно обоснованы взгляды авторов.

Авторы будут признательны всем товарищам, которые выскажут свои замечания, способствующие улучшению качества учебника.

УСЛОВНЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ

- A - сродство реакции,
 $a, b, \dots, e, f, \dots, K$ - компоненты; большей частью $i = a, \dots, e, f$ - инертные компоненты; $j = f+1, \dots, K$ - вполне подвижные компоненты,
 a_i - активность компонента i в смеси,
 c_i - концентрация компонента i в фазе (вес.%, мол.%),
 d - дифференциал.
 E - внутренняя энергия системы,
 e - равновесное состояние (Z_e, P_e и т.д.),
 F - число степеней свободы,
 f_i - фугитивность (летучесть) компонента i ,
 $f_{\text{би}}$ - железистость минерала, равная $\text{FeO}/\text{FeO} + \text{MgO}$,
 H - изобарно-изознтропический термодинамический потенциал (энтальпия);
 h - глубинность, км; константа Плавка,
 K - константа равновесия реакции,
 K_D - коэффициент распределения двух компонентов между двумя равновесными фазами,
 K, K_i, K_m - число компонентов; число инертных компонентов; число вполне подвижных компонентов,
 $\ln, \lg$ - натуральный и десятичный логарифмы,
 m - магнезиальность минерала, равная Mg/Fe ,
 $n_i, n_{\text{H}_2\text{O}}$ - число молей i -го компонента (число молей H_2O),

- Π — общее обозначение термодинамических потенциа-
лов.
- $P, P_{\text{общ}}, P_{\text{фл}}, P_{\text{тв}}$ — давление, точнее неопределенное; общее давле-
ние в системе; давление флюида; давление на
твердые фазы; бар, кбар (10^3 бар),
- $P_{\text{H}_2\text{O}}, P_{\text{CO}_2}, P_{\text{O}_2}, P_x$ — парциальное давление H_2O , CO_2 , O_2 , компонента x ,
- pH — показатель кислотности раствора (отрицательный
логарифм концентрации водородных ионов),
- ph — число фаз (в правиле фаз),
- Qq' — тепло; некомпенсированное тепло,
- q — тепловой поток, $\text{ккал/см}^2 \cdot \text{сек} = 10^{-6} \text{ кал/см}^2 \cdot \text{сек}$
- R — универсальная газовая постоянная, равная
 $1,987 \text{ кал/град} \cdot \text{моль}$, или $83,13 \text{ см}^3/\text{бар} \cdot \text{моль}$,
- S — энтропия,
- S_i — парциальная молярная энтропия компонента i в
смеси, $\text{кал/моль} \cdot \text{град}$.
- ΔS — энтропийный эффект реакции,
- T — температура, $^{\circ}\text{C}$, $^{\circ}\text{K}$,
- t — время,
- V, V_i — объем системы; парциальный молярный объем ком-
понента i в смеси; $\text{см}^3/\text{моль}$.
- v — скорость реакции,
- x_i — молярная доля компонента i .
- Z — свободная энергия или свободная энергия
Д.С.Коржинского (для открытых систем),
- Z° — свободная энергия Гиббса (для закрытых систем),
- $Z_P - Z_0$ — изменение изобарно-изотермического потенциала
газа при сжатии от $P_0 = 1$ атм до давления P ,
- μ_i — химический потенциал компонента i при данных
 T и P , кал/моль ,
- ρ — плотность, г/см^3 ,
- ν_i — коэффициент активности компонента,
- $\varphi_{\text{H}_2\text{O}}$ — "влажность" флюида ($\varphi_{\text{H}_2\text{O}} = P_{\text{H}_2\text{O}}/P_{\text{общ}}$),
- Φ — фаза.

Индексы минералог

Аб	— альбит	Ка	— кальцит, иногда карбонат
Альм	— альмандин	Кс	— коэсит
Амф	— амфибол	Каол	— каолинит
Ан	— анортит	Кв	— кварц
Анд	— андалузит	Кор	— корунд
Ант	— антофиллит	Корд	— кордиерит
Анц	— анальцим	Кпш	— калиевый полевой шпат
Би	— биотит	Лав	— лавсонит
Бр	— брусит	Лом	— ломон
Ва	— вайракиит	Ме	— меллитит
Вер	— вермикулит	Мэт	— магнезит
Во	— волластонит	Ми	— микроклин
Гейл	— гейландит	Мп	— пироксен моноклинный
Гем	— гематит	Мт	— магнетит
Герц	— герцинит	Му	— мусковит
Гип	— гиперстен	Мул	— муллит
Гл	— глаукофан	Не	— нефелин
Гр	— гранат	Ол	— оливин
Грос	— гроссулярит	Орт	— ортоклаз
Ди	— диопсид	Пер	— периклаз
Дис	— дистен	Пи	— пирротин
Дол	— доломит		
Жд	— жадеит		
Жед	— жедрит		

Пир - пироп
 Прф - пирофиллит
 Пл - плагиоклаз
 Пр - пренит
 Пум - пумпеллит
 Рог - роговая обманка
 Рп - пироксен ромбический
 Сер - серицит
 Сил - силлиманит
 Ск - скаполит
 Сп - серпентин
 Ст - ставролит

Та - тальк
 Тр - тремолит
 Фенг - фенгит
 Фо - форстерит
 Фа - фаялит
 Хл - хлорит
 Хлд - хлоритоид
 Хп - халькопирит
 Цо - цоизит
 Шп - шпинель
 Эг - эгирин
 Эн - энстатит

Г л а в а I

ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ ОБ УСЛОВИЯХ И ПРИЧИНАХ МЕТАМОРФИЗМА

Термин "метаморфизм горных пород" (от греч. слова "превращение") ввел английский геолог Ч. Дэйль в 1883 г., хотя аналогичное понятие рассматривалось еще М.В. Ломоносовым в 1763 г. в труде "О слоях земных".

Определение метаморфизма

Первоначально под метаморфизмом понимали все преобразования горных пород, происходящие как на глубине, так и на поверхности Земли. Позже из этого понятия исключили:

- 1) приповерхностные изменения – выветривание и диагенез;
- 2) преобразование солей, углей и низкотемпературные процессы неполного преобразования пород (эпигенез);
- 3) процессы, связанные с плавлением больших масс пород, т.е. уже зарождение магм.

Сейчас под метаморфизмом понимают процесс преобразования горных пород, идущий на глубине без существенного расплавления или растворения (с сохранением их твердого состояния) в результате изменения физико-химических условий. Минералы магматических и осадочных пород при РТ-условиях, отличных от условий их образования, становятся неустойчивыми и вступают в реакции. Образуются новые парагенезисы минералов, устойчивые в данных условиях. Минеральные преобразования силикатных пород, как правило, сопровождаются перекристаллизацией и структурными изменениями. Для некоторых пород возможна одна перекристаллизация, например превращение кварцевого песчаника в кварцит, известняка в мрамор. Приповерхностные деформации (катаклаз, милонитизация) без существенной перекристаллизации в число типичных метаморфических процессов также не включаются и обычно рассматриваются отдельно.

Следовательно, процессы метаморфизма ограничиваются при высоких

температурах процессами плавления, при низких температурах – процессами неполного изменения силикатных пород. Именно поэтому из группы метаморфических исключены явления выветривания, диагенеза и эпигенеза, при которых происходит преобразование, перекристаллизация глинистого и карбонатного цемента и наиболее реакционно-способных веществ, например стекла. Здесь имеют место преобразования в отдельных участках, при метаморфизме же они захватывают всю массу породы, в результате чего возникает новая равновесная порода. Несколько условно, в связи со специфическими методами исследования, из группы метаморфических пород исключены легко метаморфизируемые соли и угли. При таком понимании термина легко растворимые минеральные соли уже не сохраняются, а преобразования углистого вещества происходят в основном при диагенезе и эпигенезе, до типичного метаморфизма, где образуется обычный графит.

Главные факторы метаморфизма

Главные факторы метаморфизма – температура, давление, состав порового флюида. Повышение температуры приводит к разложению богатых водой минералов и большей части карбонатов, т.е. к дегидратации и декарбонатизации осадочной породы и образованию маловодных и относительно малоплотных минералов. Влияние повышения давления на дегидратацию и декарбонатизацию более сложное, но во всех случаях рост давления приводит к образованию более плотных минералов и пород. Повышение температуры и давления убыстряет все метаморфические реакции.

Поровый флюид – та среда, в которой идут метаморфические реакции. В породах, где флюида нет, метаморфизм практически не осуществляется. В сухих условиях даже при очень высокой температуре ($> 900^{\circ}\text{C}$) диффузия компонентов в обычных силикатах может произойти всего лишь на несколько сантиметров за миллионы лет. Поровый флюид – это пленочная надкритическая жидкость сложного состава, находящаяся в порах породы. Содержание флюида в породе невелико, так как в метаморфических породах поры составляют 1–2% от всего объема породы, но при длительном просачивании (инfiltrации) через породу может пройти значительное количество жидкости.

Главные компоненты флюида – вода и уголекислота, в подчиненном количестве могут присутствовать H_2 , углеводороды, Cl , F , B , S и другие летучие компоненты, которые иногда в метаморфических и, главным образом, метасоматических процессах играют существенную

роль. Соотношение между H_2O и CO_2 во флюиде может резко меняться, вследствие чего состав флюида является фактором, контролирующим метаморфический процесс.

Источником флюидов являются частично магмы и подкоровые глубины, но главным образом сами исходные осадочные и метаморфические породы, так как повышение температуры и давления способствует их дегидратации и декарбонатизации.

Причины изменения температуры и давления

В глубинных условиях различают в основном два источника тепла:

- 1) принесенное с магмой тепло;
- 2) тепловые потоки, идущие из глубины Земли, или внутреннее тепло Земли. В конечном итоге, магматическое тепло – это тоже внутреннее тепло Земли, но перенесенное иным способом.

Источники внутреннего тепла Земли – радиоактивный распад и перемещение масс вследствие гравитационной неоднородности Земли, существовавшей изначально.

Формы радиоактивного тепла достаточно хорошо известны. Формы "гравитационного" тепла различные. Сжатие первоначального холодного планетного облака, (по гипотезе О.Ю.Шмидта) могло привести к существенному разогреву "Протоземли". Магмы и флюиды, как менее плотные, поднимаются вверх, чтобы занять положение, соответствующее минимуму гравитационной энергии. При этом они переносят тепло с больших глубин вверх (конвективным путем). Кроме того, с гравитационной энергией связаны фазовые переходы, вызывающие уплотнение – разуплотнение вещества и освобождающие механическую и тепловую энергию. Роль гравитационной энергии долго недооценивалась, и до сих пор существуют разные оценки доли радиоактивного и суммарного "гравитационного" тепла. По наиболее вероятным оценкам доля радиоактивного тепла в целом равна или меньше доли гравитационного.

Тепловая энергия переносится преимущественно в виде кондуктивных тепловых потоков из более нагретых глубин Земли к поверхности, температура которой определяется, главным образом, Солнцем. Большую часть солнечного тепла поверхность отдает в космос.

Современный тепловой поток Земли колеблется в пределах $q = 3,5 - 0,5$ мкал/см²·сек.

В среднем для Земли $q = 15$ мкал/см²·сек; на щитах – $0,6 - 1,0$ мкал/см²·сек; в областях современного вулканизма (здесь тепловые

потоки лишь частично связаны с отдельными вулканическими аппаратами, а в целом усиливаются за счет конвективного теплопотока) в современных бассейнах седиментации (Прикаспийская, Западно-Сибирская низменности) – $2,5-3,5 \text{ мкал/см}^2 \cdot \text{сек}$; в срединных океанических хребтах – $1,9-2,1$, а в океанических желобах – $0,9-1,0 \text{ мкал/см}^2 \cdot \text{сек}$ (рис.1). На фоне регионального теплопотока наблюдаются локальные колебания – усиление или ослабление этого потока (рис.2). Соответственно меняется и геотермический (температурный) градиент – степень изменения температуры с глубиной.

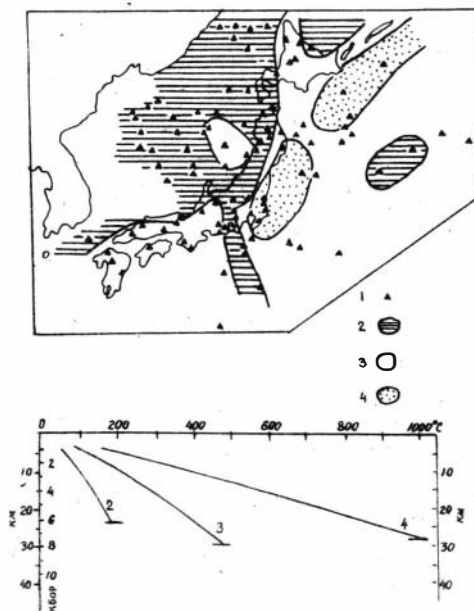


Рис.1. Распределение тепловых потоков в Японии и окружающих областях (вверху) и изменение температуры и давления с глубиной для разных тепловых потоков (внизу). 1 – станции наблюдения тепловых потоков; 2–4 – тепловые потоки и соответствующие им T-h линии; 2 – $> 2,0 \text{ мкал/см}^2 \cdot \text{сек}$; 3 – $1-2 \text{ мкал/см}^2 \cdot \text{сек}$; 4 – $< 1,0 \text{ мкал/см}^2 \cdot \text{сек}$ (по данным 1964).

ные колебания – усиление или ослабление этого потока (рис.2). Соответственно меняется и геотермический (температурный) градиент – степень изменения температуры с глубиной.

Принято считать, что средний геотермический градиент равен $3,3^\circ$ на 100 м (33° на 1 км). Эта величина примерная. Так, на Венгерской низменности геотермический градиент равен $60-100^\circ$ на 1 км (рис.2). На графике температура-глубина (рис.1,3) геотермический градиент изображается кривой линией, так как в мантии температура растет медленнее – $10^\circ/\text{км}$ и меньше. Эти линии соответствуют стационарному состоянию. На рис.3а показано, как будет меняться исходный градиент (для простоты принято исходное линейное возрастание тем-

пературы с глубиной) при разогревании (т.е. при добавлении дополнительного теплопотока) или охлаждения, а на рис.3б в – расчетные

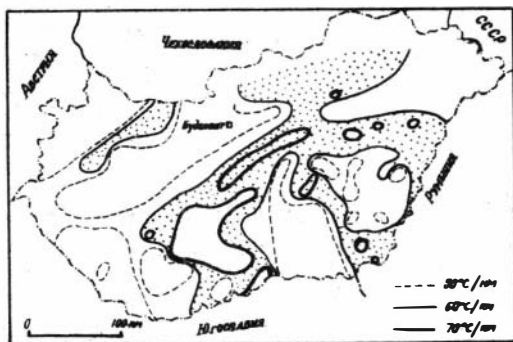


Рис.2. Геотермические градиенты, отмеченные в Венгрии (по Г.Винклеру, 1969).

кривые для разных случаев прогрева и в разные моменты времени. Эти кривые имеют положительную кривизну и достигают значительных градиентов. При остывании кривые изменения температуры с глубиной могут приобрести отрицательную кривизну. Таким образом, одна и та же температура может соответствовать разным глубинам и наоборот. Например, на щитах на нижней границе земной коры (на поверхности Мохо) температура равна около 400°C , в то же время на других участках земной коры она достигает 700° и более.

Итак, при низком тепловом потоке (q) на большой глубине могут быть малые T и большие P , при высоком тепловом потоке на меньших глубинах — большие T и низкие P .

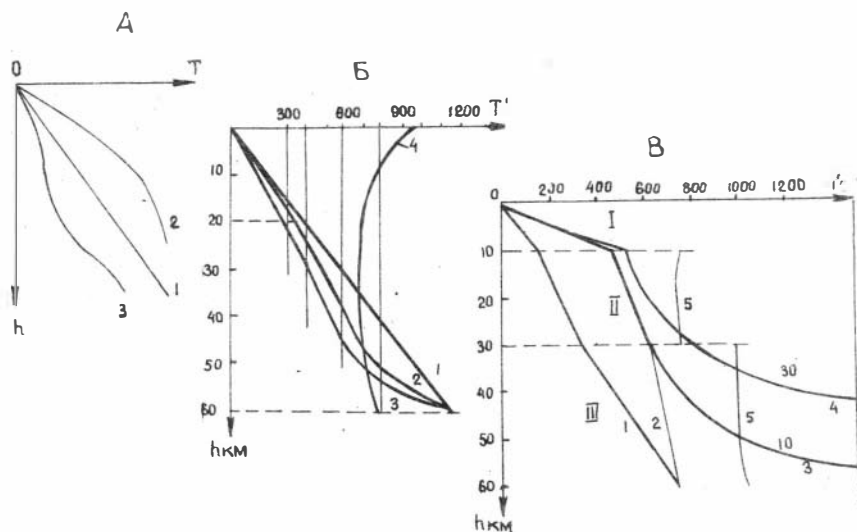


Рис.3. Распределение температуры (T) с глубиной (h) для разных ситуаций.

А – схема отклонений от стационарного распределения (I) при разогревании (2) и охлаждении (3);
 Б и В – расчетные кривые для модели простого погружения (Б) и трехслойной модели коры (В).

Б: I – стационарное распределение; 2 – распределение через 20 млн.лет; 3 – через 60 млн.лет; 4 – линия плавления гранитов.

В: I – распределение температуры по глубине без учета радиоактивных источников; 2 – начальное распределение температуры по глубине с учетом радиоактивных источников; 3 – кривая для теплотока 0,11 ккал/м².час для 10 млн.лет; 4 – то же для 30 млн.лет; 5 – температура плавления пород в разных по составу "слоях" коры: I – осадочный "слой"; II – гранитный "слой"; III – базальтовый "слой".

Соотношение Т и Р и вероятные модели метаморфизма

Схемы изменения температуры и давления с глубиной и в процессе метаморфизма могут быть разные. Например, известны следующие варианты:

1 вариант: а) прогрев внедренной магмой на умеренных глубинах; б) прогрев пород вблизи поверхности в соответствии с локальным повышенным тепловым потоком (над магматическим очагом?); давление в обоих случаях мало и соответствует лишь приблизительно весу вышележащих пород.

2 вариант: при погружении пород температура возрастает в соответствии с региональными тепловыми потоками, а давление флюида возрастает с глубиной в соответствии с весом вышележащих пород.

3 вариант: давление не соответствует весу вышележащих пород: а) локальное повышение давления при низкой температуре в результате надвигов или иных тектонических причин; б) повышение давления при разогреве и выделении воды в замкнутом объеме ("буферно-автоклавный" эффект). Отсюда следует, что, за исключением 2 варианта, температура и давление являются независимыми факторами метаморфизма и для их оценки необходимо учитывать разные модели метаморфизма, которые строятся отдельно для геологически различных типов метаморфизма.

В настоящее время выделяют несколько геологических типов метаморфизма, соотношение которых с вышеприведенными вариантами изменения Т и Р показано в табл. I.

I. Контактный метаморфизм. Это метаморфизм на контакте интрузивных тел и слабо или совсем не нагретых вмещающих пород в верхнем структурном этаже земной коры. Наиболее отчетливо он проявляется на глубинах от 0 до 10 км

Таблица I

Соотношение геологически установленных типов метаморфизма и предполагаемых вариантов изменения T и P

Геологический тип метаморфизма	Варианты изменения T и P				
	Давление соответствует весу пород			Не соответствует весу пород	
	Ia-прогрев магмой	Iб-локальный тепловой поток	2-погружение	3a-тектоническое "сверхдавление"	3б - "сверхдавление" при давлении или магмы
I Контактный	Ia - обычный	-	-	-	Iб - пьезоконтактный ?
II Региональный	I-II (переходные случаи)	II.1-термодинамометаморфизм	II.2-метаморфизм погружения	II.3 - локальный метаморфизм высоких давлений	
III Мантийный	IIIa ("горячая мантия"; различия Ia и Iб несущественны)		IIIб-"холодная мантия"	-	?

(т.е. давление до 2–3 кбар). С глубиной эта зависимость делается менее отчетливой и, наконец, "контактовый" метаморфизм становится неотличимым от "регионального" метаморфизма (см. ниже).

Ширина контактовых ореолов не превышает, как правило, 1–2 км. Резкое падение температуры по удалению от интрузива обуславливает высокоградиентную метаморфическую зональность. Следовательно, для контактового метаморфизма характерны приуроченность к контактам магматических тел, низкое давление, относительно высокие температуры вблизи контакта, резкая зональность, массивные текстуры роговиков, как правило, слабая сланцеватость.

П. Р е г и о н а л ь н ы й м е т а м о р ф и з м. Понятие "региональный метаморфизм" имеет геологический смысл – оно связано с распространением метаморфических пород на больших площадях, от сотен до тысяч км², отражаемых на региональных геологических картах. Это наиболее обычный и наиболее важный случай метаморфизма, поэтому здесь принято различать следующие типы.

П. I. Т е р м о д и н а м о м е т а м о р ф и з м – термальный нагрев и одновременная деформация пород, т.е. нагревание пород происходит во время складчатости за счет дополнительного (к среднему тепловому потоку или среднему температурному градиенту) притока тепла.

Предложено несколько моделей дополнительного источника тепла:

а) по Д.С. Коржинскому, это гипотетические глубинные магматические очаги, которые приводят к "плутонометаморфизму", передавая тепло как кондуктивным путем, так и с потоком флюидов;

б) по А.А. Маракушеву, тепло переносится подкоровыми (не обязательно магматическими) флюидами (метаморфизм при флюидно-тепловом потоке). Вследствие рассланцевания и других деформаций флюиды, несущие тепло и дополнительные компоненты, могут интенсивно просачиваться через породы. В таком случае метаморфизм всегда сопровождается метасоматозом;

в) как мы отмечали выше, дополнительные тепловые потоки могут быть кондуктивные, без материального носителя. В этом случае метаморфизм будет изохимическим. Локализация теплового потока зависит от многих причин, которые мы разберем позже.

Независимо от модели, при термодинамометаморфизме имеют место повышенные температуры, средние–низкие давления и отчетливая метаморфическая зональность.

От контактового метаморфизма этот тип отличается следующими

признаками:

а) отсутствием приуроченности к контактам интрузий; здесь интрузивы часто пересекают границы метаморфической зональности;

б) ширина ореолов значительно больше (10–100 км), чем при контактовом метаморфизме (1–2 км); соответственно, ширина зоны составляет километры – десятки километров;

в) второстепенный признак – при термодинамометаморфизме характерно рассланцевание, ориентированные текстуры; при контактовом метаморфизме возникают, как правило, мелкозернистые с плотной массивной текстурой породы (роговики). При термодинамометаморфизме зональность более отчетливая, чем при метаморфизме погружения, изограды пересекают границы стратиграфических подразделений. При высокой температуре термодинамометаморфизм сопровождается анатексисом – плавлением гранитоидных пород, характеризуется целым рядом других особенностей и носит название ультраметаморфизма.

II.2. М е т а м о р ф и з м п о г р у ж е н и я осуществляется при погружении пород на какую-то глубину под толщу накопившихся осадков. Соотношение между температурой и давлением определяется геотермическим градиентом. Если принять, что средний температурный градиент составляет $20^{\circ}/\text{км}$, то на глубине 20 км температура равна всего 400° , следовательно, для этого типа метаморфизма характерны низкие и средние температуры.

Давление создается только весом вышележащих пород и не превышает 10 кбар. Начиная с некоторой глубины (1,5–3 км), как показывают наблюдения во многих глубоких скважинах, $P_{\text{флюида}} > P_{\text{гидростат.}}$ и приближается к литостатическому (Пэк, 1970 и др.). Метаморфизм погружения достаточно очевиден и признается сейчас в большинстве современных руководств (Г.Винклера, Ф.Тернера и др.). Тем не менее многие отрицают возможность этого типа регионального метаморфизма. А.А.Маракушев, например, считает, что при простом погружении метаморфизма вообще нет, требуются деформации пород, просачивание флюида и другие вспомогательные факторы.

Метаморфизм погружения может быть незональным или сопровождаться слабой (неотчетливой, нерезкой) зональностью, причем зоны соответствуют стратиграфической последовательности.

II.3. Л о к а л ь н ы й м е т а м о р ф и з м в ы с о к и х д а в л е н и й. В отличие от других типов метаморфизма, где давление определяется весом вышележащих пород, давление флюида здесь заметно превышает литостатическое давление. Механизмы возникнове-

ния дополнительного давления могут быть разные и потому дискуссии, но сама идея о независимости T и P при метаморфизме широко признана. После работ Ф.Бекке, Баклунда, В.С.Соболева и других исследователей можно считать установленным, что на одной и той же глубине давление существенно колеблется. Обычно этот тип метаморфизма приурочен к зонам глубинных разломов. Очень высокие давления, до 15–17 кбар, в земной коре за счет литостатической нагрузки возникать не могут, что видно из следующего приближенного расчета. Если принять средний удельный вес пород в земной коре за $2,6 \text{ г/см}^3$, то столб пород мощностью в 1 км создаст давление в 260 атм, тогда на глубине 40 км (граница Мохо) давление достигнет лишь около 10 кбар.

Ш. М е т а м о р ф и з м м а н т и и. Метаморфические (и магматические) породы мантии непосредственно не наблюдаются и не картируются и могут быть изучены лишь в форме глубинных ксенолитов (в кимберлитах и базальтоидах) и на основании косвенных геофизических и геохимических данных. Тем не менее, роль процессов мантийного метаморфизма исключительно велика, поскольку они определяют большинство геологических процессов в коре, и мы их выделяем в отдельный тип. Твердофазовые (собственно метаморфические) превращения и процессы плавления в мантии различаются еще труднее, чем в глубинных слоях коры, поэтому можно говорить об обобщенном мантийном метаморфизме, включая все фазовые превращения. Давления в мантии всегда высокие, но, в отличие от типа П.3, это давление, как правило, соответствует весу вышележащих пород, т.е. является литостатическим. Температура в целом выше, чем в типе П.3, и медленно нарастает с глубиной. В подтипе Шб температура повышена за счет близости магматических очагов и (или) конвекции в мантии. Некоторые породы в верхней части мантии и возникшие при локальном метаморфизме высоких давлений в коре (например, эклогиты) могут быть сходными. Особую проблему в мантии составляет наличие флюида – метаморфизм здесь может идти в "сухом" состоянии или при наличии реннми в нем летучими.

Вышеназванные типы метаморфизма являются в значительной мере гипотетическими, поскольку не представляют единой классификации на основе четких признаков и моделей. Ряд терминов – просто дань традиций (термодинамометаморфизм, ультраметаморфизм). Мы еще вернемся к вопросу о типах контактового регионального метаморфизма во 2 книге.

Т-Р условия разных типов метаморфизма

Обобщим все сказанное выше на рис.4. За верхнюю температурную границу метаморфизма принимается линия начала плавления базальта

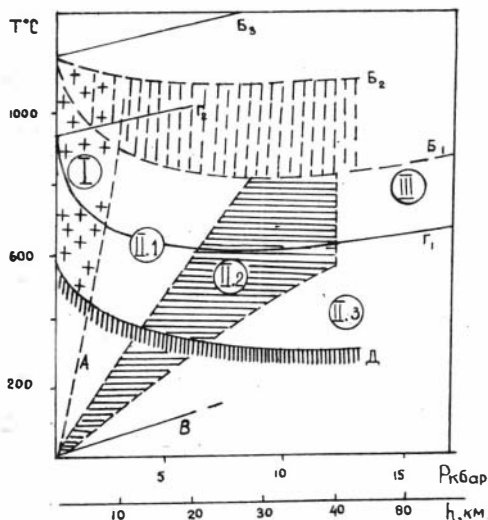


Рис.4. Схема РТ-условий разных типов метаморфизма. Линии А, В – предельные значения геотермического градиента при региональном метаморфизме; заштрихованное поле П.2 отвечает преобладающим значениям геотермического градиента. Б₁–Б₃ – линии плавления базальта при $R_{H_2O} = R_{общ.}(Б_1)$; при $R_{H_2O} = 0,2 R_{общ.}(Б_2)$; при $R_{H_2O} = 0(Б_3)$. Заштрихованное поле между линиями Б₁ и Б₂ соответствует области высокотемпературного метаморфизма (двупроксеновая фация метаморфизма). Г₁–Г₂ – линии начала плавления гранита: Г₁ – при $R_{H_2O} = R_{общ.}$; Г₂ – при $R_{H_2O} = 0$; Д – низкотемпературный кинетический предел метаморфизма. Типы метаморфизма I, II.1, II.2, II.3 и III см. в табл.1.

(габбро). Температура начала плавления гранитов, судя по природным данным, заметно ниже линии плавления базальтов. В интервале между этими линиями осуществляется ультраметаморфизм, когда выплавляются гранитоиды, но главная масса пород остается при этом твердыми – кварциты, карбонатные, основные, ультраосновные, смешанного состава породы могут расплавиться лишь вблизи или выше базальтовой кривой. Нижняя температурная граница метаморфизма проходит при температуре 300–350°С. Это некоторый интервал, ниже которого метаморфизм не идет. При низких температурах метаморфические преобразования могут захватывать глинисто-карбонатный цемент, вулканическое стекло, но в целом порода остается осадочной. Эта нижняя

граница является, таким образом, кинетической. Наклон этой линии отрицательный, так как скорость реакций увеличивается с ростом и температуры, и давления.

Давление вправо "с запасом" ограничено линией равновесия кварц-коэсит, поскольку коэсит в земной коре, исключая метеоритные кратеры, не встречается. Фактически же граница между метаморфизмом в коре и в мантии проходит в интервале 12-17 кбар.

Контактный метаморфизм (область I) осуществляется всегда на малых глубинах (давление до 3-4 кбар), на больших глубинах он становится неотчетливым, и там могут зарождаться сами магмы. Поскольку существуют все переходы от контактового к региональному метаморфизму, раздаются голоса против выделения контактового метаморфизма. В нашем понимании контактный метаморфизм всегда связан с видимым контактом, с интрузией. Около таких контактов крутые PT -градиенты, им соответствует на рис.4 почти вертикальная стрелка, так как давление в контактовом ореоле практически постоянно, изменяется только температура.

При региональном метаморфизме (область II) стрелки, характеризующие изменения T и P в пространстве, более пологие (как правило, T и P растут одновременно), поэтому в области 3-5 кбар и T 700⁰C остается пустой угол, где образование метаморфических пород происходит исключительно редко (см. ниже рис. 58).

В поле регионального метаморфизма область метаморфизма погружения (II.2) тяготеет к линии среднего геотермического градиента; термодинамометаморфизм (II.1) связан с дополнительными тепловыми потоками, поэтому стрелки PT -градиента более крутые; в поле метаморфизма высоких давлений (II.3) превышение давлений относительно давления нагрузки достигает 10 кбар, температура меняется мало - стрелки, характеризующие изменения T и P в пространстве, выполаживаются.

Соотношение метаморфизма и метасоматоза

Собственно метаморфизм - процесс изохимический, сопровождающийся привнесом и выносом только воды и углекислоты.

Метасоматоз - метаморфизм с привнесом-выносом в растворах других компонентов с изменением валового химического состава породы.

Эти разграничения не очень резкие. Д.С.Коржинский (1940, 1955) и А.А.Маракушев (1965, 1971) считают, что нет принципиальной разницы между метаморфизмом и метасоматозом, различие только в интенсивности процессов: метаморфизм - это региональный метасоматоз, сопровождающийся привнесом и выносом щелочей. Это, вероятно, крайняя точка зрения.

Другая точка зрения состоит в том, что заметного регионального

метасоматоза не существует. При региональном метасоматозе, казалось бы, вся толща пород должна менять свой состав, однако многие метаморфические породы (например, эклогиты, амфиболиты) соответствуют по химическому составу исходным породам (базальтам, габбро). Должны были бы исчезнуть такие геологические признаки, как тонкая слоистость и пр., так как при региональном метасоматозе все составы стремились бы выравняться. Наконец, с теоретической точки зрения трудно представить сплошной поток флюидов, который бы изменял всю толщу, всю массу геосинклинали. Для существенного изменения состава толщ потребовался бы расход воды, превышающий объем толщ. Несомненно, незначительный привнос жидких компонентов может иметь место при региональном метаморфизме, точно так же, как всегда существует локальный метасоматоз (например, образование щелочных метасоматитов, скарнов, вторичных кварцитов, грейзенов, пропилитов), который широко распространен в разных фациях. В этом смысле метаморфизм всегда сопровождается метасоматозом.

Но нельзя забывать о масштабах и причинах явле

Например, реакция $Му + Кв = Кш + Сил$ в целом изохимическая, но микроперемещения здесь обязательны, так как структура, форма, размер зерен $Му$ и $Кв$ не соответствуют таковым $Кш$ и $Сил$. Возможны также микроперемещения на большие расстояния, от см до первых метров – метаморфическая дифференциация; это реакционные каемки на стыке пластов разного состава, рост порфиробластов, сегрегация. Но в этом случае причины перемещения компонентов внутренние, связанные с особенностями самой толщ – наличие в ней градиентов химических потенциалов и (или) градиентов давлений.

Значение метаморфизма

Метаморфизм в широком смысле – главный процесс на Земле. Всякое фазовое превращение в земной коре и мантии есть метаморфизм. Если сюда включить еще и плавление (это тоже фазовое превращение), то метаморфизм всеобъемлющ.

Если исключить внешние космические факторы, то все геологические движения – следствия фазовых превращений в земной коре и мантии. Их объемный эффект может вызвать непосредственная трансформация фазовых превращений в геологические процессы не всегда ясна.

В формировании земной коры и ее современных структур метаморфизм и анатексис играли одну из главных ролей. Кора была создана уже в

архее, следовательно, там метаморфизм имел очень большой размах. В более поздние эпохи метаморфизм становится все более локальным и в общем более низкотемпературным (хотя есть и исключения). Является ли это следствием остывания Земли или того, что молодые образования мы видим лишь в верхнем срезе, неясно. А.Мияширо, Б.Я.Хорева и др. особенно настойчиво проводят идею изменения характера метаморфизма от эпохи к эпохе. Наиболее достоверно, по нашему мнению, выделяется лишь архейский (раннеархейский?) этап, когда сформировался "гранулитно-базитовый" слой (двупироксеновая фация, см. ниже) на континентах.

В практике геологических работ метаморфические породы имеют большое значение. Картирование таких пород обладает определенными особенностями. Многие из метаморфических пород являются поисковыми критериями. Так, колчеданное и медно-колчеданное оруденение нередко сопутствует зеленокаменным изменениям (Урал), золото связано с филлитами или метаконгломератами фации зеленых сланцев (Африка, Байкало-Патомское нагорье), промышленный мусковит находится в пегматитах, связанных с определенным типом метаморфизма и т.д. Контактный метаморфизм и метасоматоз важны для понимания рудных процессов, связанных с интрузивами.

С точки зрения практики наиболее перспективным направлением в метаморфизме является учение о метаморфических формациях (см. том II).

В теоретическом плане наиболее важными для учения о метаморфизме являются следующие две группы задач. Прямые задачи - зная T и P , предсказать, какие минеральные ассоциации могут быть в породе данного состава и каковы ее свойства. Обратные задачи - зная минеральный состав и свойства минералов, определить физико-химические условия их образования. Развитие теоретической минералогии, эксперименты и модели помогают решать эти задачи.

Г л а в а П

ТЕРМОДИНАМИКА МЕТАМОРФИЗМА

В основе учения о метаморфизме лежит допущение о том, что все метаморфические породы достигли термодинамического равновесия. Это позволяет использовать мощный аппарат равновесной термодинамики, физико-химии и экспериментальные данные.

Принятие равновесия — очевидное упрощение проблемы. Наблюдения показывают, что метаморфические породы лишь стремятся к равновесию. Но в тех пределах, пока постулат о равновесии не опровергается, это упрощение оправдано, так как обеспечивает, как показывает опыт, простые и эффективные решения. Без постулата о равновесии задачи о метаморфизме тоже можно решать; в частности, принцип фаций (см. ниже) может быть сформулирован, но значительно более сложным путем: пришлось бы вводить многочисленные и трудноучитываемые кинетические факторы, так что "обратные задачи" были бы практически неразрешимыми.

Основные понятия термодинамики

Прежде, чем говорить о термодинамических законах, контролирующих процесс метаморфизма, коротко напомним основные понятия термодинамики.

С и с т е м а — это часть материального мира, произвольно ограниченный пространственно и по характеру взаимодействия с внешним миром.

И з о л и р о в а н н а я система лишена какого-то бы ни было обмена с внешней средой.

З а к р ы т а я система обменивается с внешним миром теплом и механической энергией, но не веществом.

О т к р ы т а я система обменивается и веществом, и энергией.

Ф а з а — однородная часть системы, имеющая границы раздела

и отличающаяся по своим свойствам.*) Это минералы различного состава, расплав, раствор, газ.

Компонент - любая материальная частица, входящая в систему.

В термодинамике рассматриваются независимые компоненты, "такие химические составные части системы, количества которых могут рассматриваться как независимые друг от друга переменные" (Д.С. Коржинский, 1957). Число независимых компонентов равно общему числу компонентов (частиц) минус число уравнений, связывающих их между собой (уравнения диссоциации). Мы можем, в частности, исключить ионы (в классических задачах без электрохимии), поскольку каждому иону соответствует свое уравнение диссоциации. В дальнейшем мы будем рассматривать только независимые компоненты и называть их просто "компоненты". В большинстве случаев это окислы SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , MgO , CaO и т.д. (см. ниже правило фаз).

Параметры системы - величины, при помощи которых описывается состояние системы.

Экстенсивные параметры прямо пропорциональны размерам системы или фазы. Это масса, объем, энтропия, энтальпия (теплосодержание) системы или фазы.

Интенсивные параметры не зависят от размеров системы и показывают интенсивность и направление изменения. Сюда относятся температура, давление, концентрация и другие величины (отнесенные к единице массы или объема). Факторы равновесия - это независимые интенсивные параметры, т.е. внешние параметры, задаваемые условиями вне системы и не зависящие от процессов внутри системы.

Температура (T) показывает интенсивность тепловой энергии и направление ее передачи: тепло идет от участков с более высокой температурой к участкам с более низкой температурой; чем больше градиент температуры, тем быстрее передается тепло.

Давление (P) характеризует интенсивность и направленность передачи механической энергии. Для нас более важно то обстоятельство, что давление и температура определяют состояние вещества - наличие, количество и свойства каждой фазы.

*) Точнее, надо говорить об однородных фазовых обособлениях. Фазы - все идентичные или родственные (не реагирующие друг с другом) фазовые обособления.

Химический потенциал i -го компонента μ_i — это свободная энергия, приходящаяся на один моль данного компонента, приблизительно соответствует парциальному давлению или концентрации компонентов (см. ниже); диффузионное перемещение компонента определяется величинами химических потенциалов и происходит от большего потенциала к меньшему.

Удельная теплоемкость, удельный объем или плотность — также примеры интенсивных параметров. Существует парное соответствие между интенсивными и экстенсивными параметрами: $P - V$, $T - S$, $\mu_i - n_i$ и т.д.

Равновесие в метаморфических системах

В классическом смысле равновесное состояние системы означает равенство всех интенсивных параметров во всех фазах (здесь фазы 1, 2, ..., Φ ; компоненты 1, 2, ..., i , ..., k).

$$\begin{aligned} T_1 &= T_2 \dots\dots\dots = T_\Phi \\ P_1 &= P_2 \dots\dots\dots = P_\Phi \\ \mu_1^i &= \mu_2^i \dots\dots\dots = \mu_\Phi^i \\ \mu_1^k &= \mu_2^k \dots\dots\dots = \mu_\Phi^k \end{aligned} \quad (I)$$

При таких условиях все выравнено, ничто не может изменяться. Это условие термодинамической "смерти" системы. Это абстракция, в природе такое равновесие не достигается, так как всегда существуют градиенты: температуры, давления, химических потенциалов.

Равновесные (или "квазистатические") процессы теоретически обратимы, т.е. бесконечно медленно идут в обе стороны при бесконечно малых изменениях факторов равновесия. В природе же процессы необратимы. Но при метаморфизме процессы идут настолько медленно, что приближаются к обратимым процессам, и здесь возможны приближенные состояния равновесия. Они могут быть определены разными путями.

Приближенное равновесие

Первое приближение к равновесию — это, например, химические реакции в изобарно-изотермических системах: температура и давление во всех фазах выравнены, а химические потенциалы не равны.

Второе приближение — понятие мозаичного равновесия Д.С. Коржинского. Температура, давление, химические потенциалы выравнены в каждом малом участке, а в целом система не равновесна, т.е. участ-

ки будут взаимодействовать между собой. Здесь важно, чтобы изменение внешних условий и взаимодействие между элементарными участками были настолько медленными, чтобы в каждый момент времени успевало установиться равновесие в каждом участке. Другими словами, скорость реакций между фазами предполагается на несколько порядков больше, чем скорость изменения внешних параметров. В этом определении есть одно неудобство.

При метаморфизме T и P действительно меняются очень медленно, но скорости процессов зависят не от размеров участка, а от градиента параметров $\frac{\partial P}{\partial X}$ или $\frac{\partial T}{\partial X}$ – дифференциала по расстоянию. Это затрудняет использование мозаичного равновесия в вышеприведенном смысле для высокоградиентных систем.

Третье принятие приближенного равновесия – локальное равновесие, по В.В.Хлестову. Система локально равновесна, если в любом участке её отсутствуют метастабильные состояния. При наличии градиентов T , P и μ каждая ассоциация в этом случае может присутствовать только в тех частях системы, где T, P и μ отвечают области её устойчивости. Например, рассмотрим однокомпонентную систему с минералами A и B (рис.5).

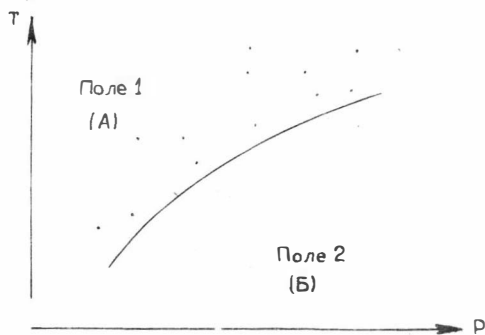


Рис.5

На рис.5 T и P могут как угодно меняться, но если в каждой точке поля I образуется только минерал A и нет минерала B , а в поле 2 – минерал B при отсутствии A , то система считается локально-равновесной. Это новая постановка вопроса, но из этого определения равновесия можно вывести правило фаз и другие важнейшие закономерности.

Важнейший для метаморфизма термодинамический аппарат – система термодинамических потенциалов и правило фаз – справедливы для всех случаев приближенного равновесия.

Термодинамические потенциалы

Метаморфические процессы удобнее всего описывать с помощью термодинамических функций, так как они характеризуют изменение всей

системы в целом.

Термодинамические потенциалы или характеристические функции – это алгебраическая сумма различных энергий $\Pi = \sum_{i=1}^n (Q_i)$, выражаемых таким образом, чтобы

$$d\Pi = f(Q_i) < 0.$$

$d\Pi = 0$ означает состояние равновесия, при $d\Pi < 0$ равновесие отсутствует; потенциал стремится к минимуму, когда и достигается равновесие. Другими словами, термодинамические потенциалы характеризуют интенсивность изменения энергии и направление ее перемещения.

Всегда можно подобрать такой термодинамический потенциал, изменение которого зависит от определенных параметров.

Примером характеристической функции является внутренняя энергия $E = Q - PV$; ее изменение представляет разность приращений тепловой и механической энергии

$$dE = dQ - PdV, \quad (1)$$

где dQ – потеря тепла, а PdV – работа над внешней средой и представляют экспериментально измеряемые величины. Это выражение представляет I начало термодинамики, одну из форм закона сохранения энергии.

Введем другой экстенсивный параметр S – энтропию. Энтропия – функция, характеризующая степень упорядоченности, "порядок беспорядка" в системе. Чем больше энтропия, тем больше "хаоса" в системе. "Энергия разупорядочивания" характеризуется величиной TS . По определению, ее изменение $TdS \geq dQ$ (второе начало термодинамики). Тогда

$$dE = TdS - PdV \leq 0, \quad (2)$$

т.е. изменение внутренней энергии зависит от изменения объема и энтропии. Для равновесных состояний $dE = 0$, для неравновесных – $dE < 0$. Уравнение (2) представляет обобщение I и II начал термодинамики, из которого можно вывести еще ряд характеристических функций. Например, $E + PV = H$ – энтальпия, тоже характеристическая функция. Энтальпия измеряется непосредственно как "теплосодержание" при постоянном давлении ($dH_p = dQ_p$) или вычисляется по закону Гесса (см. Приложение I).

Наиболее важная для нас характеристическая функция Z° – свободная энергия Гиббса, поскольку ее изменение зависит от T и P .

$$Z^\circ = H - TS = E + PV - TS, \quad \text{где}$$

PV - работа над системой, или $Z^0 + TS = E + PV$. Последняя запись показывает, что сумма свободной энергии и "энтропии разупорядочивания" равна сумме внутренней (E) и внешней (PV) энергий. Выражение дифференциала может быть преобразовано следующим образом:

$$dZ^0 = dE + PdV + VdP - TdS - SdT = TdS - PdV + PdV - TdS - SdT + VdP = -SdT + VdP$$

$$dZ^0 = VdP - SdT \leq 0. \quad (3)$$

Это выражение справедливо для закрытых систем. В случае открытых систем свободная энергия носит название потенциала Д.С.Коржинского

$$Z = E + PV - TS + \sum_{i=1}^K \mu_i n_i,$$

где i, K - компоненты, μ_i - химический потенциал, n_i - число молей i -го компонента.

В классических формулировках (до Д.С.Коржинского) считалось, что

$$dZ = -SdT + VdP + \sum_{i=1}^K \mu_i dn_i. \quad (4)$$

При $T = \text{const}$ и $P = \text{const}$ в равновесном состоянии $\sum \mu_i dn_i = 0$. Другими словами, предполагалось, что в открытых системах лишь число молей может меняться независимо, а химический потенциал изменить независимо нельзя, т.е. $d\mu_i = 0$.

Открытые системы (по Д.С.Коржинскому)

Д.С.Коржинский предполагал, что химический потенциал можно изменять независимо, т.е. задавать внешними условиями среды. Соответственно этому все компоненты системы Д.С.Коржинский делит на 2 группы.

Для одних компонентов в системе независимо может меняться количество молей, а их потенциал μ_i меняется в зависимости от изменения T , P и других $\mu_j \neq i$; при их постоянстве $d\mu_i = 0$. Это и н е р т н ы е компоненты. Для других независимо меняется химический потенциал (в том числе при постоянном количестве молей) - это в п о л н е п о д в и ж н ы е компоненты.

При инертном поведении всех компонентов мы получаем вышеприведенное уравнение:

$$dZ = -SdT + VdP + \sum_{i=1}^K \mu_i dn_i. \quad (4)$$

Для случая вполне подвижных компонентов (наряду с инертными)*)

*) Все компоненты быть вполне подвижными, как правило, не могут.

$$dZ^0 = -SdT + VdP + \sum_{i=1}^{f-1} \mu_i dn_i + \sum_{j=f}^K n_j d\mu_j. \quad (5)$$

Здесь K - число всех компонентов; $i = 1, 2, \dots, f-1$ - компоненты инертные; $j = f, f+1, \dots, K$ - компоненты вполне подвижные, т.е. те, у которых независимым фактором является химический потенциал. От каждого компонента в уравнение (5) может входить только один независимый параметр - либо μ , либо n , поэтому $i+j=K$. Выражение (5) представляет потенциал Д.С.Коржинского, характеризующий наиболее общий случай гетерогенных равновесий.

Частный случай независимости - постоянство потенциала (все параметры меняются, а он остается постоянным), и именно для этого варианта Д.С.Коржинский предложил свою модель вполне подвижного компонента.

Пусть в большом резервуаре А (рис.6) находится сосуд Б с полупроницаемой для одного компонента j (например, K_2O) перегородкой.

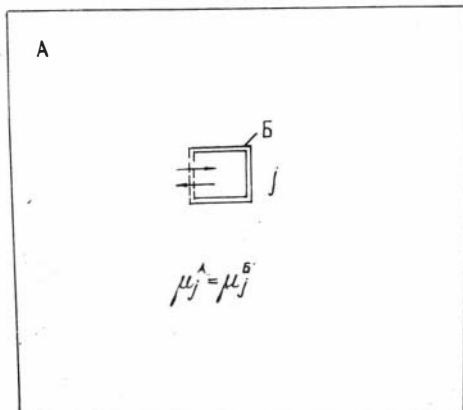


Рис.6

Сосуд А является внешней средой для системы Б. Если изменить μ_j в сосуде А, изменится μ_j и в сосуде Б, пока в обоих резервуарах не установится равенство потенциалов. Из-за большой величины сосуда А взаимодействие с сосудом Б практически не отразится на составе сосуда А. Если Б - метаморфическая порода, то потенциалы всех компонентов, кроме j ($\mu_i \neq j$), будут меняться в зависимости от их первичного содержания, Т и Р. Концентрация же компонента j в Б не зависит ни от его первичного содержания в породе, ни от реакций в Б (так как его количество в Б несоизмеримо мало по сравнению с А). Эта модель показывает, что определение вполне подвижного компонента не совпадает с фактической его подвижностью. Компонент может не перемещаться и быть вполне подвижным (независимым от $\mu_{i \neq j}$), может перемещаться и быть инертным. Во многих случаях, например в гранитах, щелочи,

можно считать вполне подвижными компонентами, так как их химический потенциал не зависит от первоначального содержания щелочей в магме.

Разделение компонентов на инертные и вполне подвижные очень удобно и с формальной, математической, точки зрения верно. С физической стороны такое разграничение компонентов спорно, так как реализовать в природе такой процесс, когда потенциал какого-либо компонента независим, очень трудно (см. В.В.Хлестов, 1972).

Из системы термодинамических потенциалов можно вывести ряд важных следствий - уравнения смещенного равновесия и правило фаз (см. ниже). Кроме того, отметим, что все интенсивные параметры, включая T, P, μ_j , можно представить одинаковым образом на основе уравнений (1-5) через частные дифференциалы как удельные свободные энергии, приходящиеся на единичное количество экстенсивного параметра (при прочих равных условиях).

$$(6) \left\{ \begin{array}{ll} T = \left| \frac{\partial E}{\partial S} \right|_{P, n_i} & - \text{изменение внутренней энергии на единицу энтропии;} \\ P = \left| \frac{\partial E}{\partial V} \right|_{T, n_i} & - \text{изменение внутренней энергии на единицу объема;} \\ \mu_i = \left| \frac{\partial Z}{\partial n} \right|_{T, P_{j \neq i}} & - \text{изменение свободной энергии на 1 моль.} \end{array} \right.$$

Химический потенциал компонента μ_i (или μ_j)*) связан простыми зависимостями с парциальным давлением P_i (в газах) или его концентрацией C_i (в растворах).

Для идеальных газов и растворов

$$\begin{aligned} \mu_i &= \mu_i^\circ + RT \ln P_i, & (\text{газ}) \\ \mu_i &= \mu_i^\circ + RT \ln C_i, & (\text{раствор}) \end{aligned} \quad (7)$$

Для реальных газов и растворов

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln f a_i = \mu_i^\circ + RT \ln \gamma_i P_i, \quad (8)$$

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln a_i = \mu_i^\circ + RT \ln \gamma_i C_i. \quad (9)$$

Активность $a_i = \gamma_i C_i$, где γ_i - коэффициент активности. В идеальных растворах, к которым приближаются сильно разбавленные растворы элек-

* Эти зависимости справедливы и для инертных, и для вполне подвижных компонентов.

тролитов, $\gamma_i = 1$, $\alpha_i = c_i$. В остальных случаях $\gamma_i > 1$, отражая наличие "энергии смешения".

Аналогичным образом описывается поведение компонентов в твердых растворах, но выяснение величины γ_i здесь более сложная задача.

Все вышеприведенные зависимости можно записать не только для всей системы, но и для отдельных фаз. В равновесной реакции приходится учитывать суммарные эффекты, т.е. $\Delta V = V_{\text{прод.}} - V_{\text{исх.}}$, $\Delta E = E_{\text{прод.}} - E_{\text{исх.}}$ и т.д. (см. стр. 29).

Уравнения смещенных равновесий

В общем случае, согласно Д.С.Коржинскому, имеем следующие соотношения. Пусть система, сложенная инертными компонентами $i = 1, 2, \dots, f$ и вполне подвижными $j = (f+1), \dots, K$, претерпевает превращение из состояния I в состояние II, причем содержания инертных компонентов останутся постоянными, а T, P и потенциалы вполне подвижных компонентов задаются внешними условиями. Реакция превращения будет обратимой, если потенциал в обоих состояниях будет равен: $Z' = Z''$ (рис.7). Пусть теперь внешние условия претерпели изменения. Чтобы равновесие сохранилось, необходимо, чтобы $dZ' = dZ''$

$$dZ' = -S'dT + V'dP + \mu_1 dn_1 + \dots + \mu_f dn_f + n'_{f+1} d\mu_{f+1} + \dots + n'_K d\mu_K,$$

$$dZ'' = -S''dT + V''dP + \mu''_1 dn_1 + \dots + \mu''_f dn_f + n''_{f+1} d\mu_{f+1} + \dots + n''_K d\mu_K.$$

Приравняв оба уравнения, обозначая $\Delta S = S'' - S'$, $\Delta V = V'' - V'$, $\Delta n_j = n''_j - n'_j$ и учитывая, что $\mu''_i - \mu'_i = 0$ (для инертных компонентов в равновесии потенциалы равны), получим

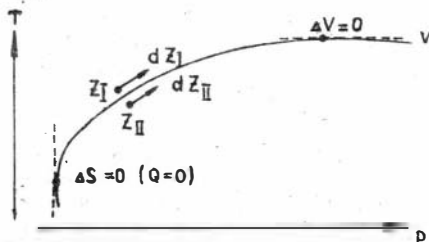


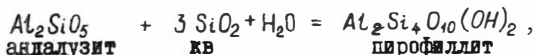
Рис.7. Схема изменения термодинамического потенциала (см. в тексте).

$$-\Delta SdT + \Delta VdP + \sum \Delta n_j d\mu_j = 0. \quad (I0)$$

В частном случае закрытой системы, когда $d\mu_j = 0$, получим

$$-\Delta SdT + \Delta VdP = 0. \quad (II)$$

Это уравнение Клаузиуса-Клапейрона определяет наклон линии реакции в координатах T и P. Например, для реакции



$$\Delta V = V_{\text{анд}} + 3V_{\text{кв}} + V_{\text{H}_2\text{O}} - V_{\text{прф}}, \quad \Delta S = S_{\text{анд}} + 3S_{\text{кв}} + S_{\text{H}_2\text{O}} - S_{\text{прф}}.$$

Молярные объемы важнейших минералов приведены в приложении I. Их легко рассчитать, зная молекулярный вес минерала и измерив плотность. Труднее всего измеряется энтропия (через тепловые эффекты $dQ = TdS$, см. выше), до сих пор многие энтропии не определены или определены неточно.

Если в уравнении (П) $\Delta V = 0$, линия реакции горизонтальна (параллельна оси P). Если $\Delta S = 0$, тогда линия вертикальна (рис. 7).

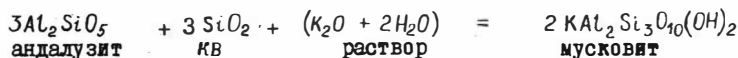
В другом частном случае, при $T = \text{const}$ и $P = \text{const}$ (т.е. $dT = 0$ и $dP = 0$), получим

$$\sum \Delta n_j d\mu_j = 0. \quad (12)$$

Для двух вполне подвижных компонентов имеем

$$\Delta n_1 d\mu_1 + \Delta n_2 d\mu_2 = 0; \quad \frac{d\mu_1}{d\mu_2} = -\frac{\Delta n_2}{\Delta n_1}. \quad (13)$$

Это уравнение определяет наклон реакций в координатах потенциалов вполне подвижных компонентов $\mu_1 - \mu_2$ при $dT = 0$ и $dP = 0$. Например, в реакции



$$1 \cdot d\mu_{\text{K}_2\text{O}} + 2 \cdot d\mu_{\text{H}_2\text{O}} = 0; \quad d\mu_{\text{K}_2\text{O}} : d\mu_{\text{H}_2\text{O}} = -2.$$

Вместо уравнений (12, 13) можно получить более обычное выражение, носящее название закона действующих масс. Для этого надо заменить химические потенциалы вполне подвижных компонентов их активностями по формуле (8) и подставить в формулу (12). После преобразований получим произведение активности в степени Δn , т.е.

$$a_{f+1}^{\Delta n_{f+1}} \cdot a_{f+2}^{\Delta n_{f+2}} \cdot \dots \cdot a_K^{\Delta n_K} = 0. \quad (14)$$

Для двух компонентов $a_1^{\Delta n_1} \cdot a_2^{\Delta n_2} = 0$.

Для разбавленных растворов, близких к идеальным, когда $\gamma_j = 1$, получим

$$c_{f+1}^{\Delta n_{f+1}} \cdot c_{f+2}^{\Delta n_{f+2}} \cdot \dots \cdot c_K^{\Delta n_K} = 0. \quad (15)$$

Для вышеприведенной реакции Анд + Кв $\rightarrow$ Му уравнение (14) дает

$$a_{\text{K}_2\text{O}} \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}^2 = \text{const} = K,$$

где K — константа равновесия этой реакции.

Правило Ле-Шателье

Это эмпирическое правило (или принцип Ле-Шателье) определяет общее условие смещения равновесия при изменении внешних условий и представляет обобщение вышеприведенных уравнений "смещенного" равновесия. При изменении состояния равновесия система стремится реагировать таким образом, чтобы "уменьшить" влияние того фактора, который вызвал это изменение. Например, при возрастании давления будут происходить реакции с уменьшением объема ΔV (как бы противодействуя возрастанию давления), а при возрастании температуры будут происходить реакции с поглощением тепла или ростом энтропии ($\Delta Q = T\Delta S$). Соотношение ΔV и ΔS определяет знак реакции (наклон ее линии на РТ-диаграмме, см. уравнение II). Если в системе повысить концентрацию или потенциал какого-нибудь компонента, то возникает реакция, идущая с поглощением массы (Δn) данного компонента, что отражается в уравнении (I3). Аналогичным способом можно сформулировать и другие частные случаи.

Правило фаз

На основе термодинамических потенциалов выводится теорема Дюгема, следствием которой является правило фаз:

$$F = K + 2 - ph. \quad (I6)$$

K - число компонентов, ph - число фаз, F - число степеней свободы, т.е. число независимых интенсивных факторов равновесия.

Правило фаз используется для простых систем, в которых рассматриваются тепловая, механическая и химическая (для каждого из K - компонентов) энергии, от каждой из которых входит по одному интенсивному фактору ($T, P, \mu_1, \mu_2, \dots, \mu_K$), т.е. для таких систем $K+2$ - общее число интенсивных параметров. При величине зерен меньше $0,001 \text{ м}$ большое значение приобретает поверхностная энергия, с учетом которой

$$F = K + 3 - ph.$$

Второе условие применения правила фаз - общее условие равновесия (I), т.е. выравнивания интенсивных параметров (одна общая T , одно общее P и т.д.). При неполном равновесии, например, давлений может быть несколько - на жидкую фазу одно, а на твердые фазы - другое. В таких случаях можно вывести специальные формы правила фаз.

Третье условие - **н е з а в и с и м о с т ь** компонентов системы, т.е. их число, как мы упоминали, равно общему числу компонентов минус число уравнений, связывающих эти компоненты:

$$K = K' - r$$

(K' - общее число материальных частиц).

Компонентами могут быть ядра, электроны, комплексные ионы, окислы и т.д. Каждой "мелкой" частице соответствует свое уравнение диссоциации, поэтому в простых метаморфических системах они исключаются и остаются окислы, но это почти все элементы таблицы Менделеева, а минералов в породе обычно меньше 10. Поэтому рассматривают лишь главные компоненты (окислы), а именно: SiO_2 , Al_2O_3 , MgO , $FeO(\pm Fe_2O_3)$, CaO , Na_2O , K_2O , H_2O , CO_2 . "Остальные окислы, присутствующие обычно в небольшом количестве (менее 1%), являются либо рассеянными, либо акцессорными компонентами. Первые полностью входят в состав главных породообразующих минералов в виде изоморфной примеси, заметно не отражаясь даже на характере минералов. Наиболее типичными рассеянными компонентами являются NiO , BaO , Rb_2O и ряд других окислов. К акцессорным компонентам относятся такие, которые не только не рассеиваются в решетке главных минералов, но уже при незначительном содержании в породе становятся насыщающими компонентами и приводят к выделению новых акцессорных минералов, почти не влияя на кристаллизацию всей системы. К числу таких акцессорных окислов относятся ZrO_2 , P_2O_5 , в значительной степени TiO_2 , Fe_2O_3 , Cr_2O_3 , редкие земли и др." (Соболев, 1949, стр.256).

Общим приемом (при практическом использовании правила фаз), согласно Д.С.Коржинскому, является следующее:

а) исключают акцессорные компоненты и соответствующие им минералы (например, ZrO_2 и циркон, P_2O_5 и апатит, TiO_2 и рутил и т.д.), так как согласно правилу фаз это не приводит к изменению вариантности системы. Ввиду низких содержаний остальные компоненты, входящие в состав акцессорных минералов (SiO_2 , CaO и т.д.), практически можно не учитывать;

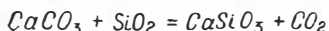
б) исключают избыточные минералы и соответствующие им компоненты (например, рассматривая только кварцсодержащие ассоциации, следует исключить кварц и SiO_2). В отличие от предыдущего случая, избыточные минералы сложного состава надо вычитать из состава других минералов (например, рассматривая мусковитсодержащие ассоциации, исключить мусковит и K_2O , вычитая состав мусковита из других калиевых минералов);

в) исключают изоморфные рассеянные компоненты, содержание которых ниже предельного и не вызывает появления новой фазы. Однако здесь критерии, как правило, заранее неясны, и необходимо исследование статистики природных парагенезисов.

Влияние изоморфных примесей на число минералов поясним таким примером.

Пара минералов андалузит-силлиманит (см. ниже рис.36) теоретически может присутствовать только на линии их равновесия. Вероятность попадания на линию (т.е. строгое соответствие T и P) очень мала, тем не менее в природе эта ассоциация широко распространена. Объясняется это тем, что в андалузит входит марганец. Дополнительный компонент превращает линию в поле, где сосуществуют оба минерала, причем, чем больше марганца, тем больше поле расширяется в сторону силлиманита.

Степень влияния изоморфного компонента на число фаз можно оценить статистическим путем, используя понятие о взаимоисключающих ассоциациях. Если парагенезис моновариантный, то по обе стороны линии равновесия находятся взаимоисключающие ассоциации. Например, $Ka + Vo + Kв + CO_2$ – равновесие моновариантное (3 компонента, 4 фазы), в ассоциации левой и правой частей равенства



(без учета примесей) являются взаимоисключающими. Одновременно все фазы могут присутствовать в исключительно редких случаях. Особенно важно здесь то, что взаимоисключающие ассоциации отвечают разным PT -условиям. На этой основе задолго до экспериментальных данных была построена схема фаций.

Если же строго подойти к отбору компонентов и учитывать все изоморфные примеси, то не останется моновариантных равновесий и взаимоисключающих ассоциаций. Прибегают к огрублению – взаимоисключающими считают те ассоциации, которые в большинстве случаев являются взаимоисключающими или, другими словами, поле совместной устойчивости которых очень узкое (что устанавливается либо экспериментально, либо наблюдением в природных парагенезисах). Например, три вышеприведенных минерала в породе одного состава встречаются редко, а порознь – достаточно часто (около 95% случаев). Если зону с данной трехминеральной ассоциацией ($Ka, Kв, Vo$) нельзя выделить в масштабе карты, она также относится к моновариантной, и ее составные части ($Ka+Kв$ и Vo) считаются взаимоисключающими. Все такие случаи надо контролировать правилом фаз и указывать возможные осложнения. Например, многие авторы считали взаимоисключающими ассоциации $Бн + Kв$ и $Хл + Му$, т.е. с повышением температуры предполагалась реакция $Хл + Му \rightarrow Бн+Kв$. Компонентами этой системы являются $SiO_2, Al_2O_3, FeO, MgO, K_2O$

(H_2O исключается, так как этому компоненту соответствует фаза - раствор). При 5 (или даже 4, если объединить FeO и MgO) компонентах и 4 минералах реакция не является моновариантной, и все четыре минерала могут часто встречаться вместе.

Правило фаз Гольдшмидта-Коржинского

При метаморфизме вариантность любой системы не меньше 2, так как T и P меняются независимо, и вероятность попадания на линию очень мала. На этом основании Гольдшмидт вывел минералогическое правило фаз

$$F \geq 2, \quad ph \leq K. \quad (I7)$$

Число минералов в породе меньше или равно числу компонентов. Это правило относится к закрытой системе, в которой химические потенциалы компонентов меняются зависимо от T и P .

В случае открытых систем потенциалы вполне подвижных компонентов меняются независимо, т.е.

$$F = K_i + K_m + 2 - ph,$$

где K_i - число инертных компонентов, K_m - число вполне подвижных компонентов, $F \geq K+2$, т.е. с каждым вполне подвижным компонентом связана одна степень свободы. Отсюда

$$ph \leq K_i. \quad (I8)$$

Это минералогическое правило Д.С.Коржинского: число минералов породы равно или меньше числа инертных компонентов. "В общем случае наибольшее число устойчивых, совместно образующихся в породе минералов равно числу компонентов породы за вычетом вполне подвижных компонентов и компонентов-примесей" (Коржинский, 1936, стр.45).

Появление каждого вполне подвижного компонента уменьшает на один число минералов, находящихся в равновесии, увеличивая число степеней свободы на единицу.

Маломинеральность метасоматических пород - главное доказательство вполне подвижного поведения компонентов. Этим обстоятельством Д.С.Коржинский объяснил относительно малую минеральность изверженных пород (в гранитах 4 минерала - Бн или Por , Pl , Kfs , Qz , а компонентов 6-7): щелочи в расплаве ведут себя вполне подвижно.

В заключение этого раздела напомним еще раз значение постулата о приближенном равновесии. На его основе применяют уравнения термодинамики, в частности систему термодинамических потенциалов:

- выводятся все частные уравнения для расчетов диаграмм;
- используется правило фаз, понятие о фациях и субфациях, по-

строение петрогенетической решетки (см. ниже);

в) на постулате о равновесии основано использование экспериментальных данных.

Значение кинетики в метаморфических процессах

Кинетика – раздел физической химии, изучающий скорости процессов, реакций, т.е. учитывающий фактор времени.

При метаморфизме, как правило, достигается состояние равновесия, поэтому история процесса и его кинетика не имеют значения. Другими словами, кинетические факторы не являются в большинстве случаев факторами метаморфизма.

Однако знание кинетики процесса имеет большое значение в следующих случаях.

1) Кинетика – как условие достижения равновесия, т.е. при каких условиях может быть достигнуто или не достигнуто равновесие.

2) Условия или возможность метастабильного образования минерала (образование минерала вне поля его устойчивости).

3) Возможность и условия сохранения минералов и ассоциаций вне поля их устойчивости.

4) Изучение структурно – текстурных особенностей пород. Этот вопрос целиком относится к кинетике.

5) Оценка времени геологических процессов. Например, многие минералы имеют зональное строение. Зональность определяется диффузией элементов, которая уничтожает зональность, особенно резкую. Зная скорость диффузии в этих условиях, можно определить максимальное время существования минерала при данных условиях.

Некоторые понятия неравновесной термодинамики

В термодинамике неравновесных процессов вводится понятие некомпенсированного тепла

$$dE = TdS - PdV \leq 0.$$

Равенство нулю отвечает равновесным процессам, неравенство – неравновесным. В последнем случае еще что-то отнимается. Это "что-то" называли некомпенсированным теплом

$$dE = TdS - PdV - dQ' = 0. \quad (19)$$

Q' – некомпенсированное тепло. Скорость его изменения определяет устойчивость процесса

$$\frac{dQ'}{dt} = A \cdot v, \quad (20)$$

где t - время, A - сродство реакции, v - скорость реакции, равная

$$v = \frac{de}{dt} = \frac{dn}{dt},$$

т.е. изменение продуктов реакции de , или число прореагировавших молей dn (например воды, перешедшей в лед) в единицу времени.

$$A = \frac{dQ'}{de}$$

- это "движущая сила" реакции, количество некомпенсированного тепла, приходящегося на единицу продуктов реакции (г, моль и т.д.).

Реакция может идти только при условии $A > 0$. $A \cdot v = 0$ - система находится в устойчивом состоянии, реакция не идет:

- 1) если $A = 0$, $v = 0$, имеем истинное равновесие;
- 2) если $A \neq 0$, но $v = 0$, то возникает метастабильная устойчивость, хотя движущая сила реакции - сродство реакции не равно нулю, система остается устойчивой ($A \cdot v = 0$), так как $v = 0$, и реакция не идет.

Например, алмаз в стандартных условиях не превращается в графит, так как $v = 0$. Отсюда устойчивые состояния могут быть метастабильными.

Для иллюстрации этих положений часто приводят такую аналогию. Камень на дне долины иллюстрирует истинное равновесие, камень в ямке на склоне долины - метастабильное равновесие. В последнем случае $v = 0$, но потенциальная энергия камня A не равна нулю. Надо камень раскатать, выкатить его из ямки, и дальше он покатится сам. Применительно к реакциям это означает: чтобы реакция началась, надо преодолеть энергию активации, энергию "начала реакции".

При самопроизвольных процессах система проходит через состояние активации, а не сразу переходит из исходного состояния в конечное (рис.8). $\Delta Z'$ - изменение потенциала самопроизвольной реакции

$$\Delta Z' = \Delta Z_{\text{равн.}} + \Delta Z^+$$

ΔE^+ или E^+ - энергия активации, та энергия, которую надо затратить, чтобы преодолеть энергетический "бугор" при постоянных T и P .

Теория активированного состояния предполагает, что состояние активации для твердых тел соответствует сильно нарушенной решетке, сходной с состоянием сильно сжатого газа.

Неравновесная термодинамика предсказывает не скорость реакции, а только ее направление; скорость реакции определяется законами

Основные положения кинетики

Прежде всего отметим, что скорость реакции находится в степенной зависимости от концентрации реагирующих компонентов:

$$v_h = K \cdot C^h,$$

h - это порядок реакции, который определяется механизмом реакции, т.е. сколько частиц должно одновременно реагировать, чтобы реакция шла. Для большинства метаморфических реакций $h=0$ или 1. Пример реакции нулевого порядка - полиморфные превращения.



Рис.8. Свободная энергия активации при трех различных давлениях для реакции $\alpha \rightarrow \beta$. Иллюстрация изменения скорости реакции выше и ниже равновесного давления.

Следствие - в низкотемпературных условиях реакция может идти лишь в концентрированных растворах. При низкотемпературном метасоматозе (по сравнению с метаморфизмом в разбавленных поровых растворах) скорость реакции возрастает и может быть достаточно большой.

$K = v_0$ - скорость реакции нулевого порядка (удельная скорость реакции).

Из теории активизированного состояния следует, что

$$v_0 = \frac{RT}{h} \exp\left(-\frac{\Delta Z'}{RT}\right), \quad (21)$$

где R и h - константы Больцмана и Планка,

$$\Delta Z = \Delta E^+ + \Delta Z_{\text{равн.}} \quad (\text{см. рис.8}).$$

В то же время известно эмпирическое уравнение Аррениуса

$$v_0 = A_0 \exp\left(-\frac{\Delta E^+}{RT}\right). \quad (22)$$

Из сравнения уравнений (21) и (22) видно, что коэффициент пропорциональности A_0 (называемый также структурным фактором) зависит от T (и в общем случае также от энтропии активации ΔS^+), а $\Delta Z'$ зависит в основном от энергии активации ΔE^+ .

Другими словами, скорость реакции зависит от температуры структурного фактора A_0 и энергии активации, зависящей в свою очередь от ряда факторов. Рассмотрим влияние этих факторов на удельную скорость реакции.

1) Зависимость от T - с ростом температуры ско-

расть реакции возрастает по экспоненте (при $A_0 = \text{const}$ и $E^+ = \text{const}$), т.е. если с ростом T не меняется тип реакции. Одним из важных геологических следствий этого является тот факт, что при низких T скорость большинства метаморфических реакций становится очень маленькой, практически они не идут.

2) З а в и с и м о с т ь о т э н е р г и и а к т и в а - ц и и E^+ ($A_0 = \text{const}, T = \text{const}$).

В большинстве реакций метаморфизма E^+ меняется от 10 до 100 ^{ккал}/_{моль}. 10–15 ккал/моль характеризуют дегидратацию цеолитов, диффузию щелочных катионов в цеолитах. Если принять скорость реакции при 300°C (v_{300}) и энергии активации 40 ккал/моль за 1, то получим следующие соотношения (табл.2). Из первых двух колонок (табл.2) видно, что с изменением E^+ скорость может измениться на многие порядки.

Таблица 2
Зависимость скорости реакции от энергии активации
 E^+ и температуры (по Лейся, 1965)

E^+ ккал/моль	300°	600°	300/ 200°	500/ 600°
15	—	—	16,2	3,1
40	1	$8,7 \cdot 10^3$	$1,7 \cdot 10^3$	19,8
65	—	—	—	$1,7 \cdot 10^3$
100	$1,3 \cdot 10^{-23}$	$9,6 \cdot 10^{-4}$	$1,2 \cdot 10^8$	$1,3 \cdot 10^2$

Из сравнения двух последних граф видно, что при достаточно высокой T возрастание v с увеличением T происходит медленно, а при низких температурах — более резко.

Фактор A_0 может действовать в противоположную сторону, чем E^+ , поэтому суммарный эффект E^+ и A_0 может быть небольшой.

3) З а в и с и м о с т ь о т д а в л е н и я. Учитывая, что при постоянной температуре $\Delta Z_T = -P \Delta V$, получим

$$v_0(T = \text{const}) = K_p \exp\left(-\frac{P \Delta V'}{RT}\right).$$

Увеличение давления в зависимости от знака ΔV может как уменьшать, так и увеличивать скорость реакции, но в большинстве случаев возрастанию давления соответствует увеличение скорости реакции. Скорость многих твердофазных реакций мало зависит от давления, а скорость диффузии в твердых фазах с увеличением давления уменьшается,

так как уменьшается количество дефектов, благоприятствующих диффузии.

4) Скорость реакции зависит не только от концентрации C , но и от ΔC (степени пересыщения) или ΔT (переохлаждение, перегревание).

По определению, на линии равновесия $v=0$; отклонение в сторону от линии можно оценить как ΔT (перегрев или переохлаждение, с которыми связано и пересыщение). ΔT по-разному влияет на разные ступени реакции (см. ниже), энергию активации и структурный фактор A_0 . Всегда существует оптимальная область для реакции по удалению от равновесия – сначала v растёт, достигает максимума, а затем опять падает вплоть до нуля.

Поскольку скорость реакции сильно зависит от температуры, то скорость прямой и обратной реакций неодинакова. Прямая реакция происходит при $T_1 = T_0 + \Delta T$ (в природе и в эксперименте должен быть перегрев на $10-20^\circ$), а обратная – при $T_2 = T_0 - \Delta T$. Отсюда, в зависимости от направленности процесса, температура одной и той же реакции может быть или 320° , или 280° , а скорости при таких температурах могут существенно отличаться.

5) Большинство реакций в природе многоступенчаты, и суммарная скорость реакции определяется скоростью наиболее медленной ее ступени.

Все вышеприведенные рассуждения справедливы и для каждой ступени реакции, и для всей реакции в целом. Но роль этих факторов для каждой ступени различна.

Для метаморфических реакций выделяют 4 ступени:

I) разрушение или растворение старой фазы; скорость здесь зависит в основном от энергии активации (функция прочности решетки);

II) образование зародышей новой фазы; зависит в основном от степени переохлаждения (пересыщения) и от разности поверхностных энергий образующейся и разлагающейся фаз; с влиянием поверхностной энергии связан, в частности, и принцип Рикке – при прочих равных условиях мелкие кристаллы более неустойчивы, чем крупные;

III) линейный рост кристаллов, обусловленный скоростью диффузии;

IV) распространение реакции на весь объем породы, контролируемый транспортными реакциями, диффузией или конвекцией.

Для разных метаморфических реакций лимитирующими могут быть разные ступени. Для реакций типа дегидратации цеолитов с малой энер-

гией активации (~ 15 ккал/моль, см. табл. 2) лимитирующей является внутриканальная диффузия H_2O и катионов. Обычные реакции дегидратации и декарбонизации в зависимости от их сложности лимитируются либо, главным образом, разрушением предыдущей фазы (например, диаспор $\rightarrow$ корунд + H_2O ; кальцит $\rightarrow$ CaO + CO_2), либо также и зарождением новой сложной фазы (например, Му + Кв $\rightarrow$ Кпш + Сил + H_2O ; серпентин $\rightarrow$ тальк + оливин + H_2O). В этих случаях существенно отличаются и энергии активации (30–40 до 65 ккал/моль). Для сложных твердофазных реакций, имеющих $E^+ = 65-100$ ккал/моль, важны все стадии, но при существенной структурной перестройке – особенно стадия разрушения предыдущей фазы. Это способствует метастабильному сохранению таких фаз вне поля их устойчивости (см. ниже).

Для суждения о структуре породы важно соотношение ступеней II, III и IV. Например, при кристаллизации расплава или раствора влияние степени переохлаждения ΔT на структуру породы можно оценить следующим образом. Если ΔT мало, зародышей мало и кристаллы крупные. Если ΔT велико, зародышей много и кристаллы вырастают мелкие и хаотично расположены. Если ΔT слишком велико, зарождение опять очень низкое, вплоть до прекращения кристаллизации и образования стекла. При метаморфизме существует сходная ситуация: если зародышей мало и они растут быстро, возникает крупнозернистая порода. Для роговиков характерны мелкозернистые структуры – здесь всегда возникает много зародышей независимо от того, растут ли они медленно или быстро.

В экспериментах для облегчения реакции добавляют готовые зародыши или воду (так как вероятность образования зародышей в растворе больше).

Роль воды и других катализаторов

Метаморфические реакции без раствора практически не идут. Даже при $T=1000^\circ$ скорость силикатных реакций такова, что фронт продвижения реакций составляет сантиметры в миллионы лет. В присутствии воды скорость возрастает на много порядков. Вода влияет на все стадии, особенно стадии разрушения и зарождения, понижает энергию активации и влияет на A_0 (изменяется механизм реакции). Воду и другие минерализаторы (NaCl и др.) лучше называть катализаторами тогда, когда меняется не только константа реакции $O_c=K$ (что может быть обусловлено одним лишь ускорением транспортных реакций), но и уменьшается энергия активации.

Ниже некоторой температуры, даже в присутствии воды, реакция практически не идет (см. кинетическую границу на рис. 4). Но это

справедливо при низкой концентрации растворов, т.е. при метаморфизме. При метасоматозе растворы более концентрированные и скорости реакций высоких порядков могут резко возрасти.

Наличие деформаций тоже может играть значительную роль и ускорять реакции: деформация повышает свободную энергию каждой фазы, а повышение проницаемости способствует перемещению флюидов, благодаря чему возрастает возможность осуществления реакции.

Геологические следствия

На основе вышеизложенного отметим важнейшие геологические следствия и ответим на те вопросы, которые были сформулированы в начале раздела о кинетике.

1. При метаморфизме, благодаря достаточно высокой температуре, длительности процесса и наличию воды, равновесие, как правило, достигается, реакции идут до конца и кинетика не является фактором метаморфизма. При низкой температуре (ниже $400-300^{\circ}\text{C}$) силикатные реакции идут только в присутствии концентрированных растворов (катализаторов) и обычный метаморфизм не имеет места. Кинетическая граница метаморфизма (см. рис. 4) определяется температурой и давлением. В разрезе коры это будет верхняя граница, но по температуре — нижняя. Граница между метаморфическими и неметаморфизованными породами в природе, как правило, достаточно резкая. Это объясняется тем, что скорости большинства реакций в узком температурном интервале ($\sim 50^{\circ}\text{C}$) резко возрастают благодаря экспоненциальной зависимости.

2. Неравновесные и, в частности, метастабильные минералы и ассоциации образуются в случаях, очень далеких от равновесия, которые возникают при быстром изменении Р-Т условий и/или низких температурах. Такие условия часто имеют место при экспериментах, в магматических процессах (возникновение стекла), при некоторых низкотемпературных процессах (раскристаллизация стекол и гелей, сильно пересыщенных или переохлажденных растворов). Все эти случаи не имеют отношения к обычному метаморфизму. Образование метастабильных минералов и ассоциаций в вышеуказанных случаях регулируется правилом ступеней Оствальда.

П р а в и л о с т у п е н е й О с т в а л ь д а является статистическим выражением законов кинетики (преимущественно законов образования зародышей). Оно говорит о том, что при переходе какой-то фазы из метастабильного состояния в стабильное этот переход мо-

жет произойти не сразу, а через серию промежуточных состояний, более стабильных, чем исходное, но менее стабильных, чем равновесное. Стекло, например, часто проходит ту историю, которую должен был пройти расплав при медленном остывании, и превращается сначала в кристобалит, затем-тридимит и наконец - кварц. Правило ступеней Оствальда не является законом. Все будет зависеть от соотношения скоростей роста стабильной и метастабильной фаз. Часто неустойчивая фаза сразу превращается в стабильную, минуя промежуточные состояния. Более того, для каждой моновариантной линии равновесия можно указать ту примыкающую к ней РТ-область, в которой промежуточные метастабильные фазы образоваться не могут. Эти области могут ограничиваться метастабильными продолжениями стабильных линий. Так, на диаграмме углерода (Bandy, 1962) с учетом метастабильных окончаний линий равновесия расплав-графит и расплав-алмаз, выделяются 4 поля (рис.9).

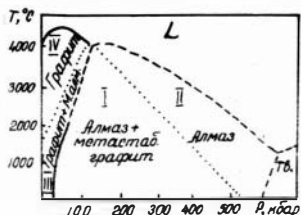


Рис.9. Диаграмма состояния углерода.

I поле - область устойчивости алмаза и метастабильного графита,

II - поле устойчивости алмаза,*)

III - поле устойчивости графита и метастабильного алмаза,

IV - поле устойчивости только графита.

3. Важнейшее значение при метаморфизме имеет наличие или отсутствие воды, что определяет, в частности, раз-

личие прогрессивного и регрессивного метаморфизма. При реакциях прогрессивного метаморфизма, с повышением температуры, идет дегидратация пород, вода выделяется, поэтому протекание реакций ничем не лимитируется, а скорость их (при выделении воды и росте температуры) может только возрастать. Обратные реакции регрессивного метаморфизма идут при понижении температуры и поглощении воды. Свободной воды в порых немного (1-2% объема пород), эта вода быстро расходуется на гидратацию части минералов в литологически наиболее подходящих породах в самом начале регрессивного этапа, после чего реакции прекращаются. При этом поглощается вода из окружающих толщ иного состава, еще не затронутых регрессивными преобразованиями. Вследствие исчезновения

*) Следует подчеркнуть, что кривая графит-алмаз была впервые рассчитана советским физиком О.И.Лейпунским в 1939 году.

воды (или частичной изоляции) эти породы могут совсем избежать "авторегрессивного" метаморфизма. Вот почему метаморфические породы отражают обычно максимальную степень прогрессивного метаморфизма, а интенсивный диафторез может иметь место только при поступлении воды извне. Поэтому он проявлен обычно локально, например вдоль зон разломов, и часто сопровождается метасоматозом.

4. Даже при интенсивном диафторезе часть высокотемпературных минералов сохраняется. В общем случае сохранение высокотемпературных пород и минералов вне поля их устойчивости определяет возможность реставрации условий метаморфизма, в частности использование принципа фаций. Важнейшую роль, как мы отмечали, играет исчезновение (или консервация) воды при регрессивной гидратации. Кроме того, дополнительную роль играет:

- а) снижение скорости реакций при понижении температуры;
- б) различие скорости прямой и обратной реакций, о чем уже говорилось выше. Только благодаря сохранению высокотемпературных минералов мы имеем возможность реставрировать фации метаморфизма, отражающие температуры, близкие к максимальным.

5. Решение задач кинетики, а также динамики тепло- и массопереноса при метаморфизме и сопутствующих процессах позволило уже сейчас получить ряд оценок как всего процесса метаморфизма, так и отдельных событий метаморфических и метасоматических процессов. По оценкам В.А.Шарапова и др. (1971, 1973), длительность "плутонометаморфизма", завершившегося образованием анатектических расплавов в коре, колеблется около 5-15 млн. лет. По прогрессивной зональности в альмандинах из метapelитов (убывание содержания Mn от центра к краю) В.В.Хлестов и др. (1973) оценили максимальное время существования такого граната выше определенной температуры, т.е. в первом приближении длительность метаморфизма зонального типа. При коэффициенте диффузии Mn в гранате 10^{-16} см/сек⁻¹ эта длительность в разных зонах оказалась одна и та же, $I - 5$ млн. лет^x). Длительность контактового мета-

x) Возможно другое объяснение, связанное с тем, что на регрессивной стадии уменьшается эффективная пористость, образуются "пробки" на стыках зерен и вода "консервируется" в оставшихся порах, не участвуя более в реакциях (Хлестов, 1974)

морфизма в зависимости от мощности и характера интрузий, способа теплообмена и нагретости вмещающих пород может колебаться очень сильно, но в типичных случаях вряд ли превышают I млн. лет. Время образования мощных магнезиальных скарнов магматической стадии — десятки — первые сотни лет, а постмагматических известковых скарнов и сопутствующего оруденения — сотни — тысячи лет; время выполнения одной жилы, роста одного порфирообласта и т.д. в типичных случаях не превышает сотни лет.

Однако эти оценки очень предварительные и требуют дальнейших уточнений.

х) В последние годы установлено широкое развитие зональных кристаллов (особенно гранатов, пироксенов, амфиболов) в метаморфических породах. Часть авторов считает это доказательством неполного равновесия при метаморфизме, другие полагают, что эта зональность отражает последовательное изменение условий метаморфизма и дает возможность получать оценки длительности и (или) реставрацию последовательных стадий ("актов") метаморфизма.

Г л а в а III

ПАРАГЕНЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Задачей парагенетического анализа является выяснения физико-химических условий образования минералов и пород – главным образом, температуры, давления и концентрации компонентов в твердых фазах и растворе.

В природе существует некоторое количество индекс-минералов, само присутствие которых определяет параметры процесса минералообразования. Но таких минералов мало, и в наиболее распространенных парагенезисах они отсутствуют. Отсюда и возникает необходимость в анализе парагенезисов минералов, основой которого является правило фаз.

При изучении любой метаморфической системы в общем случае надо охарактеризовать $k+2-ph$ интенсивных параметра. Допустим, что $k+2-ph=3$. Это значит, что три любых параметра, например T , P и концентрацию одного компонента в одной из фаз, можно произвольно менять, не изменяя числа фаз в системе. Такое равновесие называется тривариантным. Если же эти три величины задать (фиксировать), приходим к инвариантному равновесию при $F=0$ и максимальном числе фаз $ph=k+2$. С точки зрения правила фаз для фиксации равновесия достаточно измерить любые три интенсивные параметра. При изучении природных парагенезисов проще исследовать интенсивные параметры в нескольких сосуществующих минералах, например измерить их железистость, чем найти один минерал, характеризующийся переменностью трех интенсивных параметров.

Поэтому при парагенетическом анализе приобретает особое значение многоминеральные ассоциации, состоящие из $k+2$ фаз. Соотношение составов переменных минералов при этом будет отвечать инвариантному равновесию при заданных T и P . При этом каждой паре значе-

ний Т и Р отвечают свои соотношения в составах минералов.

Основы парагенетического анализа метаморфических пород были заложены В.Гольдшмидтом в 1911 году при изучении им роговиков окрестностей г.Осло. Схема его рассуждений следующая.

В соответствии с правилом фаз, $ph = k + 2$, если система невариантна. Но при образовании метаморфических пород, в данном случае роговиков, Т и Р задаются извне. Это температура контакта, давление нагрузки вышележащих пород (давление флюида), т.е. Т и Р независимы, и правило фаз имеет вид: $F = k - ph$, откуда при $F = 0$ $ph = k$. Это минералогическое правило фаз Гольдшмидта (число минералов породы равно числу компонентов), являющееся частным случаем правила фаз Гиббса (см. главу II). Гольдшмидт применил это правило к анализу парагенезисов в роговиках, используя графический метод.

Обычно порода состоит из 3-10 породообразующих компонентов. Гольдшмидт свел систему к трехкомпонентной, отбросив те из них, которые, по его мнению, не отражались на общих закономерностях. Например, SiO_2 он "объединил" с другими окислами,* так как кремнекислота входила в состав всех минералов. Остались следующие компоненты: $(Mg,Fe)O \cdot SiO_2$, $CaO \cdot SiO_2$, $Al_2O_3 \cdot SiO_2$.

В породе, согласно минералогическому правилу фаз, максимальное число минералов равно трем, поэтому треугольник Анд-Во-Гип (рис.10, I) разобьется на малые треугольники, определяющие возможные трехминеральные парагенезисы. Но здесь может быть семь вариантов разбивки (рис.10, I-7). Какой из них отвечает данным условиям метаморфизма? В шлифах роговиков Гольдшмидт, среди прочих, наблюдал парагенезисы Гип+Ан, Ди+Ан, которые и определили триангуляцию треугольника, представленную на рис.10, I. Получили пять трехминеральных равновесий: Корд+Анд+Ан; Корд+Ан+Гип; Гип+Ан+Ди; Грос+Ан+Ди; Грос+Ди+Во и одиннадцать биминеральных парагенезисов, лежащих на сторонах треугольников - Гип+Корд, Корд+Анд и других.

Имея такую диаграмму, можно по ограниченному числу наблюдений предсказывать те парагенезисы, которые еще не наблюдались в данном комплексе, а также запрещенные парагенезисы, которые либо невозможны в природе, либо неустойчивы при данных условиях. Так, на диаграмме (рис.10, I) невозможны ассоциации Корд-Ди, Анд-Гип, Анд-Грос и другие.

* Как мы отмечали выше, строго говоря, SiO_2 можно было отбросить лишь при наличии насыщенной SiO_2 избыточной фазы, например кварца.

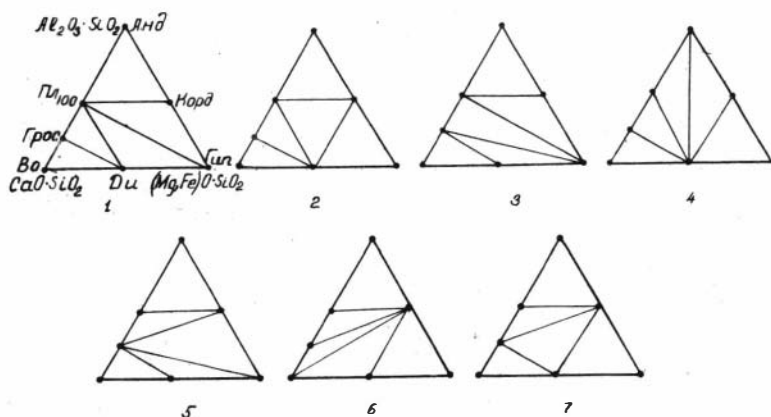


Рис.10. Парагенетическая диаграмма Гольдшмидта для роговиков окрестностей Осло.

Следующий этап в развитии парагенетического анализа связан с именем Д.С.Коржинского. При этом от работы Гольдшмидта (1911) до работ Д.С.Коржинского (30-е годы) это направление развивалось слабо. Главная причина заключалась в том, что исследователи сталкивались с трудностями при выборе компонентов. Оказалось, что у самого Гольдшмидта компоненты выбраны неправильно. Было показано, что неверны и некоторые предсказания Гольдшмидта. Так, запрещенный, по Гольдшмидту, парагенезис волластонита с анортитом встречается в роговиках. Наконец, не все минералы, присутствующие в породах, отражались на этих диаграммах. Появились сомнения в достижении равновесия при метаморфизме (В.Н.Лодочников).

Трудности эти были детально рассмотрены и частично сняты Д.С. Коржинским, который изучил поведение компонентов в процессе минералообразования и дал их классификацию (см. главу II).

Оказалось, что объединение FeO и MgO при анализе роговиков Гольдшмидтом ошибочно, так как соотношение MgO и FeO в различных минералах (например кордиерите и гиперстене, диопсиде) различно. Затем он допустил ошибку, отбросив компонент Na_2O . Выяснилось, чтоgrossуляр легко достигает насыщения в отношении Na_2O , и тогда, наряду с grossуляром и плагиоклазом определенного состава, в породе появится волластонит. Следовательно, такую систему на тре-

угольнике Гольдшмидта рассматривать нельзя. Его диаграмма правильна лишь для роговиков с постоянным соотношением MgO и FeO и очень основным плагиоклазом в присутствии кварца.

За всеми другими подробностями, касающимися классификации и учета компонентов, отсылаем к книге Д.С. Коржинского.

Одним из наиболее распространенных методов парагенетического анализа является графический метод – построение парагенетических треугольников и многолучковых диаграмм по правилам, разработанным впервые Ф.А.Скрейнемакерсом и дополненным Д.С.Коржинским. Ниже мы переходим к рассмотрению этих правил.

Правила Скрейнемакера

Рассмотрим, как изображаются равновесия (рис.II) в системе из k компонентов.

Согласно правилу фаз ($F = k + 2 - ph$) при заданных T и P имеем не-

вариантное равновесие ($F=0$) из $k+2$ фаз, область устойчивости которого на диаграмме интенсивных параметров изображается точкой. Если фазы реагируют между собой, то исчезновение одной из них в этой реакции, например фазы Φ_1 , означает переход к моновариантному равновесию из $k+1$ фаз. Область устойчивости такого равновесия изображается линией (в общем случае кривой). Каждая моновариантная кривая пересекает не-

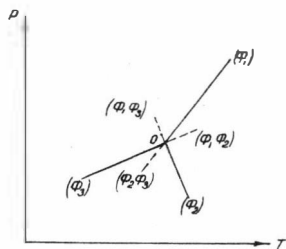


Рис.II. Диаграмма одно-компонентной системы.

стабильный и метастабильный (на диаграмме обозначается пунктиром). Число таких моновариантных кривых (соответственно и число стабильных лучей), исходящих из не-

вариантной точки, отвечает числу фаз, которые могут исчезнуть в реакции из $k+2$ фаз, т.е. равно $k+2$. Исчезновение одного минерала в моновариантной реакции (Φ_1) * означает переход к дивариантному равновесию ($\Phi_1\Phi_2$) из k фаз, областью устойчивости которого является поле, рассекаемое данным

* Ф.А.Скрейнемакерс предлагает обозначать лучи по отсутствующим на них фазам, взятым в круглые скобки – (Φ_1), (Φ_2) или (1), (2) и т.д. Для дивариантных областей им используются две системы обозначений: 1) по отсутствующим в полях фазам, заключенным в круглые скобки – ($\Phi_1\Phi_2$), ($\Phi_2\Phi_3$) или (12), (23) и т.п.; 2) указываются присутствующие фазы, при этом скобки, а часто и символы фаз, опускаются – $\Phi_3\Phi_4$, $\Phi_4\Phi_5$ или 34, 45.

лучом на две части – стабильную и метастабильную. Стабильный участок каждой дивариантной области располагается только по одну сторону от ограничивающей его линии.

Число стабильных дивариантных полей, отходящих от луча (Φ_I) , равно числу фаз, которые могут исчезнуть в реакции из $k+1$ минерала, т.е. $k+1$. Таким образом, общее число дивариантных полей в системе из k компонентов будет равно числу моновариантных кривых $k+2$, умноженному на число дивариантных комбинаций $k+1$, связанных с каждым лучом, т.е. $(k+2)(k+1)$. Но каждое дивариантное поле (рис. II), например $(\Phi_I\Phi_2)$, ограничивается двумя лучами, (Φ_I) и (Φ_2) , и от каждого из них отходит по полю – от (Φ_I) к (Φ_2) и от (Φ_2) к (Φ_I) , которые перекрывают друг друга. То же относится к полю $(\Phi_I\Phi_3)$ и ко всем другим полям системы из k компонентов. Поэтому после исключения повторяющихся дивариантных ассоциаций формула для определения общего числа полей системы будут иметь вид

$$1/2 (k+2)(k+1).$$

От луча (3) на рис. I2 вправо отходят два дивариантных поля – $(\Phi_I\Phi_3)$, или 24, и $(\Phi_3\Phi_4)$, или 12, т.е. поле $(\Phi_3\Phi_4)$ перекрывает первое, что приводит к важному выводу. В любой точке поля $(\Phi_I\Phi_3)$, например в точке

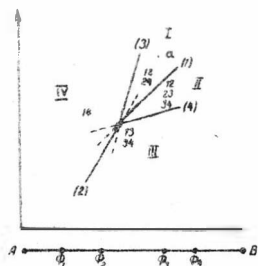


Рис. I2. Диаграмма двух-компонентной системы.

"а", при одних и тех же значениях P и T возможны два дивариантных парагенезиса: один, не содержащий фаз Φ_I и Φ_3 , другой – без фаз Φ_3 и Φ_4 . В зависимости от числа дивариантных полей, отходящих от данной моновариантной кривой, число дивариантных парагенезисов, принадлежащих одному полю, может быть различным.

Некоторые общие свойства диаграмм интенсивных параметров

Все диаграммы, рассматриваемые в двумерной системе координат – PT -диаграммы, диаграммы химических потенциалов компонентов и другие – характеризуются рядом особенностей, которые зависят только от составов фаз и не зависят от значений внешних факторов равновесия – T, P, μ и т.д.

Обратимся к рис. II.

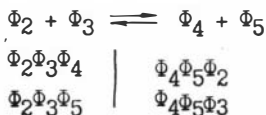
I. Между лучами (Φ_I) и (Φ_2) находится дивариантное поле $(\Phi_I\Phi_2)$.

Но эти лучи образуют два сектора $\Phi_1 \Phi_2$ - один меньше, а другой больше 180° . Какой из них соответствует устойчивой области $(\Phi_1 \Phi_2)$? Если это тупой угол, то поле $(\Phi_1 \Phi_2)$ простирается над метастабильными окончаниями лучей (Φ_1) и (Φ_2) . В этом случае стабильные участки поля оказываются расположенными по разные стороны метастабильных лучей, что невозможно. Выше было указано, что стабильный участок каждого поля располагается только по одну сторону от ограничивающего его луча. Отсюда следует вывод: секториальный угол поля устойчивости каждой диварриантной ассоциации не может быть больше 180° .

2. Второе свойство диаграмм: каждое поле, которое простирается над стабильным или метастабильным лучом (Φ_r) содержит фазу Φ_r . Так поле (34) (рис.12) перекрывает луч (I) и содержит фазу I .

3. Существует правило, определяющее порядок следования друг за другом моновариантных кривых вокруг инвариантной точки. Для вывода этого правила рассмотрим моновариантную реакцию на луче (Φ_1) - $\Phi_2 + \Phi_3 \rightleftharpoons \Phi_4 + \Phi_5$ (рис.13).

Если в этой реакции исчезнет фаза Φ_2 , придем к диварриантному равновесию $\Phi_4 \Phi_5 \Phi_3$. При поочередном исчезновении каждой из реагирующих фаз получим четыре диварриантных парагенезиса.



Все эти поля отходят от кривой (Φ_1) , причем из реакции следует (рис.13), что поля $\Phi_2 \Phi_3 \Phi_4$, $\Phi_2 \Phi_3 \Phi_5$ и $\Phi_4 \Phi_5 \Phi_2$, $\Phi_4 \Phi_5 \Phi_3$ располагаются по разные стороны от кривой (Φ_1) . Но каждое поле должно ограничиваться еще одной кривой. Так поле $\Phi_4 \Phi_5 \Phi_2$, находящееся справа от луча (Φ_1) , должно лежать между лучами (Φ_1) и (Φ_3) . А так как секториальный угол каждого поля не может превышать 180° , то луч (Φ_3) должен лежать в правой полуплоскости луча (Φ_1) . так же, как и луч (Φ_2) , ограничивающий поле $\Phi_4 \Phi_5 \Phi_3$. Аналогично лучи (Φ_4) и (Φ_5) оказываются по другую сторону луча (Φ_1) .

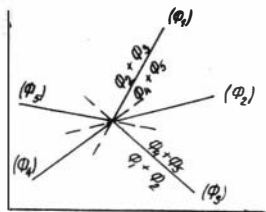
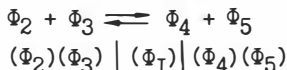


Рис.13. Диаграмма, иллюстрирующая мнемоническое правило для определения порядка чередования лучей и написания реакций на лучах.

Схематически это можно записать так:



Таким образом, если между фазами на моновариантной кривой (Φ_1) имеет место реакция $\Phi_2 + \Phi_3 \rightleftharpoons \Phi_4 + \Phi_5$, то моновариантные кривые (Φ_2), (Φ_3) и (Φ_4), (Φ_5) располагаются по разные стороны луча (Φ_1).

Но остается невыясненным взаимное расположение кривых в каждой полуплоскости. Его можно определить, если рассмотреть с помощью этого правила характер чередования лучей относительно каждой из $k+2$ моновариантных кривых.

Допустим, что на рис.13 известен порядок следования лучей вокруг инвариантной точки. Тогда, пользуясь установленным правилом, можно решить обратную задачу: написать реакцию на каждом моновариантном луче. Так, луч (Φ_3) делит плоскость диаграммы на две полуплоскости. В верхней полуплоскости находятся лучи (Φ_1) и (Φ_2), поэтому ассоциация $\Phi_1 + \Phi_2$ устойчива внизу от луча (Φ_3), соответственно ассоциация $\Phi_4 + \Phi_5$ - кверху. Полученная реакция имеет вид: $\Phi_1 + \Phi_2 = \Phi_4 + \Phi_5$. Аналогично надписываются все лучи.

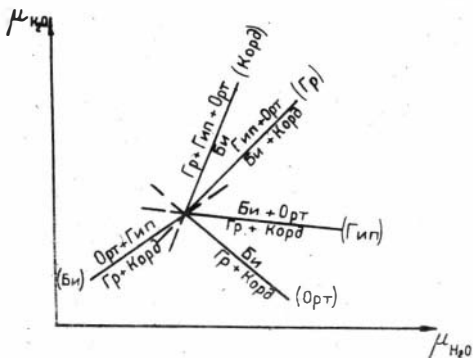


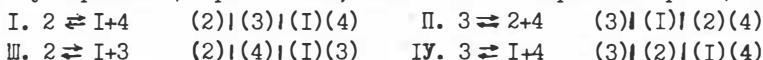
Рис.14. Диаграмма, иллюстрирующая mnemonic правило для определения порядка чередования лучей и написания реакций на лучах.

Поясним сказанное примером (рис.14). Предположим, что известна реакция на луче (Корд): $\text{Гр} + \text{Гип} + \text{Орт} \rightleftharpoons \text{Бн}$. Из этой записи очевидно, что луч (Бн) находится по одну сторону, а лучи (Орт), (Гип), (Гр) по другую от луча (Корд). И наоборот, знание чередования лучей определяет реакцию на каждом из них. Для луча (Гип) вверх устойчивы $\text{Бн} + \text{Орт}$, так как лучи (Бн) и (Орт) находятся в нижней его полуплоскости, а внизу - $\text{Гр} + \text{Корд}$ и т.д.

В невариантной точке равновесны три фазы (рис. I1). Три моновариантные кривые, представляющие двухфазные равновесия, ограничивают три дивариантных поля, в каждом из которых устойчива одна фаза.

Двухкомпонентные системы

В невариантной точке устойчивы четыре фазы; моновариантных кривых тоже 4, дивариантных полей 6 в соответствии с вышеприведенной формулой - $1/2(\kappa+2)(\kappa+1)$. Изобразив составы фаз в барицентрической системе координат (рис. I2, внизу), получаем возможность, используя правило центра тяжести, найти все моновариантные реакции:



Определим порядок чередования лучей вокруг невариантной точки. Кривые (1) и (3) проводим произвольно, например, кривую (3) слева от кривой (1). Теперь легко определить положение кривой (2). Из реакции I следует, что кривые (1) и (2) находятся по разные стороны от кривой (3), т.е. кривая (2) лежит в левой, по Скрейнмакерсу, ^{*} полуплоскости луча (3). Согласно реакции П лучи (2) и (3) располагаются по разные стороны от луча (1), т.е. луч (2) должен находиться в правой полуплоскости луча (1). Таким образом, однозначно определяется место кривой (2) - в углу между метастабильными лучами (1) и (3).

Найдем положение кривой (4). В соответствии с реакцией I лучи (1) и (4) располагаются по одну сторону луча (3), по реакции П лучи (3) и (4) находятся по разные стороны от кривой (1). Поэтому луч (4) должен попасть в сектор между стабильным лучом (1) и метастабильным (3).

Неиспользованные реакции Ш и IV могут служить для проверки правильности построения диаграммы. Так, из реакции Ш следует, что лучи (1) и (3) находятся по одну сторону от луча (4), а луч (2) - по другую. Из реакции IV видно, что кривые (1) и (4) лежат по одну сторону от кривой (2), тогда как кривая (3) - по другую.

В результате для общего случая двухкомпонентной системы получаем следующее правило: если на оси концентраций АВ (рис. I2, внизу) составы фаз, сосуществующих в невариантной точке, располагаются в указанной последовательности $\Phi_1\Phi_2\Phi_3\Phi_4$, то порядок следования моновариантных кривых вокруг невариантной точки будет (1)(4)(2)(3)

^{*} Для определения правой и левой полуплоскостей данного луча надо вообразить себя в невариантной точке и смотреть вдоль стабильного луча.

или обратный. Обратным, т.е. (1)(3)(2)(4), он окажется в том случае, если в исходном построении принять, что кривая (3) располагается не слева, а справа от кривой (1). Таким образом, возможны два варианта, только один из которых (для реальных систем) осуществим в природе. Для выбора варианта нужно знать относительное расположение любых двух линий.

На полученной диаграмме (рис.12,верху) пронумеруем дивариантные поля, каждое из которых образовано двумя соседними лучами, и найдем для них все шесть дивариантных парагенезисов. В поле I, заключенном между лучами (3) и (1), устойчив парагенезис 24, в поле II - 23, в поле III - 13, в поле IV - 14. Но от луча (3) отходит вправо еще одно поле, ограниченное лучом (4) (угол меньше 180°), поэтому в полях I и II появится парагенезис 12. Одновременно поле II можно увеличить от луча (1) до луча (2). Поэтому в полях II и III будет также устойчива ассоциация 34.

Рис.12 иллюстрирует вышеуказанное свойство таких диаграмм: каждая область, перекрывающая стабильный или метастабильный луч (Фр), содержит фазу Фр. Например, поле (3,4) перекрывает стабильный луч (1) и метастабильный (2) - фазы 1 и 2 участвуют в этом поле.

Трехкомпонентные системы

В системе из трех компонентов в инвариантной точке присутствуют пять фаз. Возможны три способа расположения этих фаз на треугольнике концентраций ABC (рис.15, а,б,в).

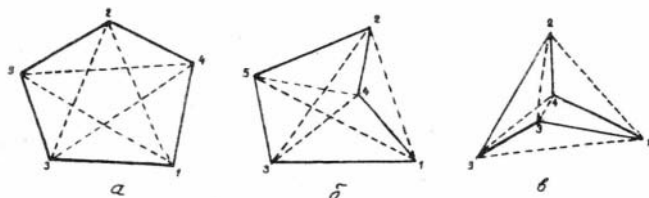


Рис.15. Три типа концентрационных фигур для трехкомпонентной системы

И с л у ч а й (рис.15,а) - составы фаз лежат в вершинах выпуклого пятиугольника, порядок нумерации которых осуществляется так. Примем за первую любую из вершин пятиугольника. Затем по одной из двух выходящих из этой вершины диагоналей приходим к вершине 2, далее от вершины 2 по диагонали к 3, от 3 к 4, от 4 к 5 и от 5 к 1.

2 с л у ч а й (рис.15,б) – выпуклый четырехугольник, внутрь которого попадает пятая фаза (4 в данном случае). Этот четырехугольник можно преобразовать в пятиугольник следующим образом. Через вершины четырехугольника проводятся диагонали, разбивающие его на четыре треугольника. Внешнюю сторону треугольника, в который легла пятая фаза, заменяем ломаной линией, соединяющей точку состава этой фазы с вершинами четырехугольника. Вершины полученного одновогнутого пятиугольника пронумеровываются также в диагональном порядке: от I по внешней диагонали к 2, от 2 к 3 и т.д.

3 с л у ч а й (рис.15,в) – треугольник I25 с двумя фазами – 3 и 4 – внутри. Для преобразования этой фигуры в пятиугольник через "внутренние" фазы 3 и 4 проводится прямая линия. Стороны треугольника I2 и I5, пересекаемые этой прямой, заменяются ломаными линиями I42 и I35. В полученном двояковогнутом пятиугольнике сохранен диагональный порядок нумерации вершин.

Рассмотрим последовательно вид диаграмм для этих трех случаев.

I. В ы п у к л о м у п я т и у г о л ь н и к у соответствует диаграмма I6а. Выпишем все пять моновариантных реакций, идущих в тройной системе. В реакции на луче (I) отсутствует фаза I, т.е. пятиугольник фаз (рис.15,а), относящийся к неинвариантному равновесию, превращается в четырехугольник фаз 2435. Реакции между фазами в таких случаях идут по диагоналям.

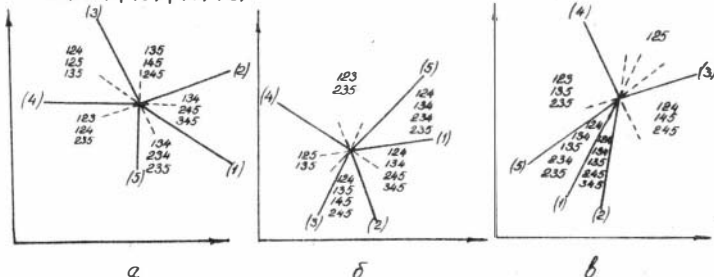
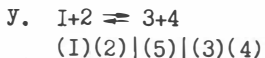
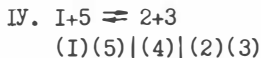
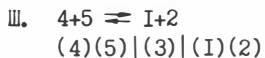
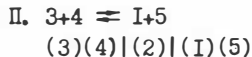
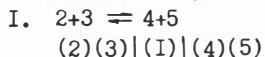


Рис.16. Типы диаграмм интенсивных параметров для трехкомпонентных систем, соответствующие фигурам рис.15.

При построении диаграммы (рис.16 а) лучи (1) и (2) наносим произвольно, например, (1) справа от (2). Определим положение кривой (3). По реакции I лучи (2) и (3) должны быть с одной и той же стороны от луча (1). Из реакции II следует, что (3) и (1) лежат по разные стороны от (2). Таким образом, луч (3) попадает в сектор между стабильным лучом (2) и метастабильным (1).

Кривая (4), в соответствии с реакцией I, лежит в правой полуплоскости луча (1), так как лучи (2) и (3) находятся слева от него, а, согласно II, в левой полуплоскости луча (2), т.е. между метастабильными лучами (1) и (2).

Кривая (5), согласно I и II, находится в правых полуплоскостях лучей (1) и (2), т.е. в углу, образованном стабильным лучом (1) и метастабильным (2). Но в этом углу лежит метастабильный луч (3). По реакции III лучи (4) и (5) расположены с одной стороны луча (3). Следовательно, луч (5) лежит между метастабильными лучами (2) и (3).

Неиспользованные уравнения реакций IV и V могут служить для проверки правильности построения диаграммы.

В полученном пучке стабильных лучей моновариантные кривые (1), (2), (3), (4), (5) следуют друг за другом в диагональном порядке, ранее принятом для пятиугольника (рис.15, а). Пучок имеет симметричное строение: стабильные и метастабильные лучи чередуются, и между каждой парой моновариантных лучей устойчив один дивариантный паразитизм, принадлежащий данному полю, и еще два дивариантных паразитизма, распространяющихся также на соседние поля. Общее число дивариантных полей в трехкомпонентной системе - $I/2(k+1)(k+2)=10$.

Поскольку диаграмма симметрична, каждый стабильный луч перекрывается одним дивариантным полем, а каждый метастабильный - двумя дивариантными полями.

2. О д н о в о г н у т ы й п я т и у г о л ь н и к. В соответствии с концентрационной фигурой (рис.15, б) записываются все уравнения моновариантных реакций.

$$I. \quad 4+5 \rightleftharpoons 2+3$$

$$(4)(5)|(1)|(2)(3)$$

$$II. \quad 1+5 \rightleftharpoons 3+4$$

$$(1)(5)|(2)|(3)(4)$$

$$III. \quad 1+2+5 \rightleftharpoons 4 \quad (\text{убрав фазу 3, получаем треугольник } I25$$

$$(1)(2)(5)|(3)|(4) \cdot \text{ с фазой 4 внутри}).$$

$$IV. \quad 2+3 \rightleftharpoons 1+5$$

$$(2)(3)|(4)|(1)(5)$$

$$V. \quad 4 \rightleftharpoons 1+2+3$$

$$(4)|(5)|(1)(2)(3)$$

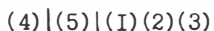
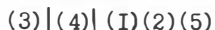
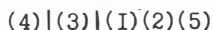
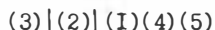
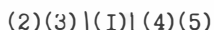
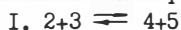
Нанеся произвольно кривые (1) и (2), например (1) слева от (2),

и рассуждая так же, как и в предыдущем случае, приходим к диаграмме (рис.16,б), характеризующейся следующими особенностями.

На одновогнутом пятиугольнике (рис.15,б) фаза 4 занимает особое положение – внутри концентрационной фигуры, а фазы 1,2 и 3,5 парно расположены "специфически" относительно фазы 4. Соответственно этому на диаграмме 16 б лучи (1),(2) и (3),(5) располагаются специфически, образуя два вложенных друг в друга конуса вокруг метастабильного окончания луча (4).

Сохраняется диагональный порядок следования моновариантных кривых вокруг инвариантной точки.

3. Д в о я к о в о г н у т ы й п я т и у г о л ь н и к. Пользуясь концентрационной фигурой (рис.15,в), записываем уравнения всех пяти моновариантных реакций.



Расположив луч (1) справа от луча (2) и используя написанные уравнения реакций, приходим к диаграмме (рис.16,в), отображающей особенности концентрационной фигуры 15в. Опять имеем диагональный порядок чередования лучей.

Диаграммы (16а-16в) хорошо иллюстрируют правило стабильного и метастабильного луча: во всех полях, перекрывающих стабильные или метастабильные лучи $(\Phi_1), (\Phi_2), \dots, (\Phi_p)$, лежат фазы 1,2,...,p.

Все рассмотренные одно-, двух- и трехкомпонентные диаграммы, а также более сложные диаграммы с любым числом компонентов, могут быть построены и другим способом, по методу пучков, для чего не надо знать ни составы фаз в инвариантной точке, ни тип концентрационной фигуры.

Вырожденные (сингулярные) равновесия

Рассмотрим теперь такие моновариантные равновесия, в которых фаза Φ_p присутствует, но не участвует в реакции. Фазу Φ_p называют индифферентной, а остальные фазы, участвующие в реакции, оказываются особенными, или сингулярными. Равновесия с участием индифферентных фаз называют сингулярными, или вырожденными, равновесиями.

Вырожденные равновесия имеют место в том случае, если в данной

реакции участвует меньшее число компонентов, чем число компонентов в системе в целом. Поясним это на примере двухкомпонентной системы (рис.17,а, внизу), где происходит реакция $I \rightleftharpoons 2$. Фазы 3 и 4 являются индифферентными (в реакции не участвуют), фазы 1 и 2 – сингулярными. Составы фаз 1 и 2 в отношении инертных компонентов одинаковы, т.е. реакция $I \rightleftharpoons 2$ происходит в однокомпонентной системе. Если в двухкомпонентной системе равновесие из двух фаз является двариантным, т.е. ему соответствует какая-то область, то в однокомпонентной системе это моновариантное равновесие. Следовательно, вырожденные равновесия в двухкомпонентной системе будут изображаться линиями. То же относится к вырожденным равновесиям в системах из любого числа компонентов.

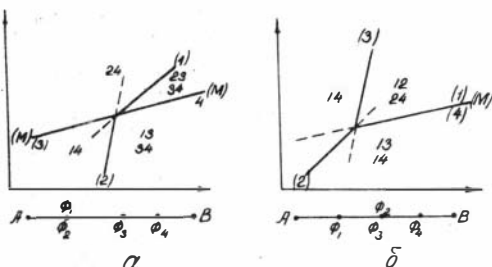


Рис.17. Вырожденные равновесия в двухкомпонентной системе.

Вырожденные равновесия (Φ_p) и (Φ_{p+I}) характеризуются одной и той же реакцией, отвечающие им моновариантные кривые должны совпадать.

Такое совпадение может произойти двумя способами (рис.18):

I – обе кривые идут из неинвариантной точки в одном направлении и совпадают со стабильным лучом "а". Суммарная кривая (М) в этом случае является односторонней, или однонаправленной;

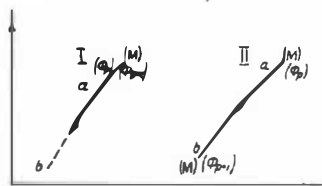


Рис.18. Однонаправленная (I) и двунаправленная (II) кривые для вырожденных равновесий.

Если в системе две индифферентные фазы – Φ_p и Φ_{p+I} , то возможны сингулярные равновесия: (Φ_p) – фаза Φ_{p+I} в реакции не участвует, но в равновесии присутствует; (Φ_{p+I}) – фаза Φ_p в реакции не участвует, но на луче присутствует. Поскольку вы-

рожденные равновесия по обе стороны неинвариантной точки, суммарная кривая (М) является двояконаправленной, двусторонней.

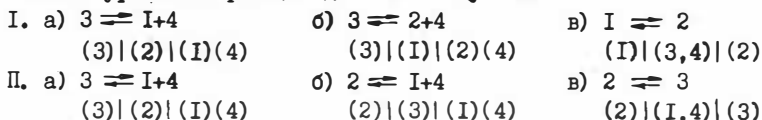
Определение одно- или двунаправленности кривой возможно разными способами. Мы будем исходить из концентрационной фигуры и следующих из нее уравнений моновариантных реакций. Как это делается, поясним ниже.

Бинарные системы с двумя индифферентными фазами

Рассмотрим два случая расположения фаз на оси концентраций:

I - индифферентные фазы Φ_3 и Φ_4 расположены по одну сторону от точки составов сингулярных фаз Φ_1 и Φ_2 (рис.17 а, внизу); II - точка, изображающая составы сингулярных фаз Φ_2 и Φ_3 , лежит между составами индифферентных фаз Φ_1 и Φ_4 (рис.17 б, внизу).

Запишем уравнения реакций для обоих случаев.



Имеем три реакции вместо четырех на обычной диаграмме интенсивных параметров. Равновесия "в" являются вырожденными (относятся к однокомпонентной системе) и на соответствующих им кривых (М) сливаются по 2 луча - (3), (4) в I случае, (1), (4) - во втором.

Далее воспользуемся следующим правилом (Доливо-Добровольский, 1970). Если фазы А и В, не участвующие в вырожденном равновесии (AB), во всех других моновариантных реакциях (с участием А и В) находятся с одной и той же стороны уравнений реакций, то стабильный луч (А) сливается со стабильным лучом (В), и кривая (AB)=(М) является однонаправленной. Если же фазы А и В во всех уравнениях реакций, кроме вырожденного, находятся по разные стороны уравнений реакции, луч (AB)=(М) является двусторонним.

Для первого случая рассматриваемой системы индифферентные фазы 4 и 3 находятся с разных сторон уравнений реакций а и б, и кривая (М)=(34) будет устойчива по обе стороны от неинвариантной точки (рис.17 а, вверху), во II случае индифферентные фазы 1 и 4 расположены по одну сторону уравнений реакций а и б - кривая (М)=(14) однонаправленная (рис.17 б, вверху).

Если относительно кривой (М) (рис.17 а) фаза 2 устойчива вверху, а фаза 1 - внизу, то луч (1) устойчив в верхней-ее полуплоскости, а луч (2) - в нижней. Получили единственно возможный вариант расположения кривых.

Для того, чтобы определить лучи (3) и (4) кривой (М), можно воспользоваться реакциями на лучах. Пусть фаза 3 устойчива слева, а фаза 4 справа от луча (2) (рис.17 а). Тогда луч (4) возможен только в левой полуплоскости этого луча, а луч (3) - в правой.

В случае двунаправленности кривой (М) количество лучей на двумерной диаграмме равно $k+2$.

Во втором случае (рис.17 б,верху) кривая (М), на которой сливаются два сингулярных моновариантных равновесия (1) и (4), однонаправленная, потому общее число кривых на диаграмме интенсивных параметров будет не $k+2$, а $k+1$, т.е. диаграмма имеет такой же вид, как диаграмма из $k-1$ компонента. В данном случае приходим к общему виду однокомпонентной системы (рис.11): три стабильных луча последовательно чередуются с тремя метастабильными.

Тройные системы с двумя индифферентными фазами

При двух индифферентных фазах А и В в нонвариантной точке возможны 4 типа концентрационных диаграмм (рис.19 а-г). Фазы Е, Д, С являются сингулярными и располагаются на одной прямой.

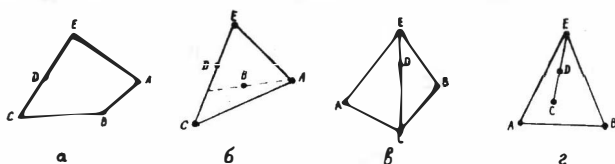


Рис.19. Типы концентрационных фигур тройных систем с двумя индифферентными фазами

Соответственные диаграммы интенсивных параметров представлены на рис.20, а-г.

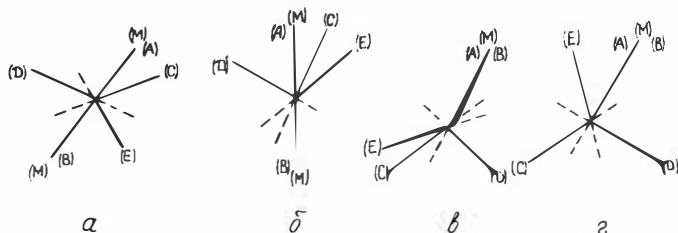
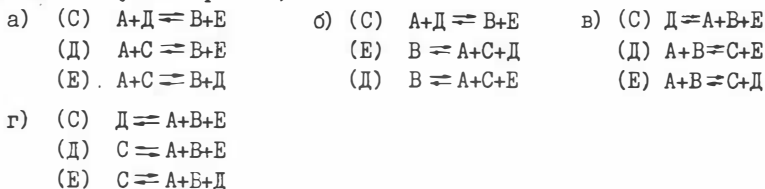


Рис.20. Диаграммы интенсивных параметров тройных систем с двумя индифферентными фазами, соответствующие диаграммам рис.19.

На всех концентрационных диаграммах (рис.19 а-г) имеет место реакция $D \rightleftharpoons C+E$, которой на диаграммах интенсивных параметров (рис. 20, а-г) отвечает такое расположение лучей: $(D) \parallel (AB) \parallel (C)(E)$.

Эта реакция представляет сингулярное равновесие: $(A)=C+D+E$ (фаза В присутствует, но в реакции не участвует); $(B)=C+D+E$ (А присутствует, но в реакции не участвует).

Запишем реакции несингулярных равновесий (С), (Д), (Е) для всех указанных случаев (рис.19, а-г).



Для случаев а и б индифферентные фазы А и В во всех несингулярных равновесиях находятся по разные стороны уравнения реакции, т.е. на диаграммах (рис.20 а-г) линия вырожденного равновесия – сингулярная кривая (М) – является двояконаправленной. В двух других случаях эти фазы расположены с разных сторон уравнений реакций – кривая (М) односторонняя.

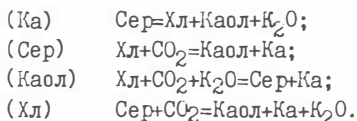
Дополнительные различия между диаграммами (рис.20 а-г) состоят в чередовании несингулярных кривых, которые легко устанавливаются по выведенному ранее правилу для определения взаимного расположения моновариантных кривых.

Примеры построения диаграмм в координатах $\mu_A - \mu_B$ без расчетов реакций между минералами*)

Двухкомпонентные системы

В системе $(Mg, Fe)O-Al_2O_3$ (рис.21, внизу) рассмотрим равновесия между такими минералами: каолинит, серицит, хлорит, карбонат при вполне подвижном поведении CO_2 и K_2O .

Моновариантные реакции:



При нанесении соответствующих моновариантных линий на диаграмму (рис.21, сверху) необходимо знать углы α , которые образуют эти линии с горизонтальной осью координат. Из закона действующих масс выводится (см. гл.П), что $tg \alpha = \frac{\Delta n_1}{\Delta n_2}$, где Δn_1 и Δn_2 – коэффициенты при подвижных компонентах. Если в реакции один из подвижных компонентов не участвует ($\Delta n_1 = 0$ или $\Delta n_2 = 0$), то $tg \alpha$ равен 0 или ∞ , и моно-

*) Все примеры заимствованы из литературных источников, при этом в некоторых случаях диаграммы упрощены.

вариантная линия становится либо вертикальной, либо горизонтальной.

Поскольку диаграмма безмасштабная, невариантная точка ставится произвольно.

Реакция на луче (Ка) зависит только от K_2O (щелочи входят в состав серпидита) и не зависит от CO_2 . Поэтому соответствующий реакции луч на диаграмме (рис.21) будет представлен вертикальной линией.

В реакции (Каол) и CO_2 и K_2O выделяются (поглощаются) с одной и той же стороны реакции. Луч в этом случае имеет отрицательный наклон. Угол наклона этой линии без расчета (с учетом состава минералов) определить нельзя, так как не известны коэффициенты при CO_2 и K_2O , но знания знака наклона достаточно для наших целей – построения схематической диаграммы. Луч (Хл) характеризуется положительным наклоном, так как CO_2 и K_2O стоят по разные стороны уравнения реакции. Для построения диаграммы можно использовать два любые луча с известными наклонами, например, вертикальный (Ка) и положительный (Хл). Наносим их пунктиром и, пользуясь правилом Ле-Шателье, *) надписываем на них реакции.

Далее определяем стабильные окончания обоих лучей, используя следующее правило Скрейнемаккера. Определим, например, стабильный луч прямой (Ка) относительно прямой (Хл). Луч (Хл) разбивает плоскость диаграммы на две полуплоскости: в верхней его полуплоскости в паре енезисе Каол+Ка участвует карбонат. В реакции же на определяемом луче (Ка) карбонат не участвует. Следовательно, стабильный

луч (Ка) будет направлен книзу относительно прямой (Хл). Заменяем пунктир этой части луча сплошной линией. Аналогично, устанавливая стабильный конец луча (Хл), рассматриваем обе полуплоскости луча (Ка). В правой его полуплоскости находятся Хл+Каол, поэтому стабильный луч (Хл) находится в левой полуплоскости луча (Ка).

Луч (Каол), имеющий отрицательный наклон, должен быть справа от луча (Ка) –

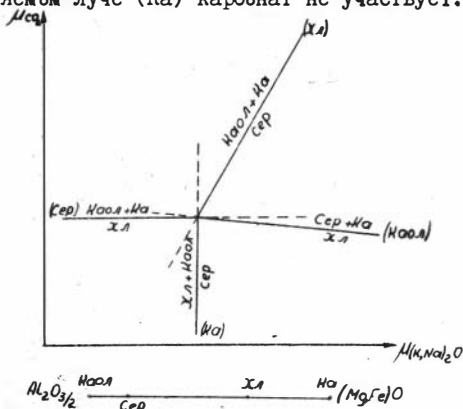


Рис.21. Диаграмма химических потенциалов CO_2 и K_2O системы $Al_2O_3 - (Mg,Fe)O$.

*) См. главу II, стр.33.

в левой полуплоскости луча (Ка) каолин устойчив - и, по той же причине, справа от луча (Хл), т.е. в углу между стабильными лучами (Ка) и (Хл). Луч (Сер) лежит в правой полуплоскости луча (Ка), слева от луча (Хл) и в нижней полуплоскости (Каол), т.е. в секторе между метастабильными окончаниями лучей (Хл) и (Двол).

Правильность построения диаграммы можно проверить по рис.12. Порядок чередования кривых находится в соответствии с концентрационной диаграммой (рис.12, внизу).

Трехкомпонентные системы

В ы п у к л ы й п я т и у г о л ь н и к. Имеем систему из трех компонентов - Si, Ca, Al ; в неинвариантной точке сосуществуют 5 минералов - пироксен, волластонит,grossуляр, натрийсодержащий скаполит и ортоклаз. Составы фаз, нанесенные на концентрационную диаграмму (рис.22а), лежат в вершинах выпуклого пятиугольника. Соглас-

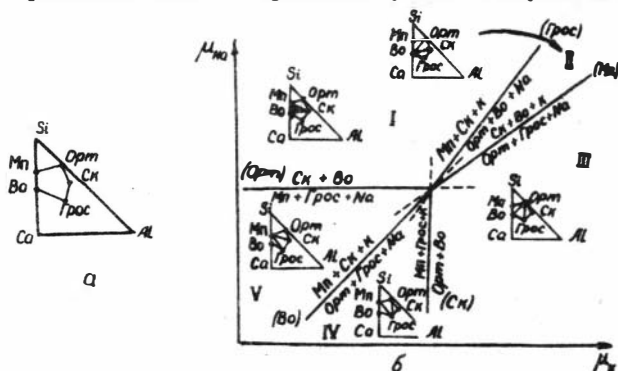


Рис.22. Диаграмма химических потенциалов Na и K системы $Si - Ca - Al$.

но рис.5 а соответствующая диаграмма в координатах $\mu_K - \mu_{Na}$ будет характеризоваться симметричным чередованием стабильных и метастабильных лучей, причем порядок следования стабильных кривых вокруг неинвариантной точки должен отвечать диагональному порядку расположения фаз в пятиугольнике - (Грос), (Орт), (Во), (Ск), (Мп). Для того, чтобы ориентировать этот пучок относительно осей координат $\mu_K - \mu_{Na}$ или, что то же самое, определить знак наклонов линий моновариантных равновесий, запишем, пользуясь диаграммой рис.22, а, уравнения реакций на лучах.

(Мп)	$\text{Грос} + \text{Орт} + \text{Na}_2\text{O} = \text{Во} + \text{Ск} + \text{K}_2\text{O}$	Все линии имеют положительный наклон.
(Во)	$\text{Мп} + \text{Ск} + \text{K}_2\text{O} = \text{Орт} + \text{Грос} + \text{Na}_2\text{O}$	
(Грос)	$\text{Мп} + \text{Ск} + \text{K}_2\text{O} = \text{Орт} + \text{Во} + \text{Na}_2\text{O}$	
(Ск)	$\text{Мп} + \text{Грос} + \text{K}_2\text{O} = \text{Во} + \text{Орт}$	
(Орт)	$\text{Мп} + \text{Грос} + \text{Na}_2\text{O} = \text{Во} + \text{Ск}$	— линия горизонтальна.

Затем для каждой из реакций определяется участие в ней вполне подвижных компонентов — К и Na. Так в реакции (Мп) слева участвует одна калийсодержащая фаза — Орт, а справа — один натрий содержащий минерал Ск. Поэтому, чтобы реакция шла, слева надо добавить Na_2O , а справа — K_2O . Точно так же в реакциях (Во) и (Грос) K_2O и Na_2O выделяются (поглощаются) с разных сторон от знака равенства. Следовательно, три луча — (Мп), (Во), (Грос) — имеют положительные наклоны.

Реакция на луче (Ск) зависит только от К, поэтому отвечающая ей моновариантная линия параллельна оси μ_{Na} , т.е. вертикальна, а луч (Орт), на котором идет реакция только с участием Na, горизонтален.

Нанесем (рис.22,б) пунктиром вертикальный и горизонтальный лучи — (Орт) и (Ск) и, в соответствии с принципом Ле-Шателье, надпишем реакции относительно каждого из них.

Дальше можно поступить двояко. 1) Зная тип диаграммы (рис.15,а и 16,а) и учитывая ранее установленные положительные наклоны для лучей (Мп), (Во), (Грос), легко находим их место на диаграмме. Луч (Во) должен быть в секторе между лучами (Орт) и (Ск), луч (Грос) — в углу между метастабильными окончаниями лучей (Ск) и (Во), луч (Мп) — между метастабильными лучами (Во) и (Орт).

Теперь подписываем реакции на лучах, исходя из принципа Ле-Шателье. Можно также пользоваться ранее выведенным мнемоническим правилом (стр.53). Напишем, например, реакцию на луче (Мп). В левой верхней полуплоскости этого луча находятся лучи (Орт) и (Грос), следовательно, парагенезис Орт+Грос устойчив в правой нижней его полуплоскости. Аналогично, выше луча устойчивы Во+Ск, поскольку лучи (Ск) и (Во) находятся в нижней его полуплоскости.

2) Нанесем луч (Во) относительно лучей (Ск) и (Орт). Он должен быть в правой полуплоскости луча (Ск) и в нижней полуплоскости луча (Орт), т.е. между стабильными лучами (Орт) и (Ск). Место луча (Грос) в верхней полуплоскости луча (Орт), в правой луча (Во) и в левой луча (Ск), т.е. в углу между метастабильными лучами (Ск) и (Во). Луч (Мп) устойчив слева от луча (Во) и выше луча (Орт), т.е. между их метастабильными окончаниями.

После того как диаграмма построена, определяются дивариантные трехминеральные парагенезисы, устойчивые в каждом из 5 полей диаграммы.

Триангуляция треугольника $Si-Ca-Al$ в поле I может быть произведена так. Поскольку поле ограничено лучами (Орт) и (Грос), то совместное нахождение Орт и Грос в нем невозможно. Здесь устойчив парагенезис $Ск+Во+Мп$, определяющий всю триангуляцию пятиугольника (рис.22). Парагенезис $Во+Грос+Ск$ является следствием того, что поле I – составная часть большего по размерам поля, заключенного между лучами (Орт) и (Мп). Дополнительная проверка: это поле перекрывает стабильный луч (Грос) и метастабильные лучи (Ск) и (Во).

Появление парагенезиса $Мп+Ск+Орт$ связано с тем, что поле I можно увеличить еще раз – влево, введя его в состав поля между лучами (Грос) и (Во).

Следовательно, при любых заданных значениях μ_K и μ_{Na} в поле I возможны 3 различных парагенезиса. Образование того или иного из них зависит от количественных соотношений между инертными компонентами в исходной породе.

Соответствующий парагенетический треугольник для поля II можно нарисовать таким же способом. А еще проще это можно сделать так. Переходной от поля I к полю II на луче (Грос) будет реакция $Мп+Ск=Орт+Во$, отсюда на треугольнике поля I исчезнет линия $Мп+Ск$, а на треугольнике поля II появится линия $Орт+Во$. Остальные парагенезисы сохраняются. Точно так же при переходе к парагенетическому треугольнику поля III исчезнет линия $Ск+Во$, взамен ее появится линия $Орт+Грос$ и т.д. от поля к полю.

Одновогнутый пятиугольник. Внутри треугольника концентраций (рис.23,а) $Al_2O_3-MgO-FeO$ составы четырех из пяти минералов, устойчивых в неинвариантной точке, ложатся в вершинах четырехугольника, а пятая фаза – биотит – внутри четырехугольника ортоклаз-альмандин-оливин-гиперстен. Для преобразования четырехугольника в пятиугольник проводим пунктиром диагональ Гип-Альм и Ол-Орт. Внешнюю сторону треугольника, в который попала точка Бн, заменим двумя (рис.15,б). В результате приходим к одновогнутому пятиугольнику (рис.23,а), которому соответствует диаграмма рис.16,б.

Построение диаграммы в координатах $\mu_{H_2O}-\mu_{K_2O}$ (рис.23,б), как и в предыдущем случае, начинаем с написания моновариантных реакций и определения знаков наклонов отвечающих им лучей.

(Орт) $\text{Гип} + \text{Альм} + \text{Н}_2\text{О} + \text{К}_2\text{О} = \text{Бн} + \text{Ол}$ - линия с отрицательным наклоном

(Бн) $\text{Орт} + \text{Ол} = \text{Гип} + \text{Альм} + \text{К}_2\text{О}$ - вертикальный луч

(Гип) $\text{Бн} + \text{Альм} = \text{Орт} + \text{Ол} + \text{Н}_2\text{О}$

(Ол) $\text{Бн} = \text{Гип} + \text{Орт} + \text{Альм} + \text{Н}_2\text{О}$

(Альм) $\text{Бн} = \text{Ол} + \text{Гип} + \text{Орт} + \text{Н}_2\text{О}$

В этих реакциях участвуют два калийсодержащих минерала, поэтому без расчета реакций неясно, с какой стороны выделяется $\text{К}_2\text{О}$.

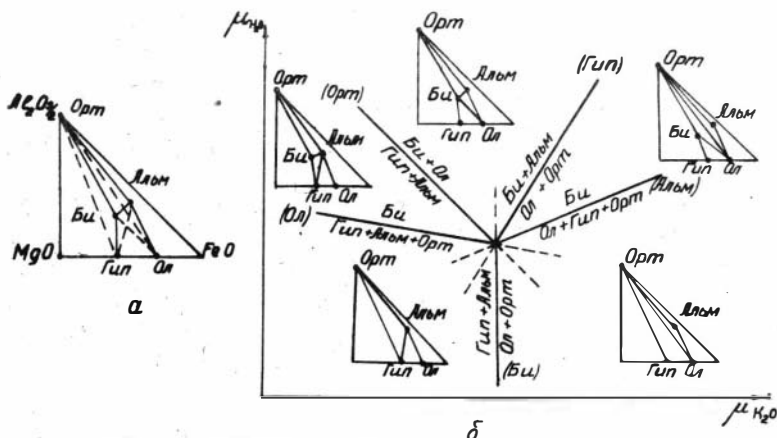


Рис.23. Диаграмма химических потенциалов H_2O и K_2O системы Al_2O_3 - MgO - FeO .

Наносим на диаграмму пунктиром лучи (Орт) и (Бн), надписываем на них реакции и определяем для них стабильные части - левая для (Орт) и нижняя для (Бн). Луч (Гип) должен быть в верхней полуплоскости луча (Орт) и слева от луча (Бн), т.е. в углу между метастабильными окончаниями этих лучей. Так как наклон луча неизвестен, проводим его условно с положительным наклоном.

Луч (Ол) ляжет в угол между стабильными лучами (Орт) и (Бн) с неопределенным наклоном; луч (Альм) - между стабильным лучом (Гип) и метастабильным (Ол). Для определенности надо рассчитать наклоны двух лучей, например (Ол) и (Гип).

Д в о я к о в о г н у т ы й п я т и у г о л ь н и к. На концентрической фигуре (рис.24,а) точки составов двух фаз - биотита и роговой обманки - оказываются внутри треугольника пироксен-плаггиоклаз (номера 40) - гематит. Преобразуем этот треугольник в двояковогнутый пятиугольник способом, указанным на стр.56. В соответ-

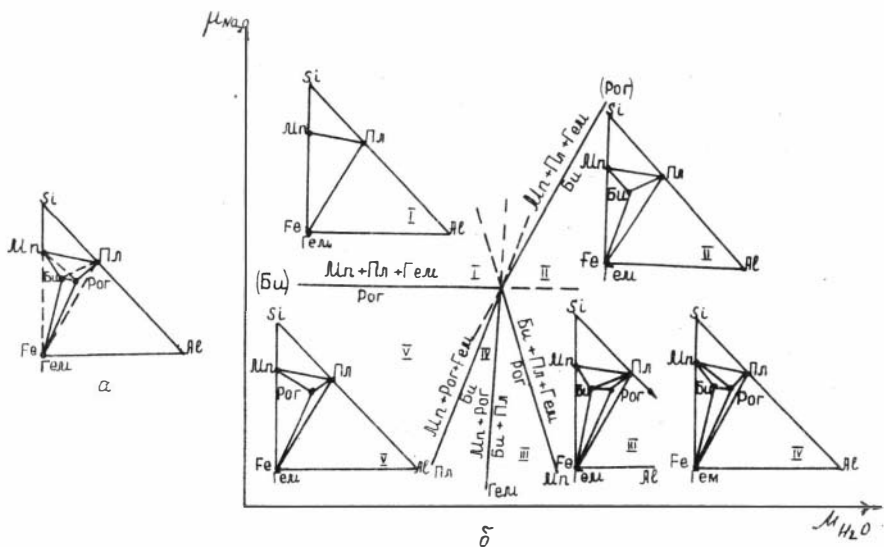


Рис.24. Диаграмма химических потенциалов Na_2O и K_2O системы $\text{Si}-\text{Fe}-\text{Al}$.

виз с рисунками I5в и I6в на диаграмме $\mu_{\text{Na}_2\text{O}} - \mu_{\text{K}_2\text{O}}$ (рис.24б) получим "пучок" из трех стабильных лучей (Пл), (Гем), (Мп), метастабильные окончания которых разделяют два других луча – (Би) и (Рог). Порядок чередования лучей отзывает диагональному порядку расположения фаз в пятиугольнике. Чтобы ориентировать пучок относительно осей координат, запишем уравнения моновариантных реакций.

(Рог)	$\text{Би} + \text{Na}_2\text{O} = \text{Мп} + \text{Гем} + \text{Пл} + \text{K}_2\text{O}$	наклон линий положительный
(Пл)	$\text{Би} + \text{Na}_2\text{O} = \text{Мп} + \text{Рог} + \text{Гем} + \text{K}_2\text{O}$	
(Мп)	$\text{Рог} + \text{K}_2\text{O} = \text{Би} + \text{Гем} + \text{Пл} (\neq \text{Na}_2\text{O})$	наклон линий без расчета
(Гем)	$\text{Мп} + \text{Рог} + \text{K}_2\text{O} = \text{Би} + \text{Пл} (\pm \text{Na}_2\text{O})$	реакций неопределенный
(Би)	$\text{Рог} + \text{Na}_2\text{O} = \text{Мп} + \text{Гем} + \text{Пл}$	луч параллелен оси K_2O .

Рассмотрим эти реакции относительно вполне подвижных компонен-

тов Na_2O и K_2O , учитывая, что в состав натрийсодержащей роговой обманки не входит калий, а пироксен не содержит щелочей.

В реакциях на лучах (Рог) и (Пл) Na_2O и K_2O стоят с разных сторон от знака равенства, т.е. наклон лучей положительный. В реакциях (Мп) и (Гем) участвуют по две натрийсодержащих фазы, разделенные знаком равенства, что не дает возможности определить, с какой стороны выделяется Na_2O . На луче (Би) калийсодержащие фазы отсутствуют, поэтому этот луч будет параллелен оси μ_{K_2O} . Сравним обе части уравнения на луче (Бл) по инертному компоненту алюминию, который входит в состав роговой обманки и плагиоклаза, как это следует из понятия инертного компонента, в равных количествах. В плагиоклазе с 40% анортитового компонента на единицу Al приходится значительно больше Na , чем в роговой обманке. Следовательно, Na_2O должен поглощаться роговой обманкой.

В итоге имеем три луча с известными наклонами относительно осей координат. За исходные лучше брать луч (Би) и один из двух лучей с положительным наклоном, например (Рог). Наклоны лучей (Гем) и (Мп) без расчета реакций рисуются произвольно. Для определенности надо рассчитать угол наклона хотя бы одного из них (см. ниже).

В поле I устойчив только один дивариантный парагенезис. Все парагенезисы поля II получаются, если внутри треугольника Мп-Пл-Гем появится, в соответствии с переходной реакцией на луче (Рог), точка Бл и т.д.

Системы с вырожденными равновесиями

Бинарные системы

Рассмотрим три примера диаграмм этого типа. Инертные компоненты системы - SiO_2 и Al_2O_3 , вполне подвижные - Na_2O и K_2O .

В первом случае (рис.25 а, внизу) эгирин и кварц являются сингулярными фазами, точка состава которых лежит по одну сторону от составов индифферентных фаз - микроклина и нефелина. Соответствующая диаграмма $\mu_{K_2O} - \mu_{Na_2O}$ должна иметь вид, представленный на рис.7а.

Запишем реакции на лучах и определим наклоны последних:

(Мл, Не) $Эг = Кв + Na_2O$ - линия горизонтальная,

(Эг) $Ми + Na_2O = Не + Кв + K_2O$ - линия положительная,

(Кв) $Ми + Na_2O = Эг + Не + K_2O$ - линия положительная.

Так как в двух нижних уравнения фазы Ми и Не находятся по разные стороны от знака равенства, линия вырожденного равновесия дву-

направленная (рис.25 а, вверху). В соответствии с реакцией на этом луче луч (Эг) должен находиться в нижней его плоскости, луч (Кв) – в верхней. Проводим луч (Эг).*)

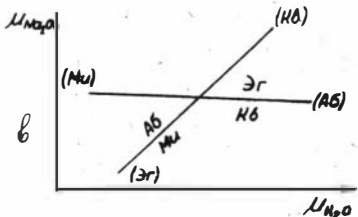
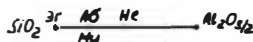
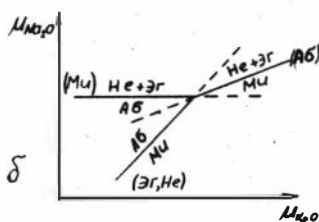
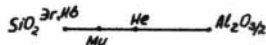
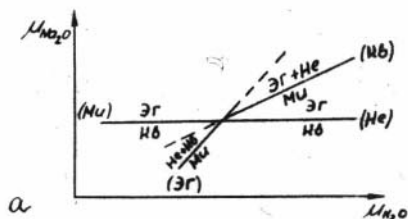
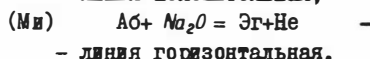
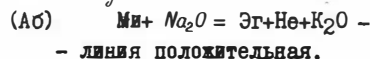
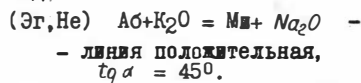


Рис.25. Диаграмма химических потенциалов Na_2O и K_2O системы $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$

Как теперь провести луч (Кв), также имеющий положительный наклон – слева или справа от метастабильного луча (Эг)? В правой полуплоскости луча (Эг) устойчивы $\text{He} + \text{Кв}$, следовательно, место луча (Кв) в левой полуплоскости луча (Эг). Осталось выяснить, какая индифферентная фаза присутствует на каждом из двух лучей вырожденного равновесия в качестве дополнительной фазы. В левой полуплоскости луча (Эг) устойчив микроклин, поэтому луч (Му) может быть только справа от луча (Эг); аналогично луч (Не) оказывается слева. Отсюда в равновесии $\text{Эг} = \text{Кв}$ на луче (Му) присутствует Не, на луче (Не) – Ми.

На рис.25б (внизу) сингулярными фазами являются альбит и микроклин. Точка их состава лежит между составами индифферентных фаз. Общий вид диаграммы такого типа представлен на рис.17б.

Моновариантные реакции имеют вид.



*) Если брать стехиометрические составы минералов, то для лучей (Эг) и (Кв) легко найти $\text{tg } \alpha$, равный 1/1 и 2/1 соответственно.

Обе индифферентные фазы Эг и Не в равновесиях (Ми) и (Аб) находятся с одной стороны уравнений реакции; отсюда линия (Эг, Не) является однонаправленной, моновариантных линий будет три, и диаграмма примет вид таковой, отвечающей однокомпонентной системе.

Построение диаграммы (рис.25 б): нанесли пунктиром лучи (Ми) и (Аб), по правилу Ле-Шателье надписали на них реакции и по правилу Скрейнемакера нашли стабильные окончания лучей. Сингулярный луч (Эг, Не) должен лечь в сектор между метастабильными лучами (Аб) и (Ми).

Для третьего случая (рис.25 в, внизу) реакции запишутся так:

(Аб, Ми) $\text{Эг} = \text{Кв} + \text{Na}_2\text{O}$ - горизонтальная линия;

(Эг, Кв) $\text{Аб} + \text{K}_2\text{O} = \text{Ми} + \text{Na}_2\text{O}$ - наклон положительный, $\text{tg} \alpha = 45^\circ$.

Индифферентные для первого равенства фазы Аб и Ми во втором уравнении реакции находятся с разных сторон, т.е. линия (Аб, Ми) будет двусторонней. То же самое относится и к линии (Эг, Кв). Соответствующая диаграмма изображена на рис.25 в, сверху.

Тройные системы

Пример I. Имеем систему $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - (\text{Mg, Fe})\text{O}$ при вполне подвижном поведении K_2O и Na_2O . Минералы в невариантной точке: нефелин, пироксен, биотит, натрийсодержащий мелилит, оливин (рис.26а)

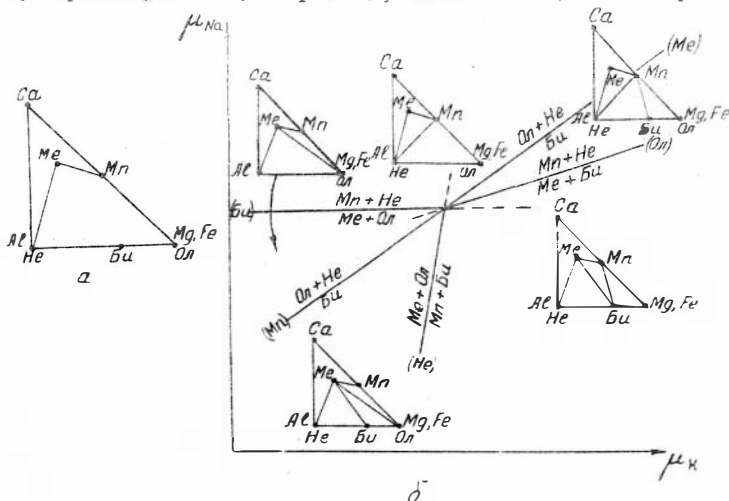
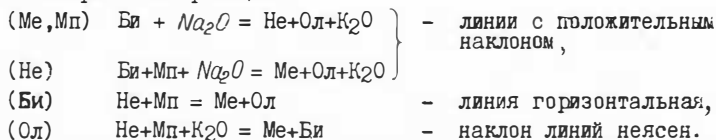


Рис.26. Диаграмма химических потенциалов Na и K системы $\text{Ca} - \text{Al} - (\text{Mg, Fe})$.

Диаграмма в координатах $\mu_{K_2O} - \mu_{Na_2O}$ должна иметь вид диаграммы, представленной на рис. 20а. Но и не зная общего вида диаграммы, можно построить диаграмму (рис. 26 б) на основании реакций.

Моновариантные реакции:

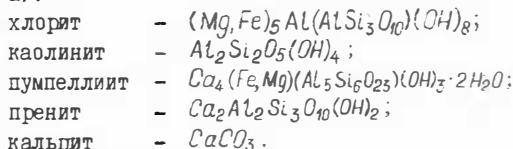


Линия вырожденного равновесия (Ме, Мп) является двунаправленной (Ме и Мп с разных сторон в остальных уравнениях реакций). Как следует из реакций на этом луче, луч (Би) должен находиться в левой его полуплоскости, лучи (Не) и (Ол) - в правой. В соответствии с реакцией на луче (Би) нижний конец луча с вырожденным равновесием будет (Мп), а верхний (Ме).

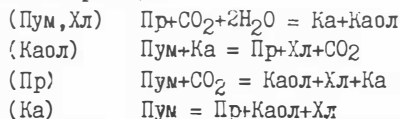
При нанесении двух других лучей воспользуемся правилом диагонального порядка чередования лучей. Для этого, сместив точку Би на рис. 26 а вниз (или вверх) от стороны четырехугольника Не-Ол, получим выпуклый (или одновогнутый) пятиугольник с такой последовательностью лучей на рис. 26 б: (Би), (Ме), (Ол), (Не), (Мп).

Число дивариантных парагенезисов в трехкомпонентных системах с двумя индифферентными фазами и двусторонней кривой вырожденного равновесия равно 10, как в обычной трехкомпонентной системе.

Пример 2 (рис. 19 б и 20 б). В неинвариантной точке устойчивы минералы, составы которых нанесены на треугольник концентраций (рис. 27 а).



Моновариантные реакции:



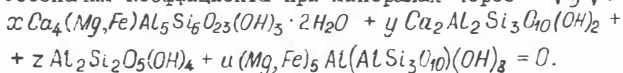
В реакции на луче (Пум, Хл) участвуют только два инертных компонента - CaO и Al_2O_3 . Содержание глинозема в прените и каолините одинаковое, а воды больше в каолините. Следовательно, вода, как и

CO_2 , выделяется слева, и наклон луча будет отрицательным ($\text{tg } \alpha = -1/2$).

Для двух нижеследующих реакций неясно, с какой стороны выделится вода, так же как и для реакции на горизонтальном луче (Ка).

Определим поведение воды в реакции на горизонтальном луче (Ка). Для этого надо рассчитать реакцию. Расчет реакций, или определение коэффициентов, с которыми фазы входят в уравнения, можно сделать по инертным компонентам, если составы минералов достаточно просты (содержания инертных компонентов в правой и левой частях уравнения должны быть равны).

Обозначим коэффициенты при минералах через x, y, z и u .



Составим уравнения по инертным компонентам:

по Ca — $4x + 2y = 0$; по (Mg, Fe) — $x + 5u = 0$;

по Al — $5x + 2y + 2z + 2u = 0$.

Если $u = 2$, то $x = -10$, $y = 20$, $z = 3$, и тогда уравнение реакции запишется так:

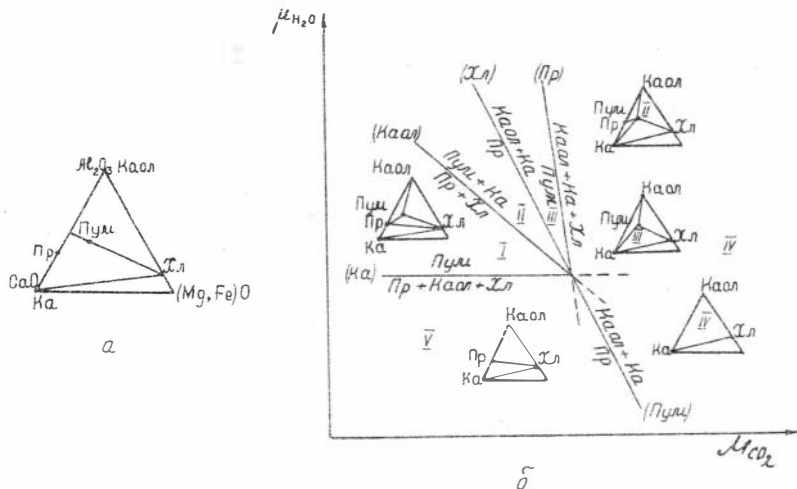
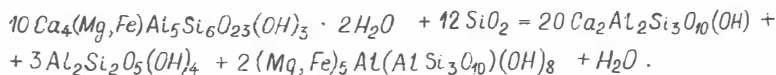


Рис. 27. Диаграмма химических потенциалов H_2O и CO_2 системы Al_2O_3 - CaO -(Mg,Fe)O.

Проверка правильности расчета ведется по инертным компонентам. Так по $Al - 10 \cdot 5 = 20.2 + 3 \cdot 2 + 2 \cdot 2$; по $(Mg, Fe) - 10 = 2 \cdot 5$; по $Ca - 10 \cdot 4 = 20.2$. Далее уравниваются вполне подвижные компоненты, в данном случае H_2O .

Луч (Пум, Хл) является двунаправленным, а луч (Ка) относительно него устойчив в левой полуплоскости. Относительно этих двух лучей находим, что луч (Каол) помещается в верхнем секторе между ними, а луч (Пр) в углу между стабильным лучом (Хл) и метастабильным лучом (Ка). Наклон для него остается неопределенным. В соответствии с реакцией на луче (Ка) для линии вырожденного равновесия имеем в верхней полуплоскости луча (Ка) кривую (Хл), а в нижней - (Пум). Нумеруем поля и находим для них дивариантные парагенезисы.

Пример 3. Система $Si-Fe-Al$ при вполне подвижном поведении Na_2O и K_2O (рис.28 а). Соответствующая этому случаю диаграмма представлена на рис.19 в.

Моновариантные реакции:

- | | | |
|----------|-------------------------------------|-------------------------|
| (Мп, Пл) | $Гр + K_2O = Би + Орт$ | - линия вертикальная, |
| (Гр) | $Мп + Пл + K_2O = Би + Орт + Na_2O$ | - линии с положительным |
| (Би) | $Гр + Орт + Na_2O = Мп + Пл + K_2O$ | наклоном, |
| (Орт) | $Гр + K_2O + Na_2O = Би + Мп + Пл$ | - отрицательный наклон. |

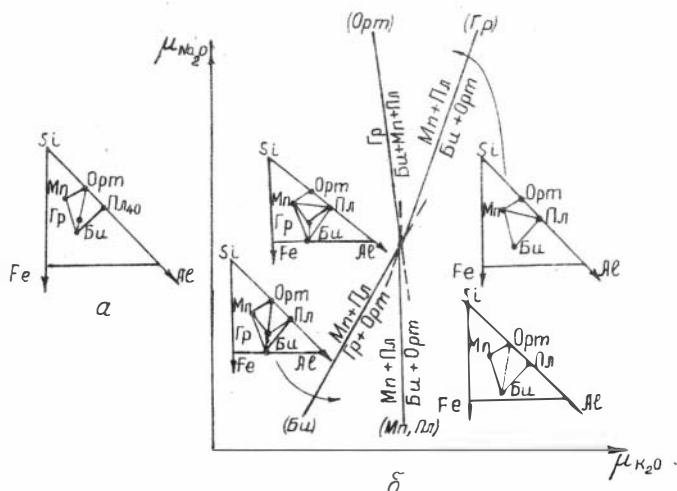


Рис.28. Диаграмма химических потенциалов Na_2O и K_2O системы $Si-Fe-Al$.

Во всех равновесиях, кроме вырожденного, индифферентные фазы Мп и Пл находятся по одну сторону уравнений реакций, т.е. линия (Мп,Пл) однопоставленная. Нанесли ее пунктиром и написали реакцию. После нанесения второй линии, например (Гр), становится ясным, что устойчивы нижняя часть луча (Мп,Пл) и правая часть луча (Гр). Луч (Би) попадает в угол между метастабильными лучами (Мп,Пл) и (Гр), так как он устойчив в правой полуплоскости луча (Мп,Пл) и левой полуплоскости луча (Гр). Последний луч (Орт) ляжет в сектор между стабильным лучом (Би) и метастабильным лучом (Мп,Пл), поскольку он устойчив справа от луча (Би) и справа от луча (Мп,Пл). Можно проверить правильность построения диаграммы по рис. 20в.

Пример 4. Та же система, что и в предыдущем случае, но в инвариантной точке находятся: пироксен, пирротин, роговая обманка, гранат биотит, (рис. 29). Схема расположения точек составов этих минералов отвечает случаю, изображенному на рис. 19 г.

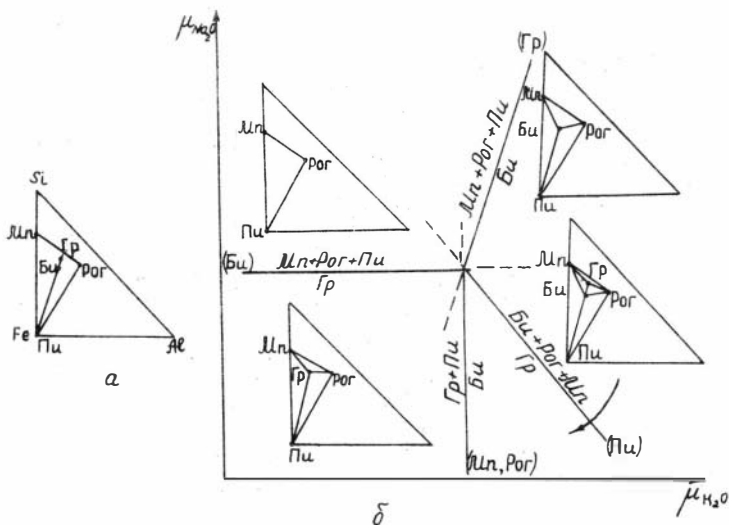


Рис. 29. Диаграмма химических потенциалов Na_2O и K_2O системы $Si - Fe - Al$.

На лучах имеют место следующие реакции:

(Мп, Пор) Би = Пи + Гр + K_2O - луч вертикальный,

- (Би) $\text{Гр} + \text{Na}_2\text{O} = \text{Мп} + \text{Роr} + \text{Пи}$ - луч горизонтальный,
 (Гр) $\text{Би} + \text{Na}_2\text{O} = \text{Пи} + \text{Мп} + \text{Роr} + \text{K}_2\text{O}$ - луч с положительным наклоном,
 (Пи) $\text{Гр} + \text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} = \text{Би} + \text{Мп} + \text{Роr}$ - луч с отрицательным наклоном.

Линия (Мп,Роr) односторонняя и относительно горизонтального луча (Би) направлена вниз. Луч (Би) устойчив справа от него. Луч (Гр) в секторе между метастабильными лучами (Мп,Роr) и (Би) - он устойчив в верхней полуплоскости луча (Би) и в левой полуплоскости луча (Мп,Роr). Рассуждая подобным образом, помещаем луч (Пи) в угол между стабильным лучом (Мп,Роr) и метастабильным (Би). Сверим построенную диаграмму с диаграммой рис. 20в.

Пример 5. Разберем еще один пример трехкомпонентной системы с тремя индифферентными фазами. На рис. 30 имеет место вырожденное равновесие:

(Кв, Амф, Би) $\text{Ми} + \text{Na}_2\text{O} = \text{Аб} + \text{K}_2\text{O}$ - наклон положительный.

Две другие реакции запишутся так:

(Ми) $\text{Амф} + \text{Аб} = \text{Би} + \text{Кв} + \text{Na}_2\text{O}$;

(Аб) $\text{Ми} + \text{Амф} = \text{Би} + \text{Кв}$.

Наклоны неясны, если в состав амфибола входят и Na_2O , и K_2O . Построение схематической диаграммы в координатах $\mu_{\text{K}_2\text{O}} - \mu_{\text{Na}_2\text{O}}$ (рис. 30 б). Линия (Кв, Амф, Би) двунаправленная, так как три индифферентные фазы разделены знаком равенства в уравнениях (Ми) и (Аб).

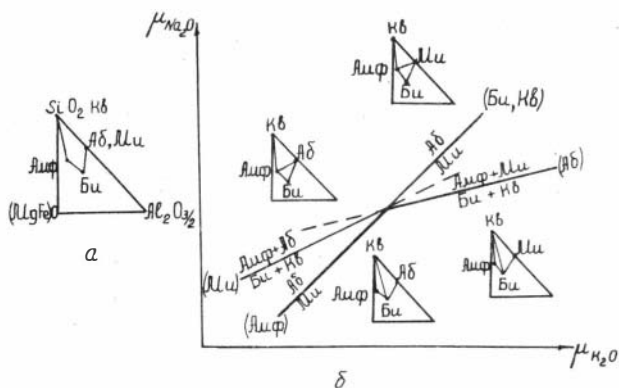


Рис. 30. Диаграмма химических потенциалов Na_2O и K_2O системы $\text{Al}_2\text{O}_3 - (\text{Mg,Fe})\text{O} - \text{SiO}_2$.

Линия (Ми) слева от кривой вырожденного равновесия, провели ее условно с положительным наклоном. Ассоциация Би+Кв (Ma_2O поглощается) устойчива книзу от луча, Амф+Аб - кверху, и тогда нижний конец луча с вырожденным равновесием будет (Амф), верхний - (Би,Кв). Луч (Аб) может быть только в углу между стабильным лучом (Амф) и метастабильным (Ми). Реакция на нем легко запишется, исходя из расположения остальных лучей: луч (Би,Кв) в верхней полуплоскости луча (Аб), следовательно, парагенезис Би+Кв ниже, а Ми+Амф выше луча (Аб).

Расчет моновариантных реакций методом определителей

Выше (стр.73) приведен пример расчета уравнения реакции в системе с простыми по составу минералами.

Если же составы минералов более сложные, а именно так и бывает в химически анализированных природных системах, то для расчета уравнений реакций пользуются методом определителей, или детерминантов. Напомним некоторые основные положения теории определителей.

Определитель - квадратная таблица величин с числом столбцов, равным числу строк, которая символически изображает многочлен. Определитель второго порядка есть число Δ , сопоставляемое таблице

$$\Delta = \begin{vmatrix} a_1 & b_1 \\ a_2 & b_2 \end{vmatrix}$$

Раскрывается определитель по членам любой строки или любого столбца таблицы. Для этого каждый член выбранной строки (столбца) умножается на минор, который получается из данного при одновременном вычеркивании из него строки и столбца, в которых стоит данный член. Знаки берутся попеременно.

Так, для определителя 3 порядка получим:

$$\begin{vmatrix} a_1 & b_1 & c_1 \\ a_2 & b_2 & c_2 \\ a_3 & b_3 & c_3 \end{vmatrix} = a_1 \begin{vmatrix} b_2 & c_2 \\ b_3 & c_3 \end{vmatrix} - a_2 \begin{vmatrix} b_1 & c_1 \\ b_3 & c_3 \end{vmatrix} + a_3 \begin{vmatrix} b_1 & c_1 \\ b_2 & c_2 \end{vmatrix} = a_1(b_2c_3 - c_2b_3) - \\ - a_2(b_1c_3 - c_1b_3) + a_3(b_1c_2 - c_1b_2) = a_1 \begin{vmatrix} b_2 & c_2 \\ b_3 & c_3 \end{vmatrix} - b_1 \begin{vmatrix} a_2 & c_2 \\ a_3 & c_3 \end{vmatrix} + c_1 \begin{vmatrix} a_2 & b_2 \\ a_3 & b_3 \end{vmatrix} = \\ = a_3 \begin{vmatrix} b_1 & c_1 \\ b_2 & c_2 \end{vmatrix} - b_3 \begin{vmatrix} a_1 & c_1 \\ a_2 & c_2 \end{vmatrix} + c_3 \begin{vmatrix} a_1 & b_1 \\ a_2 & b_2 \end{vmatrix} = a_3(b_1c_2 - c_1b_2) - b_3(a_1c_2 - c_1a_2) + \\ + c_3(a_1b_2 - b_1a_2).$$

Свойства определителей

1. Если все члены одного из рядов или одной из строк определителя равны нулю, то и весь определитель равен нулю.

2. Умножение или деление всех членов одной строки (столбца) на какое-то число равносильно умножению или делению на это число всего определителя.

$$\begin{vmatrix} da_1 & b_1 & c_1 \\ da_2 & b_2 & c_2 \\ da_3 & b_3 & c_3 \end{vmatrix} = d \begin{vmatrix} a_1 & b_1 & c_1 \\ a_2 & b_2 & c_2 \\ a_3 & b_3 & c_3 \end{vmatrix}$$

3. Величина определителя не изменится, если из членов одной из строк (столбца) вычесть соответствующие члены другой строки (столбца), умноженные на один и тот же множитель.

$$\begin{vmatrix} a_1 & b_1 & c_1 \\ a_2 & b_2 & c_2 \\ a_3 & b_3 & c_3 \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} (a_1 - b_1) & b_1 & c_1 \\ (a_2 - b_2) & b_2 & c_2 \\ (a_3 - b_3) & b_3 & c_3 \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} a_1 & b_1 & c_1 \\ (a_2 - b_2) & (b_2 - b_3) & (c_2 - b_3) \\ a_3 & b_3 & c_3 \end{vmatrix}$$

4. Если в одном столбце (строке) определителя все числа, кроме одного (b_1), равны нулю, то можно понизить порядок определителя, вычеркнув столбец и строку, в которых стоит член b_1 . При этом новый определитель умножается на b_1 со знаком плюс или минус в зависимости от положения его в определителе (четный или нечетный ряд). Если определитель равен нулю (а в нашем случае это так, что будет показано ниже), то перемену знака и сокращение на общий множитель учитывать не надо.

$$\begin{vmatrix} b_1 & b_1 & c_1 \\ a_2 & 0 & c_2 \\ a_3 & 0 & c_3 \end{vmatrix} = - \begin{vmatrix} b_1 & a_1 & c_1 \\ 0 & a_2 & c_2 \\ 0 & a_3 & c_3 \end{vmatrix} = -b_1 \begin{vmatrix} a_2 & c_2 \\ a_3 & c_3 \end{vmatrix}$$

Д.С. Коржинский (1972) предложил свой способ применения метода определителей для расчета уравнений реакций в многокомпонентных системах.

Пусть в системе три виртуальных инертных компонента - a_1, b_1, c_1 . Согласно правилу фаз, при двух переменных факторах равновесия число минералов, устойчивых в неинвариантной точке, равно 5 - А, В, С, Д, Е.

Составы этих минералов:

$$A = a_A a + b_A b + c_A c$$

$$C = a_C a + b_C b + c_C c$$

$$B = a_B a + b_B b + c_B c$$

$$D = a_D a + b_D b + c_D c$$

$$E = a_E a + v_E v + c_E c$$

Здесь a_I, v_I, c_I - единичные количества инертных компонентов,

a_A, v_A, c_A - числовые коэффициенты.

Далее, для расчета всех моновариантных реакций данного пучка составляется нижеследующая таблица - матрица пучка:

A a_A v_A c_A

B a_B v_B c_B

C a_C v_C c_C

D a_D v_D c_D

E a_E v_E c_E

В матрице число строк на единицу больше числа столбцов. Вычеркивая поочередно по одной строке, получаем пять определителей, в каждом из которых первый столбец - символы минералов. Раскрыв все определители, получаем пять уравнений моновариантных реакций. Так, для реакции (A) имеем определитель

$$(A) = \begin{vmatrix} B & a_B & v_B & c_B \\ C & a_C & v_C & c_C \\ D & a_D & v_D & c_D \\ E & a_E & v_E & c_E \end{vmatrix} = 0$$

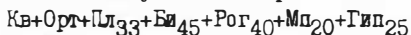
Равенство определителя нулю легко доказывается, если вместо символов минералов B, C, D, E подставить их значения, а затем, умножив второй столбец на a , третий на v , четвертый на c , вычесть их из первого.

$$(A) = \begin{vmatrix} B & a_B & v_B & c_B \\ C & a_C & v_C & c_C \\ D & a_D & v_D & c_D \\ E & a_E & v_E & c_E \end{vmatrix} = \frac{I}{авс} \begin{vmatrix} a_B a + v_B v + c_B c; a_B a; v_B v; c_B c \\ a_C a + v_C v + c_C c; a_C a; v_C v; c_C c \\ a_D a + v_D v + c_D c; a_D a; v_D v; c_D c \\ a_E a + v_E v + c_E c; a_E a; v_E v; c_E c \end{vmatrix} = 0$$

Как применяется метод определителей к расчету моновариантных реакций, увидим ниже при знакомстве с диаграммой Д.С. Коржинского (1972) для пород гранитоидного состава, которую мы приводим в сокращенном изложении и потому за всеми подробностями отсылаем к работе автора.

Диаграмма химических потенциалов K_2O и Na_2O
для магматических и метаморфических пород гранитоидного состава

Путем петрографических наблюдений для высокотемпературных пород указанного состава установлен равновесный парагенезис



Составы минералов:

Мп - $Ca(Mg, Fe)Si_2O_6$; Рог - $H_{0,8}Na_{0,6}Ca_2(Mg, Fe)_{4,2}AlFe_{0,4}^{3+}Si_6O_{21}$;

Гип - $(Mg, Fe)SiO_3$; Бл - $H_4K_2(Mg, Fe)_{4,4}Al_3Fe_{0,8}^{5+}Si_6O_{25,1}$; Пл₃₃ - $2NaAlSi_3O_8 \cdot CaAl_2Si_2O_8$; Орт - $KAlSi_3O_8$; Кв - SiO_2 .

Система состоит из семи компонентов: SiO_2 , Al_2O_3 , MgO , FeO , CaO , Na_2O , K_2O (H_2O при метаморфизме всегда вполне подвижна) и семи минералов, т.е. при произвольных заданных T и P является невариантной. При этом фазы должны иметь фиксированный состав, что и показано индексами при символах минералов.

Если при заданных T и P в данном парагенезисе исчезнет гиперстен, ассоциация из остальных шести минералов станет моновариантной - появится возможность изменения одного параметра, например железистости темноцветных минералов, так как FeO изоморфно с MgO . Но при этом FeO ни в одной из фаз не достигает насыщения, что позволяет объединить FeO и MgO в один компонент $(Mg, Fe)O$.

Получаем шесть компонентов в системе из шести минералов. Если принять, что K_2O и Na_2O являются вполне подвижными компонентами,*) определяющими равновесия в этой системе, то, в соответствии с правилом фаз ($F = 4 + 2 - 6$), имеем невариантное равновесие (при T и P постоянных).

Кроме породообразующих минералов, в породах гранитоидного состава присутствуют акцессорные минералы: сфен, апатит, циркон, ортит, пирротин, каждый из которых несет по обособленному компоненту; именно поэтому эти минералы здесь не рассматриваются. Fe^{3+} является избыточным компонентом, насыщающим все темноцветные минералы и входящим в избыточный минерал магнетит.

*) В общем случае в системе возможны и другие вполне подвижные компоненты, но химические потенциалы их постоянны.

Затем для расчета пучка составляется таблица составов минералов.

	SiO ₂	Al ₂ O _{3/2}	(Mg,Fe)O	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	H ₂ O	Fe ₃ O ₄
Кв	1	0	0	0	0	0	0	0
Орт	3	1	0	0	0	0,5	0	0
Пл	8	4	0	1	1	0	0	0
Би	6	3	4	0	0	1	2	0,4
Рог	6	1	4	2	0,3	0	0,4	0,2
Мп	2	0	1	1	0	0	0	0

В последнем столбике из составов Би и Рог выносятся "молекула" избыточного магнетита; например, в формуле биотита количество Fe^{3+} равно 0,8 ф.е. Вместе с 0,4 ф.ед. Fe^{2+} биотита оно даст 0,4 "молекулы" магнетита.

Левая часть таблицы составов представляет матрицу пучка. Вычеркивая поочередно каждую строку, получаем шесть определителей для шести уравнений моновариантных реакций.

Рассчитаем реакцию на луче (Мп).

$$(Мп) = \begin{vmatrix} \text{Кв} & 1 & 0 & 0 & 0 \\ \text{Орт} & 3 & 1 & 0 & 0 \\ \text{Пл} & 8 & 4 & 0 & 1 \\ \text{Би} & 6 & 3 & 4 & 0 \\ \text{Рог} & 6 & 1 & 4 & 2 \end{vmatrix} = 0$$

Упростим определитель. Для этого числа четвертого столбца определителя 1 разделим на 4; вычтем из чисел второго столбца определителя 2 числа третьего, умноженные на 2; вычтем из чисел третьего столбца определителя 3 числа четвертого - придем к определителю 4.

$$(Мп) = \begin{vmatrix} \text{Кв} & 1 & 0 & 0 & 0 \\ \text{Орт} & 3 & 1 & 0 & 0 \\ \text{Пл} & 8 & 4 & 0 & 1 \\ \text{Би} & 6 & 3 & 1 & 0 \\ \text{Рог} & 6 & 1 & 1 & 2 \end{vmatrix} \begin{matrix} 2 \\ 3 \end{matrix} = \begin{vmatrix} \text{Кв} & 1 & 0 & 0 & 0 \\ \text{Орт} & 1 & 1 & 0 & 0 \\ \text{Пл} & 0 & 4 & 0 & 1 \\ \text{Би} & 0 & 3 & 1 & 0 \\ \text{Рог} & 4 & 1 & 1 & 2 \end{vmatrix} \begin{matrix} 4 \\ 4 \end{matrix} = \begin{vmatrix} \text{Кв} & 1 & 0 & 0 & 0 \\ \text{Орт} & 1 & 1 & 0 & 0 \\ \text{Пл} & 0 & 4 & 0 & 1 \\ \text{Би} & 0 & 2 & 1 & 0 \\ \text{Рог} & 4 & 0 & 1 & 2 \end{vmatrix}$$

Далее можно раскрывать определитель обычным способом или же уменьшать его порядок, используя горизонтальные строки (см. четвертое свойство определителей на стр.78).

Для понижения порядка определителя 4 вычитаем из чисел второй строки числа первой, а из чисел пятой — числа первой, умноженные на 4. Получаем определитель 5, порядок которого понижается на единицу, так как раскрывая его по второму столбцу, вычеркиваем этот столбец и первую строку.

$$(Mn) = \begin{vmatrix} & 5 \\ \text{Кв} & 1 & 0 & 0 & 0 \\ \text{Орт-Кв} & 0 & 1 & 0 & 0 \\ \text{Пл} & 0 & 4 & 0 & 1 \\ \text{Би} & 0 & 2 & 1 & 0 \\ \text{Рог-4Кв} & 0 & 0 & 1 & 2 \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} \text{Орт-Кв} & 1 & 0 & 0 \\ \text{Пл} & 4 & 0 & 1 \\ \text{Би} & 2 & 1 & 0 \\ \text{Рог-4Кв} & 0 & 1 & 2 \end{vmatrix} = 0$$

Следующее упрощение — числа первой строки, умноженные на 4, вычитаются из чисел второй строки, а умноженные на 2 — из третьей. В результате вычеркиваются второй столбец и первая строка.

$$(Mn) = \begin{vmatrix} & 6 \\ \text{Орт-Кв} & 1 & 0 & 0 \\ \text{Пл-4 (Орт-Кв)} & 0 & 0 & 1 \\ \text{Би-2 (Орт-Кв)} & 0 & 1 & 0 \\ \text{Рог-4Кв} & 0 & 1 & 2 \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} \text{Пл-4 Орт+4Кв} & 0 & 1 \\ \text{Би-2 Орт+2Кв} & 1 & 0 \\ \text{Рог-4 Кв} & 1 & 2 \end{vmatrix} = 0$$

Вычитая из третьей строки определителя 6 удвоенную первую, приходим к определителю 7.

$$(Mn) = \begin{vmatrix} & 7 \\ \text{Пл-4 Орт+4Кв} & 0 & 1 \\ \text{Би-2 Орт+2Кв} & 1 & 0 \\ \text{Рог-4 Кв-2 (Пл-4 Орт+4Кв)} & 1 & 0 \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} \text{Би-2 Орт+2Кв} & 1 \\ \text{Рог-12Кв-2Пл+8 Орт} & 1 \end{vmatrix} = 0$$

Откуда

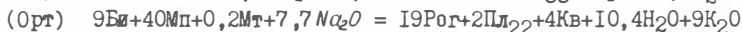
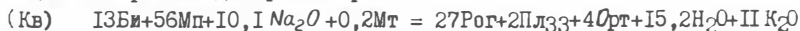
$$\text{Би-2 Орт+2Кв-Рог+12Кв+2Пл-8 Орт} = 0, \text{ или}$$

$$\text{Би+2Пл+14Кв} = 10 \text{ Орт+Рог.}$$

Подставив формулы вместо символов минералов, проверив правильность уравнения по инертным компонентам, уравняв содержания вполне подвижных и избыточных компонентов в обеих частях уравнения, получим окончательный результат:

$$\begin{aligned} & H_4 K_2 (Mg, Fe)_{4,4} Al_3 Fe_{0,8}^{3+} Si_6 O_{25,1} + 2 (2 Na Al Si_3 O_8 \cdot Ca Al_2 Si_2 O_8) + 14 SiO_2 + \\ & + 4 K_2 O = H_{0,8} Na_{0,6} Ca_2 (Mg, Fe)_{4,2} Al Fe_{0,4}^{3+} Si_5 O_{21,0} + 10 K Al Si_3 O_8 + \\ & + 1,7 Na_2 O + 1,6 H_2 O + 0,2 Fe_2 O_3. \end{aligned}$$

У Д.С.Коржинского приводится еще один пример расчета более сложной реакции на луче (Кв). Мы ограничимся сказанным, выписав уравнения пяти остальных моновариантных реакций, которые необходимы для построения диаграммы (рис.31).



Нанесем на диаграмму (рис.31) луч (Мп), для которого $tg \alpha = \frac{4,0}{1,7} = 2,3$. Для этого в определенном масштабе от инвариантной точки па-

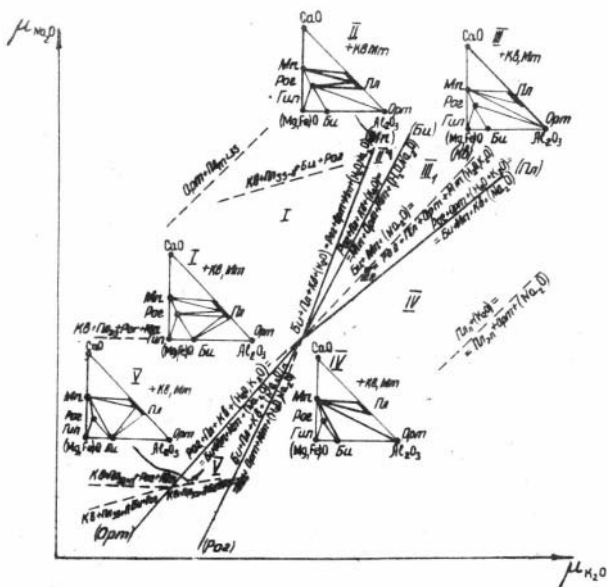


Рис.31. Диаграмма парагенезисов гранитоидных пород в зависимости от химических потенциалов калия и натрия.

паралельно осям координат откладываются коэффициенты при Na_2O и K_2O в уравнении реакции, причем откладываются в "противоположных" направлениях - коэффициент при Na_2O по оси K_2O и наоборот (луч,

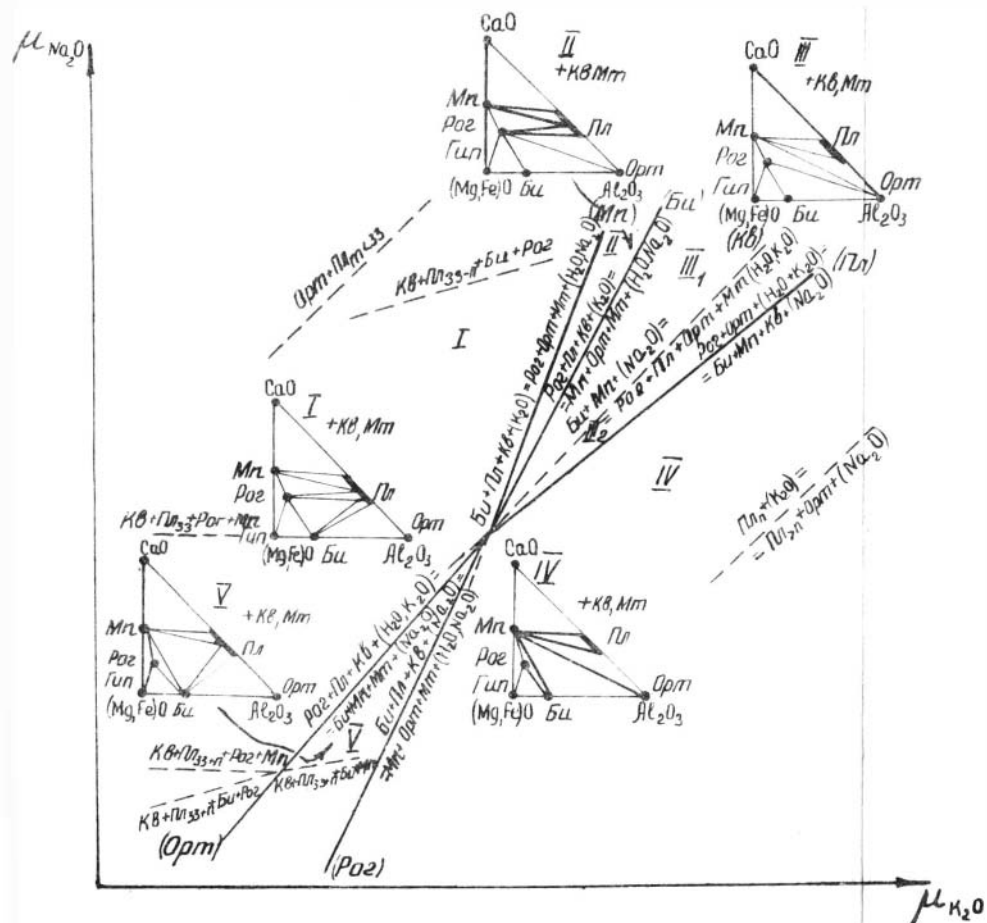


Рис.31. Диаграмма парагенезисов гранитоидных пород в зависимости от химических потенциалов калия и натрия (см.с.84)

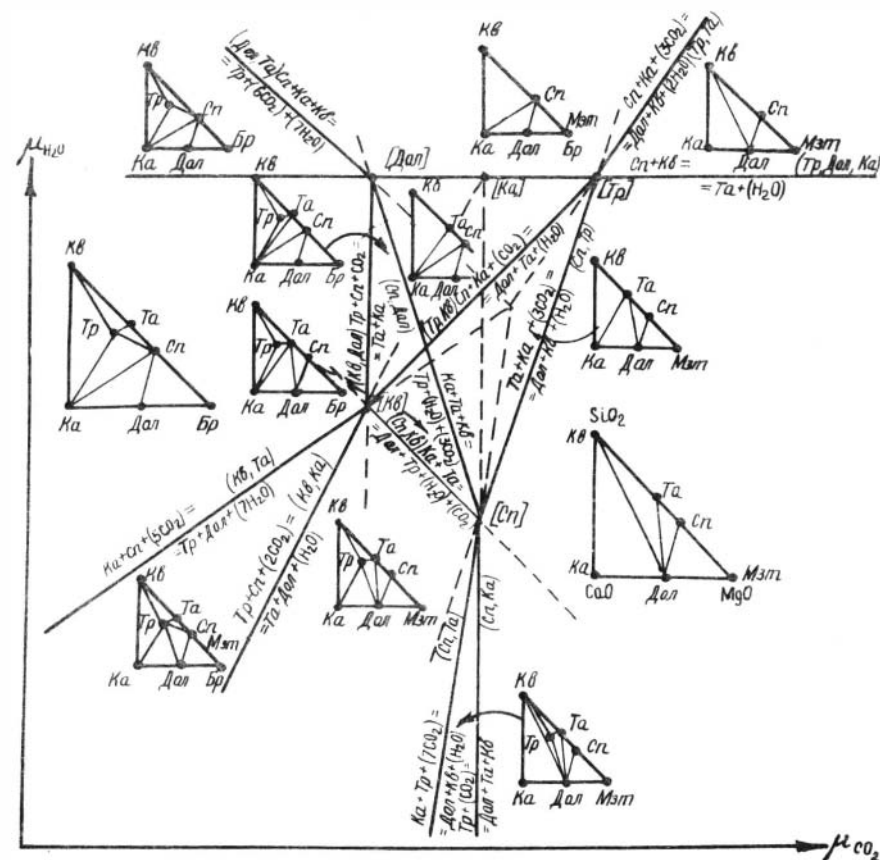


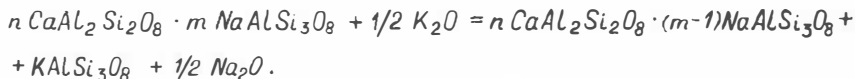
Рис.33. Диаграмма химических потенциалов μ_{CO_2} - $\mu_{\text{H}_2\text{O}}$ в системе CaO-MgO-SiO_2 (см.с.89)

на котором реакция зависит только от одного K_2O , вертикален, следовательно, луч, на котором реакция больше зависит от K_2O , чем от Na_2O , должен быть круче, приближаться к оси Na_2O). Диагональ полученного прямоугольника – искомый луч. Нанеся таким же способом еще один луч, по правилу Скрейнемакера легко определяют стабильные и метастабильные окончания обоих лучей.*)

При полном развитии пучка получим диаграмму (рис.31), на которой луч (Кв) изображен пунктирной линией, так как дальше рассматриваются только кварцсодержащие породы. В этом случае SiO_2 является избыточным компонентом, число виртуальных инертных компонентов сокращается до трех, что позволяет дивариантные парагенезисы в полях диаграммы изобразить на треугольнике концентраций $CaO-(Mg, Fe)O-Al_2O_3$. Как дополнительные на этих треугольниках присутствуют парагенезисы Гип+Бн+Рог, Гип+Рог+Мп, которые в моновариантных реакциях на лучах участия не принимают и потому устойчивы во всех полях.

Большинство природных минералов имеет переменный состав, вследствие чего каждый треугольник поля отвечает точке с заданными потенциалами K_2O и Na_2O и будет количественно меняться от точки к точке без изменения типов парагенезисов. Именно переменность состава минералов является основой для дальнейшего развития диаграммы.

Наиболее просто определяется изменение состава в плагиоклазах, для которых имеет место реакция



Следовательно, повышение концентрации K_2O (или понижение концентрации Na_2O) приводит к повышению основности плагиоклаза в равновесии с ортоклазом. Как следует из рис.32, реакция $(Мп, Рог, Бн)Пл_1 + K_2O = Пл_2 + Орт + Na_2O$ происходит в двухкомпонентной системе, т.е. имеем вырожденное равновесие с двунаправленным лучом. Угол наклона луча $tg \alpha = 1$. Таким образом, через неинвариантную точку под углом 45° проходит линия равновесия $Пл_{33} + Орт$. Для плагиоклазов иного со-

ж) В связи с переменностью составов минералов коэффициенты реакции (в том числе и коэффициенты при вполне подвижных компонентах) в различных точках луча будут меняться, следовательно, будет меняться тангенс угла наклона последнего. Поэтому в общем случае, при переменном характере состава фаз, лучи изображаются кривыми линиями. Прямая – это частный случай моновариантного равновесия при постоянстве состава реагирующих фаз. На диаграмме 31 лучи условно правят за прямые.

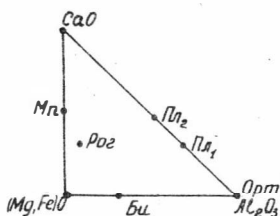


Рис. 32. Выводное равновесие $Пл_1 + K_2O = Пл_2 + Орт + Na_2O$ на диаграмме рис. 31.

става будем иметь серию параллельных линий, которые пересекают все поля диаграммы. Чем основнее состав плагиоклаза в ассоциации с ортоклазом, тем правее и ниже от центра в полях IY и U проходят соответствующие линии, чем кислее – тем левее и выше в полях I, II и III.

Дальнейшая конкретизация диаграммы – линии постоянного состава плагиоклаза (без ортоклаза) в четырехминеральных парагенезисах. За подробностями,

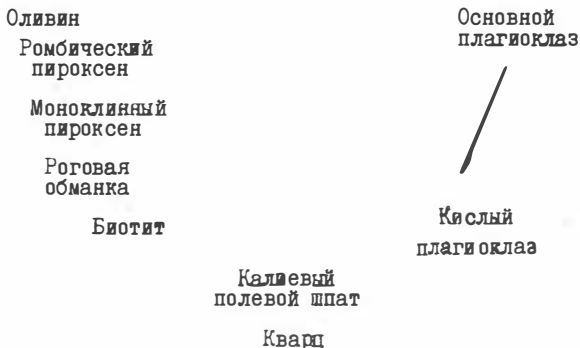
касаящимися построения таких линий, отсылаем к книге Д.С. Коржинского. Отметим только, что эти линии для каждого конкретного парагенезиса относятся только к данному полю и заканчиваются (или начинаются) на моновариантных лучах.

Проследим, как меняются дивариантные парагенезисы в породах гранитоидного состава при изменении химических потенциалов K_2O и Na_2O .

В поле I устойчивы парагенезисы Рог+Мп+Пл; Рог+Би+Пл; Би+Пл+Орт. Д.С. Коржинский называет его полем нормальных гранитоидов. При увеличении μ_{K_2O} т.е. при переходе к полям II и III, должна возрастет роль калийсодержащих минералов и парагенезисов. Действительно, в поле II имеем уже две ортоклазсодержащие ассоциации – Рог+Би+Орт и Рог+Мп+Орт (поле гранитоидов повышенной щелочности типа граносиенитов). А в поле III ортоклаз участвует во всех трех парагенезисах (поле сиенитовых пород). Щелочность поля IY типична для калиевых пород типа монзонитов. В поле U ортоклаз участвует только в одном парагенезисе. При переходе от этого поля к полю I возрастает роль натрийсодержащих минералов, о чем свидетельствует появление линии Пл+Рог (вместо линии Би+Мп) на треугольнике поля I.

В курсе "Физико-химические основы минералогии и петрографии", предшествующем данному курсу, рассматривается реакционный ряд Боуэна, который определяет порядок кристаллизации минералов из магмы.

В соответствии с этим рядом роговая обманка и вышестоящие феррические минералы невозможны с ортоклазом, что противоречит природным парагенезисам. Несоответствие фактического материала схеме Боуэна вызвало в свое время резкую критику ее и даже полное отрицание.



Построенная Д.С. Коржинским диаграмма позволила ему объяснить это несоответствие. Он показал, что кристаллизация по схеме Боуэна имеет место в магме поля I, характеризующейся определенным соотношением концентраций щелочей. При отклонении щелочности магмы от значений ее в поле I происходит сдвиг ветвей ряда Боуэна относительно друг друга. Так, при повышении концентрации калия K_2O вытесняет CaO из анортитового компонента в плагиоклазе, в результате чего ортоклаз вместе с кислым плагиоклазом становится устойчивым вначале с роговой обманкой, а затем и моноклинным пироксеном (CaO уходит в феррические минералы).

Диаграммы в координатах химических потенциалов вполне подвижных компонентов широко вошли в литературу, так как они позволяют выявлять изменение парагенезисов в зависимости от поведения вполне подвижных компонентов. В применении к магматическим породам они позволяют выяснить "все детали изменения щелочности магмы в разных ее массивах и фазах и в фазах одного массива".

Диаграммы химических потенциалов H_2O и CO_2

Д.С. Коржинским детально рассмотрена система $SiO_2 - MgO - CaO$ при вполне подвижном поведении H_2O и CO_2 (Т и Р заданы), в которой возможны такие минералы: кальцит, доломит, тальк, тремолит, серпентин, кварц. Согласно правилу фаз $F = 3 + 2 - 6 = -1$. Системы с отрицательным числом степеней свободы называются мультисистемами.

В неинвариантной точке тройной системы сосуществуют пять минералов, следовательно, число неинвариантных точек (и пучков) в данной мультисистеме будет равно числу сочетаний из шести минералов по пяти, т.е. шести.

Показано, что для развития любой мультисистемы надо рассчитать I-Г неовариантных пучков. Остальные пучки получаются построением.

В нашем случае необходим расчет двух пучков, например, без серпентина - [Сп] и без тремолита - [Тр].

Составы минералов:

Та - $H_2Mg_3Si_4O_{12}$; Тр - $H_2Mg_5Ca_2Si_8O_{24}$; Сп - $H_4Mg_3Si_2O_9$.

Матрица для пучка без серпентина:

	SiO ₂	MgO	CaO
Ка	0	0	1
Дол	0	1	1
Та	4	3	0
Тр	8	5	2
Кв	1	0	0

Раскрывая поочередно все пять определителей моновариантных реакций, получаем пять уравнений:

(Ка) - $Тр + 4CO_2 = Та + 2Дол + 4K_2O$;

(Дол) - $5Та + 4Кв + 6Ка = 3Тр + 2H_2O + 6CO_2$;

(Та) - $Тр + 3Ка + 7CO_2 = 5Дол + 8Кв + H_2O$,

(Тр) - $Та + 3Ка + 3CO_2 = 3Дол + 4Кв + H_2O$;

(Кв) - $Та + 3Ка = Тр + Дол + CO_2 + H_2O$.

Матрица пучка без тремолита имеет такой вид:

	SiO ₂	MgO	CaO
Ка	0	0	1
Дол	0	1	1
Та	4	3	0
Кв	1	0	0
Сп	2	3	0

Моновариантные реакции:

(Тр, Ка, Дол) - $Та + H_2O = Сп + 2Кв$

(Тр, Та) - $Сп + 3Ка + 3CO_2 = 3Дол + 2Кв + 2H_2O$

(Тр, Кв) - $2Сп + 3Ка + 3CO_2 = 3Дол + Та + 3H_2O$

(Тр, Сп) - реакция рассчитывалась для первого пучка.

Поставив первую неовариантную точку для пучка (Сп) в любом месте диаграммы (рис.33) и развив этот пучок обычным способом, определяем место второй неовариантной точки - (Тр). Оба пучка содержат одну общую неовариантную линию (Тр, Сп), следовательно, неовариантная точка [Тр] должна лежать на этом луче. Луч (Тр, Ка, Дол) принадлежит вырожденному равновесию, в котором участвуют только два

инертных компонента MgO и SiO_2 , и является горизонтальным (реакция не зависит от CO_2) и двунаправленным. При нанесении двух других лучей – (Та) и (Кв) – используем коэффициенты при вполне подвижных компонентах в уравнениях реакций.

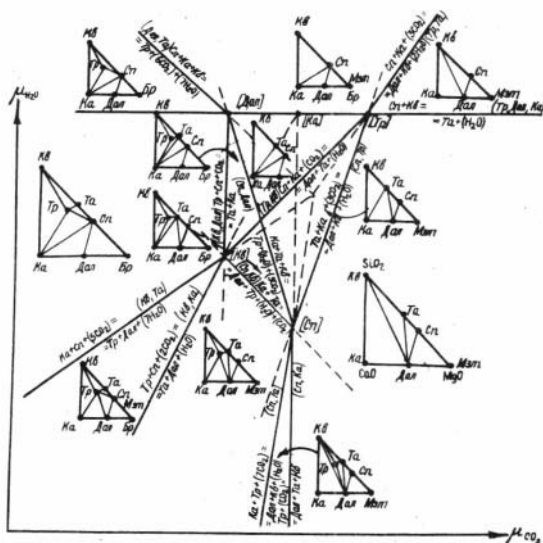


Рис.33. Диаграмма химических потенциалов $\mu_{CO_2} - \mu_{H_2O}$ в системе $CaO-MgO-SiO_2$.

ка [Ка] – лучей (Сп,Ка), (Тр,Ка), точка [Та] – лучей (Сп,Та) и (Тр,Та). Две последние точки лежат на пересечении метастабильных лучей и сами являются метастабильными. Соединив теперь между собой центры новых пучков, получим по пять моновариантных линий для каждого из них.

Д.С.Коржинский показал, что в общем случае для мультисистем с одной отрицательной степенью свободы, т.е. для систем с числом минералов, равным $k+3$ ($F = k+2 - (k+3)$), теоретически возможны два варианта диаграмм – действительный и мнимый.

Если равновесность неинвариантных парагенезисов в опорных пучках, выбранных для построения мультисистемы (на рис.33 пучки [Тр] и [Сп]), подтверждена наблюдениями в породах, сразу получаем действительный вариант.

Если же в породах изучаемого комплекса многоминеральные ассоциа-

Найдем положение остальных четырех неинвариантных точек мультисистемы, например точки [Дол]. Пучку [Тр] принадлежит луч (Тр,Дол,Ка), а пучку [Сп] – луч (Сп,Дол), на которых имеют место реакции без участия доломита. Неинвариантная точка [Дол] лежит на пересечении этих лучей. Аналогично точка [Кв] оказывается на пересечении лучей (Сп,Кв) и (Тр,Кв), точ-

ции отсутствуют, строятся обе диаграммы и затем путем сравнения реальных и запрещенных парагенезисов исключается мнимый вариант.

Химический потенциал воды в некотором смысле является функцией температуры, т.е. ось μ_{H_2O} на диаграмме рис.33 может быть сопоставлена, по мнению Д.С.Коржинского, с осью температуры, а именно: с возрастанием температуры μ_{H_2O} уменьшается. Для химического потенциала CO_2 Д.С.Коржинский предполагает прямую его связь с давлением и глубиной, что позволяет рассматривать ось μ_{CO_2} как координату глубины. Все это означает, что диаграммы потенциалов H_2O и CO_2 , построение которых не вызывает особых сложностей, могут в какой-то степени заменить более трудоемкие РТ-диаграммы, для расчета которых нередко не хватает надежных данных. Правда, на диаграммах μ_{H_2O} - μ_{CO_2} не отражаются равновесия без участия воды и уголекислоты, но таких реакций мало.

На основании связи между диаграммой μ_{H_2O} - μ_{CO_2} и диаграммой РТ можно установить последовательность превращений минералов при изменении температуры в условиях различной глубинности (см. рис.33). Так, "...продукты разложения тремолита при послемагматических процессах с понижающейся температурой и сама температура разложения будут различны в зависимости от глубинности. В условиях средних глубин тремолит распадается на кварц, тальк и кальцит, а в наименее глубинных условиях возможен распад тремолита на кварц, кальцит и серпентин (левый верхний угол диаграммы), причем в этом случае тремолит сохраняет устойчивость до более низких температур, чем в условиях больших глубин. Последний распад еще должен быть подкреплён наблюдениями. Очень интересно, что ассоциация кальцита с тальком возможна лишь для условий центральной части диаграммы (фиг.33), в пределах участка между центрами пучков [Дол], [Кв], [Сп], [Тр]. При более высоком давлении уголекислоты вместо ассоциации Ка+Та устойчива ассоциация кварца с доломитом. В приповерхностных условиях вместо Та+Ка устойчивы ассоциации тремолита с серпентином или доломитом"...

(Коржинский, 1973).

Следует отметить, что указанная трактовка диаграмм μ_{H_2O} - μ_{CO_2} вызывает у некоторых авторов возражения. Ниже приводится мнение В.С.Соболева по этому поводу (Добрецов и др., 1970):

"Если исходить из положения, что потенциал воды в системе является в основном функцией температуры, а все соответствующие диаграммы строятся с условием, что температура является постоянной, само построение подобных диаграмм является бессмысленным. Однако Д.С.Кор-

жинским сделано допущение, что последовательность реакций такой диаграммы идентична последовательности реакций аналогичной диаграммы, в которой координатой является температура; причем повышение потенциала воды отвечает снижению температуры. Это преобразование недостаточно полно разработано теоретически и не сделан целый ряд оговорок... Поэтому рядом исследователей (Хлестов, Добрецов) высказываются суждения, что построение подобных диаграмм как температурных зависимостей должно быть отброшено, и они имеют смысл лишь в качестве диаграмм, показывающих влияние изменения состава раствора в отношении H_2O и CO_2 . Но этот вопрос является дискуссионным, и автор (В.С.Соболев) придерживается мнения, что при учете сделанных оговорок построение указанных диаграмм может быть полезным для приближенного учета температуры реакций, после их соответствующего преобразования".

Классификация метаморфических пород по составу и методы их изображения на треугольниках АКФМ, АФМ, АСФ и др.

Существуют несколько различных классификаций метаморфических пород по составу, отличающихся набором классификационных признаков и степенью детальности. Для целей парагенетического и фациального анализа достаточно выделять следующие крупные группы пород.

1. Метapelиты (глиноземистые и полевошпатовокварцевые породы), образующиеся при метаморфизме глинистых и терригенных пород, кислых туфов и эффузивов, гранитоидов. Первичное происхождение часто распознать нельзя.

2. Метабазиты – метаморфизованные базальты, габбро, туфы основного состава, некоторые мергели.

3. Карбонатные породы – метаморфизованные известняки, доломиты, большинство мергелей.

4. Редкие породы: а) магнезиальные (гипербазиты), которые могут быть представлены системой $CaO-MgO-SiO_2$; б) щелочные; в) железистые; г) марганцовистые.

Три главных класса (за исключением редких пород) подразделяются на подклассы – кварцосодержащие и недосыщенные SiO_2 породы. При этом кварцосодержащие подклассы имеют наибольшее значение для фациальной классификации и парагенетического анализа, так как они резко преобладают в первом классе и достаточно широко распространены во втором и третьем классах.

Парагенетические соотношения минералов для каждого класса пород

можно изобразить графически. В книге Г.Винклера (Винклер, 1969) есть специальная глава об изображении составов пород, где дается подробная схема пересчета химического анализа при нанесении его на треугольник.

Метатеплиты моделируются системой $K_2O-MgO-FeO-Al_2O_3-SiO_2$. Они бедны CaO и Na_2O . Эти компоненты входят только в плагиоклаз и обычно исключаются из рассмотрения вместе с избыточным плагиоклазом. В наиболее важных кварцсодержащих породах исключается и SiO_2 . Различают несколько типов треугольников. При рассмотрении парагенезисов с избыточным калийсодержащим минералом (калиевым полевым шпатом или мусковитом) составы этих минералов вычитаются из других калиевых минералов (обычно биотита). Графически эта операция равносильна проекции состава биотита из точки, соответствующей калишпату или мусковиту, как показано на рис.34. Ис-

ли же избыточный калийсодержащий минерал отсутствует*) и K_2O отбросить нельзя, то используется проекция тетраэдра на треугольник $AKFM$. Здесь приходится объединять независимые компоненты Mg и Fe .

Метapelиты наиболее удобны для анализа и графического изображения и очень чувствительны к изменению условий метаморфизма в средне- и высокотемпературной области.

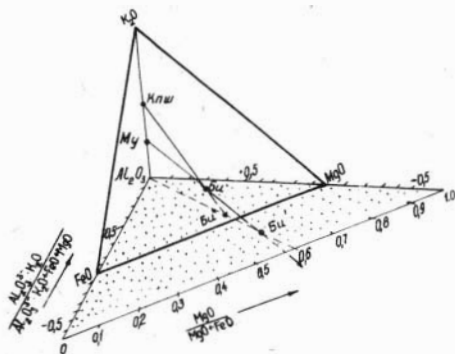


Рис. 34. Тетраэдр $K_2O-Al_2O_3-FeO-MgO$ с внешним продолжением плоскости $Al_2O_3-FeO-MgO$. Би — точка биотита внутри тетраэдра; Би' — проекция ее из точки мусковта; Би'' — то же из точки калишпата.

М е т а б а з и т ы (породы, богатые CaO и бедные CO_2) по составу близки к базальтам, которые можно изобразить в системе $\text{CaO}-\text{Na}_2\text{O}-(\text{Mg,Fe})\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-(\text{TiO}_2)$. Это сложная система, но у базальтов довольно выдержанный состав (узкие пределы колебаний содержаний компонентов), поэтому в данном случае некоторые компоненты можно объединять, а

*) Рассматриваются, например, как калишпатовые породы, так и недосыщенные K_2O породы без калишпата.

также использовать метод индекс-минералов: появление каждого нового минерала свидетельствует об изменении условий метаморфизма.

В упрощенном виде эта система изображается на треугольнике $ACF - Al - Ca - (Mg, Fe), Na_2O$ входит только в состав плагиоклаза, который, как избыточный минерал, выносится за треугольник.

По своему значению для целей фациального и парагенетического анализов метабазиты наиболее важны в низкотемпературной области и идут вслед за метапелитами в средне- и высокотемпературной областях.

Карбонатные породы богаты CaO и CO_2 , бедны Al_2O_3 и железом. Наиболее распространенные составы изображаются системой $CaO - MgO - SiO_2 - CO_2$. Все минеральные ассоциации сильно зависят от соотношения H_2O и CO_2 во флюиде, а так как состав флюида непосредственно в породе не определяется, то температуру и давление по таким породам определять трудно. Поэтому оценка T и P образования карбонатных пород осуществляется по парагенезисам других классов пород, а при известных T и P на основании анализа парагенезисов карбонатных пород можно определять парциальное давление H_2O и CO_2 при метаморфизме.

Все парагенетические треугольники — это упрощенные схемы, которые не всегда отражают истинное положение вещей — минералов в парагенезисе больше, чем изображено на треугольнике. Для более полной картины пользуются тетраэдрами, что в общем случае трудно для изображения и не наглядно, или многопучковыми диаграммами, которые позволяют пятикомпонентную систему свести к трехкомпонентной (виртуальной), поскольку концентрации двух компонентов изображаются на осях диаграммы. Сложные многопучковые диаграммы также теряют наглядность.

В наиболее общих случаях, когда добиться наглядности невозможно, разрабатываются специальные методы, использующие теорию графов. Эти методы и некоторые программы на ЭВМ, необходимые для их практического использования, разобраны в работах В.Н.Первиковой, А.Г.Краевой и в книге Н.Д.Добрецова и др. (1974).

Г л а в а IV

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ ОБ УСЛОВИЯХ МЕТАМОРФИЗМА

Оские замечания об использовании экспериментальных данных

Экспериментальные исследования широко используются в теории метаморфизма, в то же время часто раздаются возражения против применения экспериментальных данных к природным процессам. Поэтому необходимо сделать некоторые пояснения.

1) Основой для сопоставления экспериментальных и природных объектов должно быть достижение равновесия в обоих случаях. Поэтому очень важно установление равновесия в эксперименте. В экспериментах прошлых лет часто использовались стекла, коллоиды, окислы, т.е. вещества, из которых легко получить метастабильные фазы, что давало повод для сомнений в правомочности эксперимента. Сегодня экспериментаторы стараются работать с природными минералами (смесями исходных и ожидаемых конечных фаз) и получать обратимые переходы, которые являются гарантией равновесных условий.

2) В опыте обычно берутся чистые соединения, природные же системы более многокомпонентны. Поэтому при интерпретации экспериментальных данных надо учитывать дополнительные компоненты. Реальные составы смещают линии равновесия. Можно рассчитать (а затем поставить специальный эксперимент), в какую сторону и насколько будет смещаться линия.

3) Соотношения реакций в эксперименте и в природе не эквивалентны. Получаемые закономерности носят в основном предельный (запретительный) характер. Например, определено, что поле устойчивости какого-то минерала находится при $T > 500^{\circ}$. Если этот минерал присутствует в породе в равновесии с другими минералами, то они об-

разовались при T не ниже 500° (но может быть значительно выше). Если в эксперименте для простой системы установлена линия равновесия $A \rightleftharpoons B$, то более сложная реакция $B + C$ обязательно идет в поле B . В частности, $B + C$ разлагается при более низкой T , чем чистое B (см. рис. 35а). Рассмотрим конкретный пример — эксперимен-

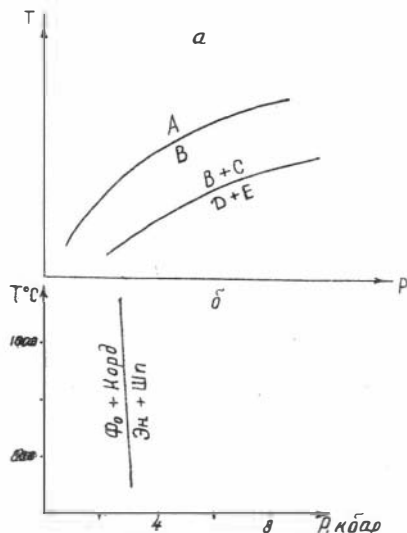


Рис. 35. Соотношение устойчивости минерала и полиминеральной ассоциации. а) общая схема, б) пример конкретной реакции (см. в тексте).

тально изученное равновесие $\Phi_0 + \text{Корд} = \text{Эн} + \text{Шп}$ (см. рис. 35б). Ассоциация форстерита с кордиеритом в природе почти не встречается, но из диаграммы следует, что более обычная в природе реакция с образованием ассоциации $\text{Эн} + \text{Шп} + \text{Д}$ (другие минералы) идет обязательно правее этой линии. Следовательно, экспериментальная кривая в простой системе определяет верхний или нижний предел устойчивости более сложных природных парагенезисов.

4) В экспериментах (особенно технически сложных) возможны различные ошибки, которые надо контролировать сопоставлением

с природными данными. История исследований знает многочисленные примеры, когда на основе природных данных были указаны ошибки в экспериментах.

Типы экспериментальных кривых

В зависимости от характера реакций все экспериментальные кривые удобно подразделить на 5 типов.

1. Полиморфные превращения и твердофазные реакции.

а) Полиморфные переходы



Анд $\rightleftharpoons$ Дис $\rightleftharpoons$ Сил

Графит $\rightleftharpoons$ Алмаз;

б) Разложение соединений

Альбит $\xrightarrow{P}$ Жд + Кв

Анортит $\xrightarrow{P}$ Грос + Дис + Кв

В реакциях этого типа летучие компоненты не участвуют, поэтому реакции не зависят от состава флюида, который оказывает лишь каталитическое действие. Зато положение многих из этих реакций в Р-Т координатах зависит от третьих компонентов. Так переход $\alpha_{Кв} \rightarrow \beta_{Кв}$ зависит от примеси германия, Анд $\rightleftharpoons$ Сил – от примеси Мп, Аб $\rightleftharpoons$ Жд + Кв – от примеси Са и Мг. В любом случае влияние примесей не препятствует использованию реакции I типа: либо содержание примесей несущественно и их можно игнорировать (бе в кварце), либо их можно учесть, в свою очередь использовать для непрерывной градуировки целого Р-Т поля (Са и Мг в жадеите). Большинство таких реакций в координатах РТ имеют крутой наклон и могут быть использованы как барометры. Есть и исключения – пологая линия для равновесия $\alpha_{Кв} \rightleftharpoons \beta_{Кв}$.

П. Реакции гидратации (с понижением Т) и дегидратации (с повышением Т). Так, с понижением Т безводный энстатит в гипербазитах замещается водосодержащими минералами – антофиллитом, тальком, серпентином и др.

Преимущество реакций этого типа в том, что большинство из них, начиная с 2 кбар, не зависят от давления – становятся очень пологими или даже горизонтальными и поэтому являются хорошими термометрами. Но эти реакции зависят от состава флюида, т.е. парциального давления H_2O , а также от примесей. Для них надо учитывать железистость, глиноземистость, отношения Na/K и пр. В целях термометрии стараются использовать те реакции, которые мало зависят от примесей и от состава флюида.

Ш, Реакции с участием углекислоты.

а) Реакции карбонатизации – декарбонатизации, т.е. реакции с участием только CO_2 . Кривые этих реакций являются крутыми в области малых давлений, до 3 кбар, а дальше выполаживаются. Поэтому их можно использовать как барометры только для контактового метаморфизма.

б) Реакции с участием CO_2 и H_2O – наиболее сложные реакции. Эти реакции в наибольшей степени зависят от состава флюида. Парциальное давление углекислоты P_{CO_2} во многом определяется составом толщ.

Поэтому как термометры эти реакции не используются. Эти кривые годятся для оценки роли CO_2 во флюиде (если известны T и P). Например, скарны характеризуются низким P_{CO_2} , так как CO_2 выносятся из пород. Скарнирующие растворы бедны CO_2 , богаты H_2O и хлоридами — NaCl , CaCl_2 и др.

IV. Реакции плавления — кристаллизации сухих и мокрых магм. Они зависят от состава системы и $P_{\text{H}_2\text{O}}$. С уменьшением $P_{\text{H}_2\text{O}}$ температура плавления повышается. Эти реакции отражают возможный механизм образования магм. Соотношение этих реакций с реакциями дегидратации позволяет оценивать $P_{\text{H}_2\text{O}}$.

V. Окислительные равновесия. Типы I–IV охватывают реакции между силикатами. К V типу относятся реакции между окислами (с участием графита и сульфидов).

- а) $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{FeO} \rightarrow \text{Fe}$;
- б) $\text{FeCO}_3 \rightarrow \text{FeO} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{Fe} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{Fe} + \text{C}$;
- в) с участием S^{--} (зависят от μ_{S}), например,
 $3\text{FeS}_2 + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 + 6\text{S}^0$.

Рассмотрим примеры этих пяти типов реакций.

I. Полиморфные и твердофазные превращения

Ни H_2O , ни CO_2 не участвуют в самих реакциях, но наличие H_2O убыстряет реакцию и способствует установлению равновесия. В отсутствие воды реакции происходят лишь при $T > 900^\circ$.

Система $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$

В этой однокомпонентной системе участвуют 3 полиморфные модификации — андалузит, силлиманит, дистен. Благодаря трудной растворимости и малому различию в энтропии фаз, равновесие в эксперименте устанавливается с большим трудом. Поэтому существует много вариантов этой диаграммы. На рис. 36 положение тройной точки принято по Альтгаузу (Althaus, 1967). Близки к ней точки 6 и 7. Остальные точки получены в старых работах (I) или при сильно заниженных давлениях и температурах (3, 4, 8), что не соответствует природным наблюдениям.

Эта диаграмма используется, главным образом, как барометр; при равной T комплексы, содержащие андалузит, образовались при меньшем давлении, чем дистенсодержащие породы.

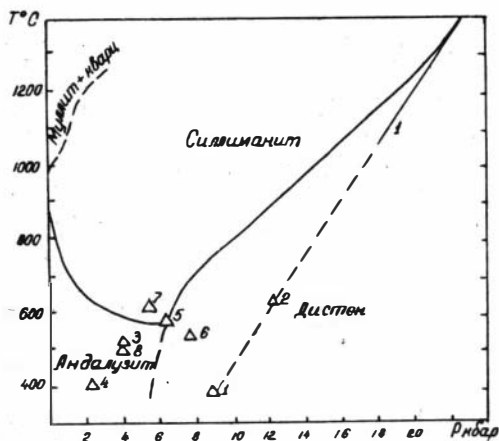


Рис.36. Система $Al_2O_3-SiO_2$. 1 - тройная точка и линия по данным Clark, Robertson, Birch, 1957. 2 - тройная точка по В.С.Соболеву (1961) с учетом I и природных температур; 3-8 - тройные точки по: 3 - Newton, 1966. 4 - Weill, 1966. 5 - Althaus, 1967. 6 - Пучин и Хитаров, 1968; 7 - Richardson et al., 1969. 8 - Holdaway, 1971 (см. обзор Добрецов и др., 1970; Miyashiro, 1975).

Влияние примесей марганца на равновесие Анд - Сил обсуждалось ранее (стр.35). Роль, аналогичную Mn , для пары силлиманит-дистен играет хром, растворяющийся в дистене в значительных количествах.

Система $NaAlSi_3O_8 - SiO_2$

Эта система ограничивает область устойчивости альбита и жадеита. Кривая распада сухого анортита (рис.37) лежит при более низких P , чем кривая альбита.

В присутствии воды анортит разлагается еще раньше (см. рис.41). Плаггиоклазы устойчивы только в земной коре. В мантии вместо них появляются гранаты и пироксены.

Равновесие $Ab \rightarrow Jd + Kfs$ зависит от примеси других компонентов (диопсида, эггирина, энстатита), которые сдвигают линии в сторону меньших давлений.

Содержание жадеитового компонента в моноклинном пироксене в равновесии с альбитом и Кв используется как барометр, по которому мож-

Рис.37. Система $NaAlSiO_4 - SiO_2 - H_2O$. Для сравнения добавлена линия разложения анортита (Ан) на Грос+Дис+Кв. Затрихованы области неопределенности (по экспериментальным данным разных авторов) линий реакций: $Ab = Анц+Кв+H_2O$; $Ab+He = Жд+Анц = Жд+H_2O$ (учетом твердого раствора SiO_2 в анализиме) и $Ab = Жл+Кв$. Ab_1 - низкотемпературный альбит; Ab_2 - высокотемпературный альбит (см. Добрецов, 1974).

но оценить нижний предел давления. Если в породе присутствует пироксен, содержащий 60% жадеитового компонента, альбит и кварц, то при $T = 500^{\circ}$, $P \approx 12$ кбар (рис.37). В поле эклогитов омфацит в ассоциации с кварцем содержит не менее 30% жадеита.

Система CaCO_3

Реакция кальцит $\rightleftharpoons$ арагонит очень легко идет и в ту и в другую сторону. Поле устойчивости арагонита (рис.38) находится при высоких давлениях. Но арагонит встречается и на земной поверхности, где он образуется по правилу ступеней Оствальда либо при кристаллизации пересыщенных далеких от равновесия растворов, либо из аморфного вещества раковин.

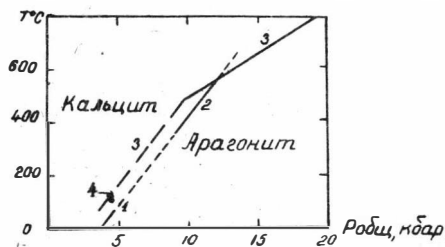


Рис.38. Переход кальцита в арагонит по данным: 1 - Jamison, 1953; 2 - Clark, 1957; 3 - Boettcher & Wyllie, 1967, 1968 - с учетом перехода $\text{Ca}_1 \rightleftharpoons \text{Ca}_2$. 4 - точка перехода по Crawford, Yfe, 1964.

Арагонит очень редко встречается в метаморфических породах, так как при медленном подъеме толщи легко переходят в кальцит. Наблюдать его в метаморфических породах можно в особых случаях - при очень резком снижении P и T . В этих случаях арагонит является барометром, и, кроме того, эту кривую можно использовать для расчета скорости подъема толщи на поверхность.

На кривую кальцит-арагонит влияет примесь стронция.

Другие важные твердофазные превращения - реакции эклогитизации, устойчивости широпы, кордиерита и шпинели - разберем позже, при характеристике конкретных фаций.

П. Реакции гидратации-дегидратации

Эти реакции являются геологическими термометрами, так как для большинства из них линии равновесия, начиная примерно с 2 кб, горизонтальны. При использовании этих термометров необходимо знать $P_{\text{H}_2\text{O}}$, так как экспериментально диаграммы изучаются при $P_{\text{H}_2\text{O}} = P_{\text{общ}}$, а в природных процессах $P_{\text{H}_2\text{O}} \neq P_{\text{общ}}$. Повышение $P_{\text{общ}}$ (при $P_{\text{H}_2\text{O}} = \text{const}$)

или понижении парциального давления воды во флюиде повышают Т дегидратации (см. ниже).

Система $MgO - SiO_2 - H_2O$.

Моделирует гидратацию гипербазитов упрощенного состава (без учета железа и хрома). Здесь возможны следующие минералы: периклаз — MgO , брусит — $Mg(OH)_2$, форстерит — Mg_2SiO_4 , энстатит — $MgSiO_3$, серпентин, антофиллит, тальк (см. Приложение I), кварц. Пер, Кв, Фо и Эн — безводные минералы. Ант — маловодный ромбический амфибол. Бр, Сп, Та — богаты водой.

Диаграмма (рис.39) отображает минеральные преобразования в гипербазитах при понижении (повышении) температуры. Рассмотрим треугольники фаз при $P_{H_2O} = 2$ кбар.

П о л е I

$T > 800^\circ C$. Крестиком на треугольниках (рис.39б) отмечен состав обычных гипербазитов. При $T > 800^\circ$ гипербазиты в присутствии воды не испытывают никаких изменений.

П о л е II

$T = 700-760^\circ$. В кварцсодержащих породах появляется антофиллит. Ниже поля II лежат кривые: а) Ант + Кв + $H_2O = Ta$ (внутри треугольника Эн-Кв- H_2O появляется тальк) и б) Эн + $H_2O = Ант + Фо$ (в гипербазитах появляется антофиллит).

П о л е III

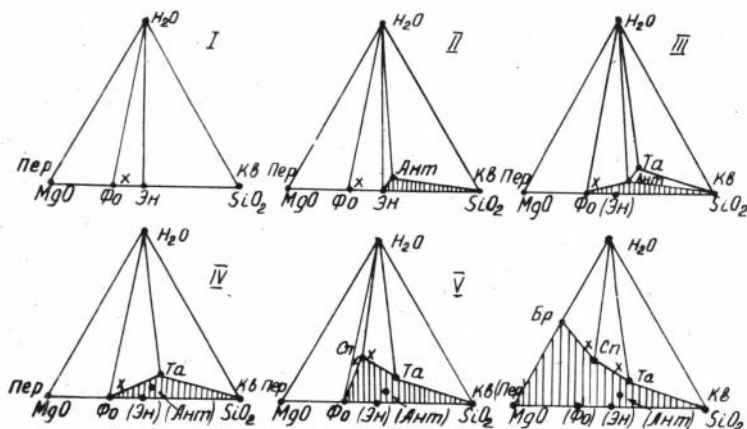
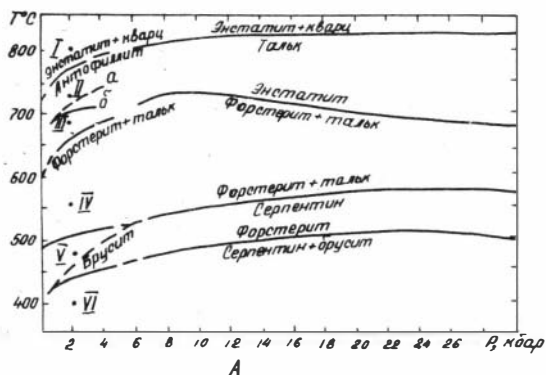
$T = 650-700^\circ$. Для кварцсодержащих пород характерна ассоциация Та+Кв, для гипербазитов — Фо+Ант. Энстатит сам по себе устойчив, но в присутствии воды исчезает. Это поле по температуре узкое, поэтому форстерит-антофиллитовые породы редки.

П о л е IV

$T = 520-650^\circ$. В чисто водных условиях возможны Та + Фо и Та + Кв. Эн и Ант могут быть устойчивы только в отсутствие свободной H_2O .

П о л е V

$T = 440-520^\circ$. Брусит еще не появляется. В гарцбургитах возникает парагенезис Сп + Фо, в более богатых энстатитом гипербазитах —



Б

Рис.39. Система $MgO - SiO_2 - H_2O$

А - экспериментальные кривые. Линия а - $Ant + Kв + H_2O = Ta$; б - $Эн + H_2O = Ant + \Phi_0$; в - $Ant + H_2O = \Phi_0 + Ta$. Б - треугольники фаз для полей, которым соответствуют точки I-VI на верхней диаграмме.

Сп + Та. Заттрихованная область при наличии свободной H_2O нереальна.

Поле VI

$T \leq 400^\circ$. По гипербазитам развиваются тальковые или бруситовые

серпентины и тальк-кварцевые породы. Положение реакции $\text{Пер} + \text{H}_2\text{O} = \text{Бр}$ до сих пор дискуссионно. Вероятно, она должна быть более пологой, чем на рис.39а. Природные и экспериментальные данные не совпадают – в эксперименте брусит получается при более высоких T , чем в природе.

Таким образом, с понижением температуры (в присутствии H_2O) первично безводные перидотиты испытывают последовательно такие преобразования. Сначала появляется антофиллит в ассоциации с форстеритом (в кварцсодержащих породах антофиллит появляется раньше). Затем антофиллит исчезает и в гипербазитах появляется тальк – $\text{Ta} \pm \text{Fo}$ (в кварцсодержащих $\text{Ta} + \text{Kv}$). Последний парагенезис устойчив до самых низких T . Далее в гипербазитах появляется серпентин (с Ta или Fo) и в конце – серпентин с бруситом. С понижением T безводные минералы вытесняются водными, все более богатыми водой. Форстерит, энстатит, антофиллит при низких температурах могут сохраняться только в отсутствие водного флюида.

В форстерит-энстатитовой породе воды нет совсем, а в серпентинитах ее уже 15 и более % вес. Следовательно, при дегидратации серпентинита выделяется около 15% вес. воды, а в объемных % почти столько же, каков объем твердой породы.

В гипербазитовой магне воды мало, автосерпентинизация захватывает около 30% породы. Поэтому чистые серпентиниты всегда образуются при притоке воды из вмещающих пород (аллосерпентиниты). В серпентинитах часты реликты оливина и редко энстатита, ибо, как считают некоторые исследователи, притоку воды в отдельные участки мешает увеличение объема при серпентинизации. Но часто серпентинизация прекращается при $T > 400^\circ\text{C}$, оливин равновесен с серпентином, а энстатит замещен серпентином (баститом) и тальком.

В л и я н и е п р и м е с е й. Примесь железа снижает T этих реакций. Так, в присутствии железа серпентин может появиться не при 500° , а при 450° . Присутствие газов во флюиде – CO_2 , Ar и др. – также понижает температуру реакций, а антофиллит не появляется совсем или появляется очень редко.

Система $\text{K}_2\text{O} - (\text{Mg}, \text{Fe})\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ (без CaO).

Эта система, как мы отмечали, моделирует метаморфизм глинистых осадков. Она включает несколько частных систем (см. обзор Доброцов и др., 1970), но мы ограничимся изложением упрощенного суммарного варианта (рис.40). Суть превращений заключается в том, что, нагрее-

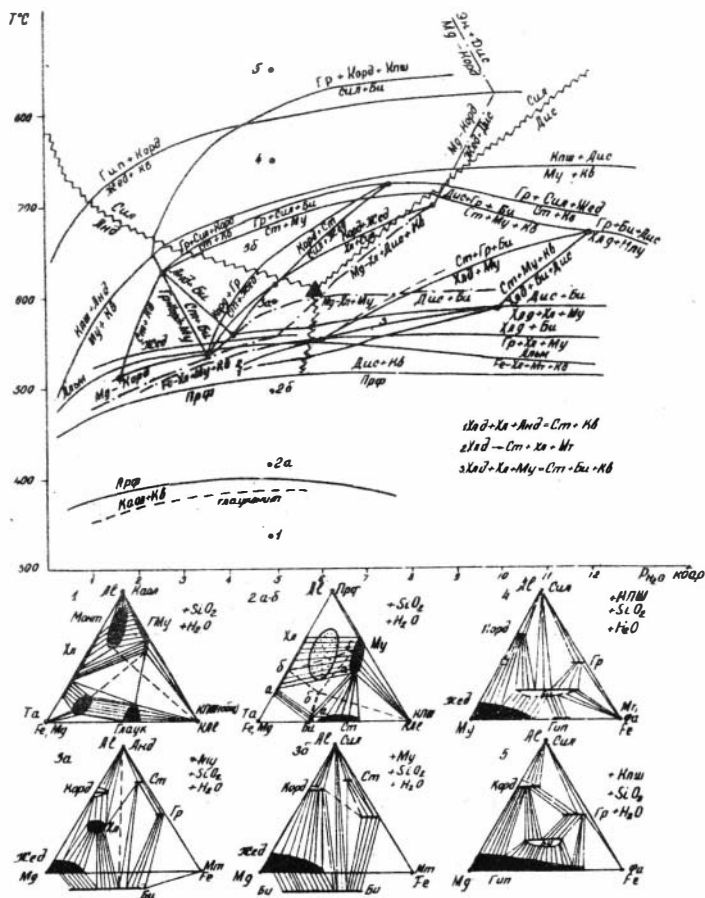


Рис.40. Экспериментальные данные, иллюстрирующие метаморфические превращения в породах иллитного состава. А - экспериментальные кривые (см. обзор Дзобрезов и др., 1970). Б - схематические треугольники фаз, отображающие минеральные ассоциации для точек 1-5, отмеченных на рис.А и в тексте. Вверху справа у треугольников указаны избыточные фазы. Линии с точками относятся к предполагаемым магнетитовым (Mg - кордьерит, Mg - хлорит) или железистым (Fe - хлорит) составам.

вая глины (при $P_{H_2O} = 2-5$ кбар), мы постепенно превращаем их в гнейсы. До 300^0 глины почти не изменяются. В интервале $300-370^0$ исчезают почти все глинистые минералы. (По экспериментальным данным, при $P_{H_2O} = P_{обл}$ часть глинистых минералов устойчивы примерно до 400^0 . В природе они разрушаются раньше — около $350-300^0$, так как в природе, в отличие от эксперимента, $P_{H_2O} < P_{обл}$, а кроме того, разлагаются не чистые минералы, а их смеси при переменном составе минералов, что также происходит при более низкой Т).

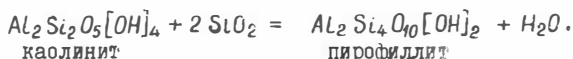
Рассмотрим последовательно несколько типичных состояний (точки I-5 на рис.40).

Точка I (рис.40). Т 350^0 . Составы всех минералов очень сложные, поэтому представленный треугольник АКГМ схематичен.

В интервале $350-450^0$ почти одновременно исчезнут все глинистые минералы. Последними исчезают монтмориллонит и каолинит. Устойчивость хлорита зависит от содержания примесей — железа и алюминия, причем влияние железистости и глиноземистости могут быть противоположны по знаку. Зависимость температуры разложения хлоритов от содержания в них Fe сложная (см. рис.51).

Хлориты устойчивы лишь при низкотемпературном метаморфизме. При возрастании Т поле хлоритов резко сокращается, и выше 550^0 устойчивы хлориты узкого интервала составов.

Точки 2а-б. Т = $400-500^0$ С. Пирофиллит появляется за счет реакции.



Пирофиллит используется в качестве термометра (устойчив в узком интервале температуры) и показателя рН среды метаморфизма, так как он устойчив только в кислой среде и при отсутствии К и Na. Поэтому пирофиллит редок. В точке 2а вначале появляется малоглиноземистый биотит, а затем, с повышением Т, составы всех фаз смещаются, они обогащаются глиноземом, и в точке 2б, как схематически показано на рис.40, биотит появляется в поле составов обычных метапелитов в ассоциации Бм + Фенг + Хл.

Далее, внутри интервала $500-550^0$ происходят несколько реакций: разложение пирофиллита: Прф → Анд (Дис) + Кв; появление кордиерита:

$\text{Mg} \rightarrow \text{Хл} + \text{Анд} (\text{Прф}) + \text{Кв} \rightarrow \text{Корд}$; ставролита: $\text{Хлд} + \text{Анд} \rightarrow \text{Ст} + \text{Кв}$ и альмандина: $\text{Fe} \rightarrow \text{Хл} + \text{Мт} + \text{Кв} \rightarrow \text{Альм}$.

Альмандин, кордиерит, ставролит отличаются по железистости, поэтому при изображении их составов надо воспользоваться треуголь-

вектом AFM.

Точки За-Зб. $T = 550-700^{\circ}$. Треугольник AFM ($Al-Mg-Fe$) в присутствии избыточных $Kв$, $Му$ (единственного носителя K_2O) и H_2O . Как мы уже отмечали в конце главы Ш, биотит здесь получается вне треугольника, как проекция из вершины ($Му$) в полном тетраэдре $KAl-Al-Mg-Fe$ (см. рис.34). В зависимости от соотношения Mg, Fe и Al в первичной породе при разных T и P возникают различные парагенезисы, представленные частично на треугольниках За и Зб; полнее эти ассоциации будут разобраны в главе о фациях.

Вблизи линии $Му + Kв = Kшп + Сил$ находятся равновесия $Ст + Kв = Gr + Сил$ и $Ст + Му + Kв = Би + Сил + Gr$. Ставролит в ассоциации с кварцем является хорошим показателем температуры, так как устойчив в узком интервале $- 500-670^{\circ}$, причем положение линии равновесия мало зависит от P_{H_2O} и P_{O_2} . То же относится к равновесию $Му + Kв = Сил + Kшп$ (температура вдоль линии реакции $650-730^{\circ}$), так как даже при $P_{H_2O} = 1/2 P_{офм.}$ линия равновесия смещается не более чем на 50° . Примесь Na в мусковите большого значения не имеет, так как реакция разложения парагонита происходит при температуре на 50° ниже кварц-мусковитового равновесия. При T выше 600° исчезнет последний хлорит с мусковитом, появится ромбический амфибол (жедрит) с кордиеритом и биотитом (сравни треугольники За и Зб).

Точка 4. $T = 750-800^{\circ}$. Тот же треугольник $Al-Mg-Fe$ в присутствии $Kв$, H_2O и $Kшп$ (а не $Му$) проектируется из вершины, соответствующей калишпату, поэтому и биотит попадает внутрь треугольника (см. рис.40). Присутствие $Kшп$ определяет появление гнейсов - **силлиманит-гранат-биотитовых**, **кордиерит-силлиманит-биотитовых** и др. Расширяется поле составов, в которых устойчив силлиманит (андалузит был только в **слабо** глиноземистых породах или в узком интервале в менее глиноземистых породах).

Точка 5. При $T > 800^{\circ}$ происходит реакция $Сил + Би + Kв \rightarrow Корд + Алы + Kшп$, а также исчезает ромбический амфибол. В высокоглиноземистых породах водные минералы отсутствуют, в остальных породах может присутствовать лишь биотит узкого интервала составов.

Таким образом, при метаморфизме глинистых пород происходит серия реакций дегидратации. Выделяется довольно много воды, особенно при низких температурах, по объему (при $P < 5$ кб) почти столько же, каков объем образующегося в конце концов гнейса. Поэтому объем новых, метаморфических, пород меньше объема первичных глин, а вода

уходит, фильтруясь вверх. Основная часть воды выделяется на ранних этапах метаморфизма и определяет высокое P_{H_2O} на последующих этапах метаморфизма.

Суммируем все вышеизложенное.

1) $T < 300^\circ$ – устойчивы глинистые породы, главным образом аргиллиты и алевролиты, содержащие монтмориллонит, каолинит, глауконит, гидрослюда, хлориты.

2) $T = 370-500^\circ$ – первая стадия метаморфизма – появление мусковит-хлоритовых или мусковит-хлорит-биотитовых феллитов.

Мусковит здесь – фенгит.

3) $T = 500-700^\circ$ – мусковитовые кристаллические сланцы со ставролитом, гранатом, биотитом.

4) $T > 700^\circ$ – гнейсы без Му, состоящие из Кшш, Корд, Гр, Би, жедрита, иногда гиперстена; все минералы (кроме Би) безводные.

5) При самых высоких T биотита останется очень мало и лишь специфического состава *, останутся силлиманит, кордиерит, гиперстен, гранат с калишпатом. Это гранулиты и чарнокиты.

Система $CaO-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$.

В этой системе наиболее важны следующие минералы: дистен, силлиманит – Al_2OSiO_4 (дис, сил); анортит – $CaAl_2Si_2O_8$ (ан); лавсонит – водный анортит $CaAl_2Si_2O_7(OH)_2 \cdot H_2O$; цоизит (эпидот) – $Ca_2Al_3Si_2O_7(OH)_2$; пренит – $Ca_2Al_2Si_3O_{10}(OH)_2$; гроссуляр – $Ca_3Al_2Si_3O_{12}$.

В реальных условиях в этой системе возможна небольшая примесь Fe_2O_3 , входящая в состав эпидота и граната. Как видно из рис. 4I, реакции разложения анортита и анортита с гроссуляром имеют крутой наклон, чем резко отличаются от других реакций в этой системе, т.е. они больше зависят от P_{H_2O} и $P_{общ}$, чем от температуры.

Линии устойчивости цоизита (без Fe^{3+}) и эпидота (с Fe^{3+}) с кварцем различаются по своему наклону; в результате при низких P эпидот устойчив до более высоких T , а при высоких P (более 4 кбар), наоборот, цоизит устойчив до более высоких T , чем эпидот. Эти реакции больше зависят от P , чем от T , хотя до недавнего времени считали (Рамберг, Барт и др.), что цоизитизация плагиоклаза в основном зависит от температуры.

* Теоретически можно ожидать полное разложение биотита даже в присутствии H_2O , но практически при метаморфизме такие температуры не достигаются.

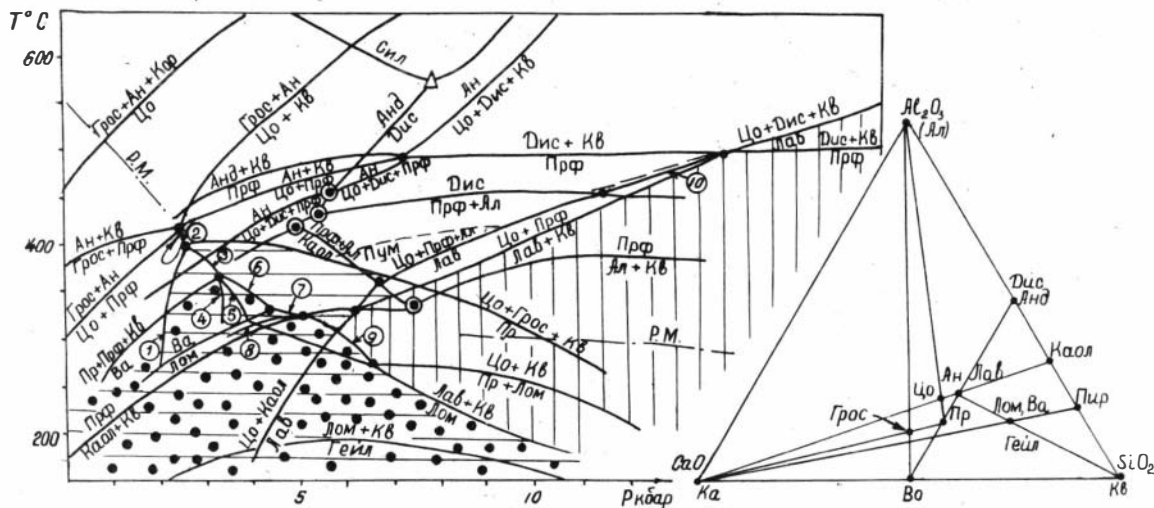


Рис.4I. Вероятные реакции в системе $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ в низкотемпературной области при $P_{\text{H}_2\text{O}} = P_{\text{общ}}$ с учетом экспериментальных и расчетных данных. Кружки с точками и треугольник (тройная точка 5 с рис.36) – невариантные точки в частной системе $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$.

Цифрами обозначены линии реакций:

1. $\text{Гросс} + \text{Прф} = \text{Пр} + \text{Кв}$. 2. $\text{Гросс} + \text{Прф} = \text{Цо} + \text{Кв}$. 3. $\text{Пр} + \text{Прф} = \text{Цо} + \text{Кв}$. 4. $\text{Пр} + \text{Прф} = \text{Цо} + \text{Ва}$. 5. $\text{Пр} + \text{Ва} = \text{Цо} + \text{Кв}$. 6. $\text{Цо} + \text{Прф} + \text{Кв} = \text{Ва}$. 7. $\text{Цо} + \text{Прф} + \text{Кв} = \text{Лом}$. 8. $\text{Цо} + \text{Прф} = \text{Каол} + \text{Лом}$. 9. $\text{Цо} + \text{Каол} + \text{Кв} = \text{Лом}$. 10. $\text{Цо} + \text{Прф} + \text{Дис} = \text{Лав}$. Пунктиром показано метастабильное продолжение линии реакции Лав = $\text{Цо} + \text{Дис} + \text{Кв}$ и верхний предел устойчивости пумпеллиита (в системе MgO). Черные кружки – поле устойчивости кальциевых цеолитов; горизонтальная штриховка – поле устойчивости пренита (в обычных породах, не пересыщенных кальцием); вертикальная штриховка – поле устойчивости лавсонита с кварцем. РМ – примерное положение кинетической границы регионального метаморфизма.

При увеличении P_{H_2O} плагиоклаз (сначала более основной, потом более кислый) будет эпидотизироваться с образованием ассоциации Аб + Эп. Эпидотизацию природных плагиоклазов вызывает либо понижение T , либо (в еще большей степени) увеличение P_{H_2O} . Ан + Кв + H_2O устойчивы при $T > 500^\circ$ и пониженных давлениях воды. При повышенных P_{H_2O} и средних температурах устойчива ассоциация Цо + Кв + Дис, где дистен обычно замещается белой слюдой, а при высоких P_{H_2O} или пониженных температурах вместо них становится устойчив лавсонит. Прямое превращение: Ан $\rightarrow$ Лав является метастабильным, поскольку соответствующая кривая располагается в поле, где лавсонит и анортит неустойчивы. Эта реакция может осуществляться согласно правилу ступеней Оствальда. Лавсонит устойчив при $T \leq 550-600^\circ C$ и повышенном $P_{H_2O} > 6$ кб. Для кальциевых пород большое значение при низких температурах имеют также равновесия с пренитом, ломонитом и пумпеллитом (в присутствии Mg), но мы их рассмотрим подробнее ниже при характеристике низкотемпературных фаций.

Таким образом, большинство реакций дегидратации мало зависят от T и являются термометрами. И только реакции с участием кальциевых минералов (поизита, эпидота, лавсонита) сильно зависят от давления общего и P_{H_2O} .

III. Реакции декарбонатизации

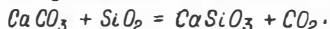
Здесь выделяют 2 группы реакций: с участием только CO_2 и с участием воды и уголекислоты.

Эти реакции подробно рассмотрены в книге Г. Винклера (1969).

Реакции с участием CO_2

В этом случае вода в реакциях не участвует, она только понижает парциальное давление уголекислоты во флюиде.

Рассмотрим реакцию разложения кальцита с кварцем:



На рис. 42 x_{CO_2} — мольная доля CO_2 во флюиде, состоящем из H_2O и CO_2 . ($x_{CO_2}=1$ — содержание H_2O во флюиде равно нулю, $x_{CO_2}=0$ — исходное содержание CO_2 во флюиде равно нулю, уголекислота начинает выделяться в ходе реакции и достигает, вероятно, величины 0,01–0,05 в зависимости от объема реагентов).

1) При $x_{CO_2}=1$ до $P \approx 3$ кб линия реакции сильно наклонная, т.е. реакция зависит от давления, а после 3 кб — почти горизонталь-

ная, как и для реакций дегидратации.

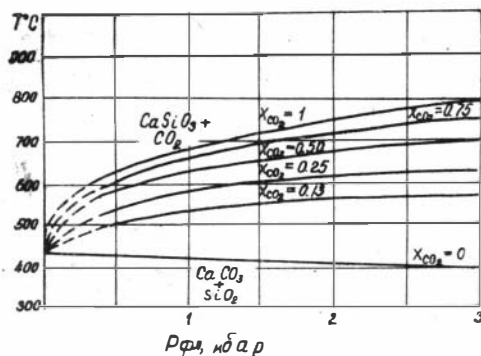


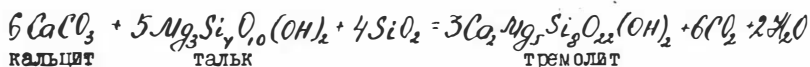
Рис. 42. Зависимость температуры равновесия (при постоянном составе газовой фазы X_{CO_2}) от общего флюидного давления $P_{фл}$.

(Ca, Mg) и последним кальцит. В присутствии SiO_2 (и вообще других минералов) карбонаты разлагаются при значительно более низких температурах. Например, кривая реакции Дол + Кв на 400° ниже линии разложения доломита без кварца (см. рис. 43).

Реакции с участием CO_2 и H_2O

Некоторые из этих равновесий представлены на рис. 43.

Рассмотрим подробнее реакцию



В этой реакции и CO_2 , и H_2O выделяются с повышением температуры, причем в уравнении реакции $CO_2:H_2O = 3:1$. Именно при таком соотношении во флюиде ($X_{CO_2} = 0,75$) на кривой располагается температурный максимум. При наиболее высоком P_{CO_2} происходит другая реакция: Дол + Ка + Кв $\rightarrow$ Тр + CO_2 , Та + кальцит неустойчивы вообще.

Эта диаграмма (рис. 43) — экспериментальная модель метаморфизма карбонатных осадков в присутствии SiO_2 и H_2O при $P_{H_2O} + P_{CO_2} = 2$ кб, т.е. серия реакций декарбонизации (и иногда гидратации-дегидратации). Повторим еще раз ход процесса метаморфизма, приняв для простоты $X_{H_2O} = X_{CO_2}$.

2) Т реакции очень сильно зависит от величины X_{CO_2} . При последовательном уменьшении доли CO_2 от 1 до 0,001 во флюиде Т реакции снижается от 800° до 400° . Это почти полный температурный интервал метаморфизма.

Чистые карбонаты разлагаются в такой последовательности (при повышении Т, рис. 43): сначала карбонаты Fe (сидерит), потом магнезит (Mg), потом доломит

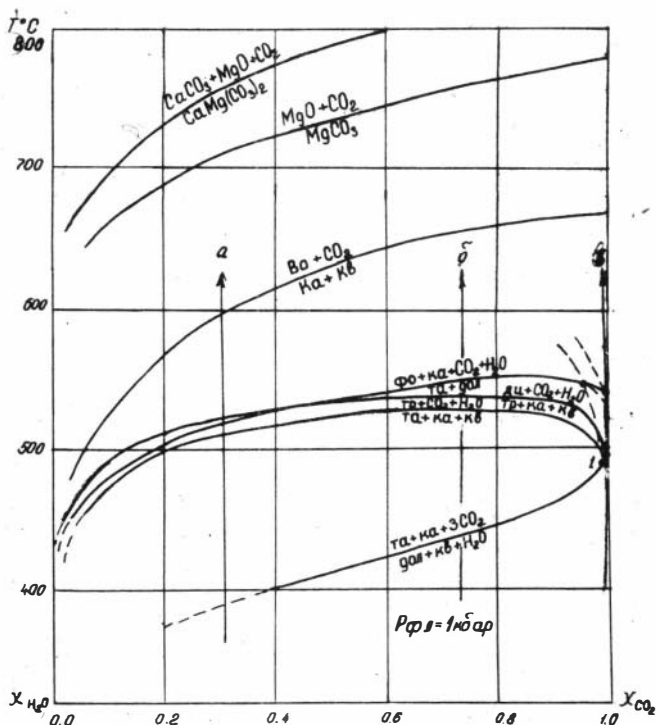


Рис. 43. Экспериментальные данные в системе $\text{CaO} - \text{MgO} - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O} - \text{CO}_2$, иллюстрирующие зависимость температуры реакций с участием H_2O и CO_2 (или только CO_2) от соотношения их во флюиде. I - линия реакции $\text{Dol} + \text{Ka} + \text{Kb} = \text{Tr}$. а, б, в - варианты метаморфической зональности (смены минеральных ассоциаций) при разных X_{CO_2} во флюиде.

1) При повышении T в карбонатных породах происходят реакции декарбонизации, в результате которых количество карбонатов уменьшается. За их счет появляются вначале водные, а затем безводные силикаты. При высоких T из карбонатов остается только один кальцит. T его разложения 1400° , в природе она не достигается.

2) С повышением температуры в присутствии кварца карбонаты разлагаются в следующем порядке:

Мзт + Кв (370°C при $x_{\text{H}_2\text{O}} = x_{\text{CO}_2}$)

Дол + Кв (450°C)

Ка + Кв (670°C).

3) В интервале между линиями Дол + Кв и Ка + Кв имеет место еще серия реакций с участием кальцита - в мраморах появляются тремолит и диопсид.

4) При еще более высоких T разлагаются карбонаты в бескварцевых породах в такой последовательности: магнезит $\rightarrow$ доломит $\rightarrow$ кальцит.

5) Все равновесия с участием карбонатов зависят не только от T и P , но и от состава флюида - мольной доли CO_2 . Например, в почти водных условиях тремолит появляется за счет реакции кальцита с тальком и кварцем при $T \sim 450^{\circ}$, а при самых высоких x_{CO_2} тремолит образуется при прямом разложении Дол+Ка+Кв при температуре 530°C .

Главная масса CO_2 выделяется при высоких T , когда начинаются реакции с кальцитом ($T > 670^{\circ}$). При низких T уголекислота выделяется только за счет кварцсодержащих доломитовых пород.

Расчет реакций при $P_{\text{H}_2\text{O}} < P_{\text{общ}}$

В настоящее время только небольшая часть экспериментов проведена при сложном составе флюида, моделирующем условия $P_{\text{H}_2\text{O}} < P_{\text{общ}}$. Кроме вышеописанных данных по системам с карбонатами с переменным соотношением H_2O и CO_2 , аналогичные эксперименты проведены для реакций дегидратации во флюиде состава $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$ и $\text{H}_2\text{O} + \text{A}$ (см. рис. 44), а также для реакций плавления при различных добавках к H_2O (CO_2 , Ar).

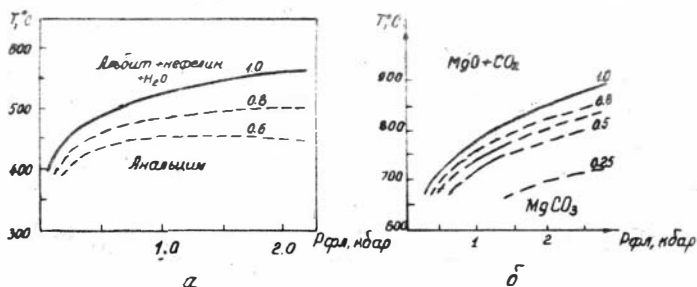


Рис. 44. $P_{\text{общ}}-T$ -диаграмма для реакций: а) разложения анальцита в системе нефелин- SiO_2 - H_2O -аргон при разных $\varphi = P_{\text{H}_2\text{O}} : P_{\text{фл}}$; б) разложения магнезита в системе $\text{MgO}-\text{CO}_2$ -аргон при разных $P_{\text{CO}_2} : P_{\text{фл}}$.

HCl, NH_3 и др., см. следующий раздел). Однако таких экспериментов немного, все они сопряжены с большими экспериментальными трудностями и вряд ли можно ожидать значительное их увеличение в ближайшем будущем. Поэтому важно уметь оценивать положение любых равновесий при $P_{H_2O} < P_{общ}$. Теория дает такую возможность, причем расчетные кривые хорошо соответствуют экспериментальным данным.

В общем случае, когда $P_{фл} = P_{H_2O} + P_{CO_2} + P_x$ и P_{H_2O} может меняться независимо от $P_{фл} = P_{ТВ}$, мы можем записать для любой реакции

$$d(\Delta Z) = -\Delta S dT + \Delta V_{ТВ} dP_{ТВ} + \Delta V_{H_2O} dP_{H_2O} = 0, \quad (30)$$

где $P_{ТВ} = P_{фл} = P_{общ}$, ΔV — объемные эффекты реакции по твердым минералам (без учета воды), $\Delta V_{H_2O} = V_{H_2O} \cdot n_{H_2O}$. Это уравнение в координатах $T - P_{ТВ} - P_{H_2O}$ характеризует дивариантную поверхность, линия пересечения которой с плоскостью $T - P_{H_2O}$ представляет экспериментальную кривую при $P_{H_2O} = P_{общ}$. Углы наклона касательной к каждой точке этой кривой определяются уравнением Клаузиуса-Клапейрона

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{dT}{dP_{общ}} = \frac{\Delta V_{общ}}{\Delta S_{общ}} = \frac{\Delta V_{ТВ} + \Delta V_{H_2O}}{\Delta S_{общ}}$$

и легко снимаются с экспериментальной кривой.

Проекцию дивариантной поверхности на плоскость $T - P_{фл}$ можно изобразить в виде системы различных изолиний. Проще всего рассчитать наклоны изохор (при $P_{H_2O} = \text{const}$) в точках, исходящих из экспериментальной кривой. Из уравнения (30) получаем

$$\left| \frac{\partial T}{\partial P_{ТВ}} \right|_{P_{H_2O}} = \frac{\Delta V_{ТВ}}{\Delta S_{общ}} = \operatorname{tg} \beta, \quad (31)$$

что и определяет искомое положение изохоры (точнее, касательной к ней). Чтобы не определять $\Delta S_{общ}$ при разных T и P (что связано с известными трудностями), выразим $\Delta S_{общ}$ через $\operatorname{tg} \alpha$:

$$\Delta S = \frac{\Delta V_{общ}}{\operatorname{tg} \alpha};$$

отсюда получаем

$$\operatorname{tg} \beta = \frac{\Delta V_{ТВ}}{\Delta V_{общ}} \cdot \operatorname{tg} \alpha = \frac{\Delta V_{ТВ}}{\Delta V_{ТВ} + \Delta V_{H_2O}} \cdot \operatorname{tg} \alpha. \quad (32)$$

Величину $\lg \alpha$, как мы отмечали, снимаем с экспериментальной кривой; $\Delta V_{\text{ТВ}} \approx \Delta V_{\text{ТВ}}^{\circ} = V_{\text{C}}^{\circ} + V_{\text{D}}^{\circ} - V_{\text{A}}^{\circ} - V_{\text{B}}^{\circ}$ по табличным данным при стандартных условиях. Для реакции $A + B = C + D + n \text{H}_2\text{O}$

$\Delta V_{\text{H}_2\text{O}} = n_{\text{H}_2\text{O}} \cdot V_{\text{H}_2\text{O}}^{T,P}$. Молекулярный объем воды при нужных T и P ($V_{\text{H}_2\text{O}}$) находим по таблице Приложения или диаграмме состояния воды (см. рис.45).

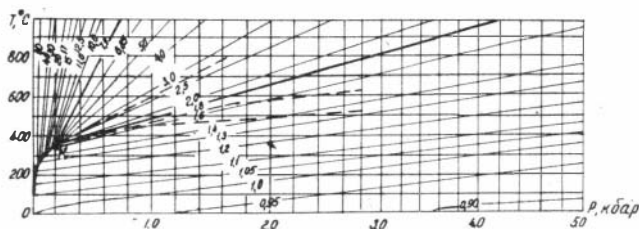


Рис.45. Диаграмма состояния воды с изохорами — линиями постоянного объема в $\text{см}^3/\text{г}$. (Для получения молярного объема $V_{\text{H}_2\text{O}}$ нужно умножить соответствующие цифры на 18,0). Жирные линии — двухфазовая кривая жидкость-пар, оканчивающаяся в критической точке К, и изохоры, ограничивающие области жидкообразного, переходного и газообразного состояния.

Рассмотрим пример расчета для реакции



Возьмем три экспериментальных точки для этой кривой (см. рис.46).

Таблица 3

Расчет линии реакции $\mu = \text{орт} + \text{корунд} + \text{H}_2\text{O}$
при $P_{\text{H}_2\text{O}} < P_{\text{обы}}$

Эксперим. точки	$T^{\circ}\text{C}$	$P_{\text{кбар}}$	$\lg \alpha$ град/бар	$\Delta V_{\text{ТВ}}^{\circ}$ $\text{см}^3/\text{моль}$	$\Delta V_{\text{H}_2\text{O}}$ $\text{см}^3/\text{моль}$	$\lg \alpha$ град/бар
I	660	I	0,036	-15,5	56,0	-0,014
2	700	3	0,010	-15,5	30,8	-0,010
3	710	5	0,006	-15,5	28,0	-0,007

$$\Delta V_{\text{ТВ}}^{\circ} = V_{\text{кпш}} + V_{\text{кор}} - V_{\text{му}} = -15,5 \text{ см}^3/\text{моль} \text{ (из справочных)}$$

таблиц, см. Приложение).

$$\Delta V_{H_2O} = n_{H_2O} \cdot V_{H_2O} = 1 \cdot V_{H_2O}^{T,P} \quad (56,0 \text{ при } 660^\circ\text{C и I кбар}).$$

V_{H_2O} определяем по диаграмме состояния воды. Полученные линии (изохоры) имеют отрицательный наклон: если не учитывать воду, то разложение почти всегда идет с уменьшением объема.

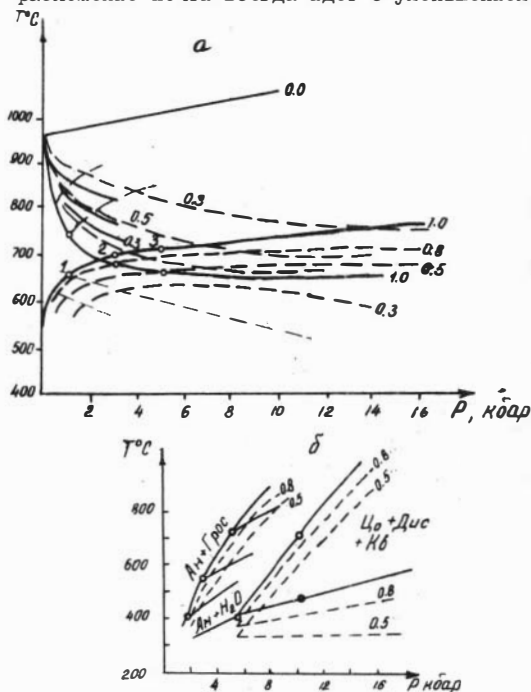


Рис. 46. Расчетные $(P_{\text{общ}}-T)$ проекции линий реакций разложения мусковита с кварцем и плавления гранитов при разных парциальных давлениях воды. Жирные линии — экспериментальные данные: пункт $r - P_{H_2O} = 0,8 P_{\text{общ}}$; $0,5 P_{\text{общ}}$; $0,3 P_{\text{общ}}$; тонкие линии — изобары при $P_{H_2O} = 1 \text{ кб}, 2 \text{ кб}, 3 \text{ кб}, 5 \text{ кб}$. Точки 1, 2, 3 см. в тексте. а) кривые устойчивости мусковита и плавления гранита, б) кривые, характеризующие устойчивость анортита и лавсонита.

Для некоторых моно-вариантных кривых, у которых наклон крутой, например реакции дегидратации с участием кальциевых силикатов, проекции изохор $P_{H_2O} = \text{const}$ имеют положительный наклон. Если же моновариантная кривая пологая или горизонтальная, то эти вспомогательные линии становятся отрицательными. С помощью этих изохор мы можем построить и другие изолинии, например, при $P_{H_2O} = \varphi \cdot P_{\text{общ}}$ ($\varphi = \frac{P_{H_2O}}{P_{\text{общ}}} \approx \frac{x_{H_2O}}{\sum x_i}$), т.е. φ — "влажность" флюида.

Добавление дополнительного нейтрального компонента к флюиду понижает P_{H_2O} по сравнению с $P_{\text{общ}}$ и приводит к снижению T реакции дегидратации при том же $P_{\text{общ}}$. Это снижение тем больше, чем больше разница ΔV в ΔV_{H_2O} , т.е. чем больше $\frac{\Delta V_{H_2O}}{\Delta V_{\text{общ}}}$. Поэтому в реакциях с маловодными силикатами, где

воды выделяется мало, этот эффект снижения T незначителен, например, для реакций разложения мусковита, ставролита с кварцем. Наибольший эффект для высоководных минералов – хлорита, серпентина, цеолитов, пумпеллиита.

На кривых, построенных при условии $P_{H_2O} = P_{H_2O}$, в большинстве случаев появляется максимум, так что с повышением общего давления выше некоторого предела T реакции дегидратации начинают снижаться. Максимум отсутствует (при реальных P_{H_2O}) на кривых реакций дегидратации с крутыми наклонами (в частности с участием кальциевых силикатов).

Реакция декарбонизации с участием только CO_2 ведет себя аналогично реакциям дегидратации с тем отличием, что реагирующим компонентом является CO_2 , добавление H_2O снижает T декарбонизации. Противоположное влияние P_{H_2O} и P_{CO_2} на реакции дегидратации и декарбонизации демонстрирует рис. 43, на котором $P_{H_2O} + P_{CO_2} = P_{\text{общ}} = P_{\text{общ}}$. Зная T и P , можно определить соотношение CO_2 и H_2O во флюиде.

По характеру влияния P_{H_2O} и P_{CO_2} выделяется несколько типов реакций.

I. Кривые "обычных" реакций дегидратации: Ia – пологие кривые, на которых при $P_{H_2O} < P_{\text{общ}}$ появляется температурный максимум (рис. 46a); Ib – крутонаклоненные линии реакции (например $An + H_2O$), на которых максимум и при $P_{H_2O} \ll P_{\text{общ}}$ не появляется (рис. 46б).

II. Реакции, в которых участвуют богатые водой минералы (например цеолиты), очень сильно зависят от P_{H_2O} . На таких кривых уже при $P = P_{\text{общ}}$ появляется максимум (см. рис. 41). К этому типу приближается также большинство реакций декарбонизации: 2a – реакция дегидратации (с участием высоководных минералов); 2б – реакция декарбонизации (рис. 43, 44 б).

III. Реакции с одновременным участием H_2O и CO_2 (рис. 43). 3a – H_2O и CO_2 выделяются с одной стороны линии реакции, например, $Tr + 3Ka + 2SiO_2 = 5Di + 3CO_2 + H_2O$. Такие кривые имеют максимум, но не касаются осей при $X_{H_2O} = 0$ и I. При чистых H_2O или CO_2 либо Ka, либо водосодержащие силикаты будут неустойчивы. Эти кривые удобны как геологические термометры – фиксируют верхнюю температуру устойчивости соответствующего парагенезиса (например $Tr + Ka + Kв$).

3б – $3Дол + 4Кв + H_2O = Та + 3Ка + 3CO_2$.

Если H_2O и CO_2 участвуют по разные стороны в уравнении реакции,

на кривой образуется перегиб. Точки максимума и перегиба соответствует тому соотношению $H_2O:CO_2$, которое устанавливается в уравнении реакции (в вышеприведенных примерах 1:3, или $X_{H_2O} = 25\%$).

IV. Реакции плавления (при участии H_2O). Рассмотрим эти реакции подробнее.

Для метаморфизма и процессов начала плавления (анатексиса), связанных с метаморфизмом, наибольшее значение имеют кривые солидуса при переменном значении P_{H_2O} . Как и для других реакций, в координатах $T-P_{\text{пл}} (=P_{\text{магм}})-P_{H_2O}$ солидус будет представлять дивариантную поверхность, обычно с минимумом, исчезающим при низких P_{H_2O} . Эту поверхность можно характеризовать с помощью различных сечений и изолиний: изолиний и сечений при $P_{\text{общ}} = \text{const}$, при $P_{H_2O} = \text{const}$, при $P_{H_2O} = f P_{\text{общ}}$, наконец, изолиний равного содержания воды (от которых в область существования магмы выше поверхности солидуса отходят поверхности равного содержания воды в магме).

На рис. 47 схематически показаны соотношения проекций этих изолиний для состава нефелинового сиенита, построенные на основании экспериментальных данных (Millhollen, 1972), а на рис. 48 те же изо-

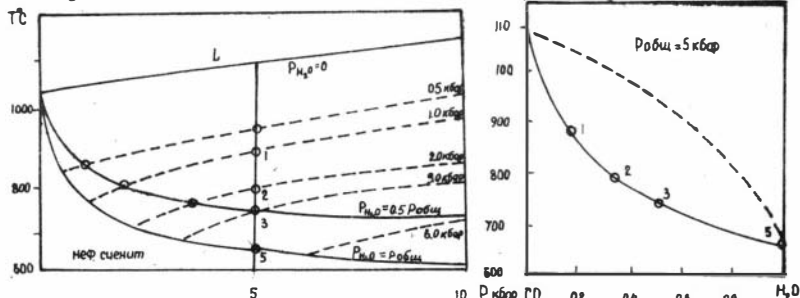


Рис. 47. PT-проекция (слева) и X-T-сечение при $P_{\text{общ}} = 5 \text{ кбар}$ поверхности ликвидуса для состава нефелинового сиенита при разных P_{H_2O} . Точки 1-5 на проекции и сечении соответствуют друг другу.

линии, а также содержания воды в альбитовом расплаве на поверхности солидуса и выше. Аналогичный характер имеет поверхность солидуса гранита (рис. 46 и 49), которая в целом согласуется с новыми экспериментальными данными (В.С. Шкодинский, А.А. Кадик, Д.Г. Эгглер и др.). Для дальнейшего анализа удобнее изображать проекции этой поверхности в виде кривых $P_{H_2O} = f P_{\text{общ}}$ (этому условию соответствует постоянство X_{H_2O} во флюиде вмещающих пород).

Рассмотрим гранитную систему (рис. 49) более подробно. На этом рисунке жирными линиями проведены линии

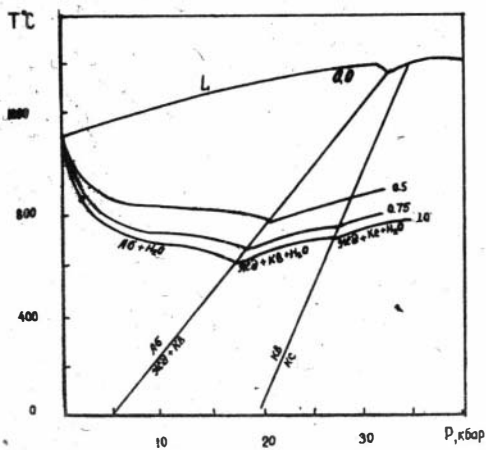


Рис. 48. PT-проекция изолиний поверхности ликвидуса при $R_{H_2O} = 0,0; 0,5; 0,75; 1,0$ $R_{общ}$ для системы альбит- H_2O .

систем, как не бывает и совсем сухих. Реальные кривые плавления располагаются в промежутке между жирными линиями. Пока они не определены экспериментально, их можно рассчитать (см. рис. 46). Кривые для ликвидуса гранита в принципе выглядят так же, как и для альбита и нефелинового сиенита. Соединив точки минимума на кривых плавления (с разным количеством воды во флюиде), ограничим на диаграмме особую область III (рис. 49).

Область I соответствует $R_{H_2O} = 0 - 0,1$ $R_{общ}$ ($P_{CO_2} + P_X = 0,9 - 1,0$ $R_{общ}$). В этой области все кривые имеют положительный наклон. "Сухая" магма этой области при падении давления (например по линии I-I), т.е. при подъеме вверх, не имеет пределов существования расплава (кристаллизации) и может изливаться на поверхность.

В области II вода присутствует в расплаве в значительном количестве. В отличие от реакций дегидратации, уменьшение R_{H_2O} повышает T плавления. Вода увеличивает подвижность магмы, так как она становится менее вязкой, и в мантии такие магмы могут относительно легко перемещаться, но излиться на поверхность не могут, так как попадают в область III, где все кривые имеют отрицательный наклон, т.е. при снижении давления происходит кристаллизация (см. линию

плавления гранитной эктектики в сухих условиях, наклон ($R_{H_2O} = 0$) ее $10-15^\circ/\text{кбар}$ и плавление "мокрого" гранита при $R_{H_2O} = R_{общ}$. Минимум на этой кривой, по А.А.Кадки, при 6 кбар, по другим авторам 10 или 15 кб (возле разложения альбита, как на рис. 48).

При снижении R_{H_2O} по сравнению с $R_{общ}$ температура начала плавления гранитов повышается и становится максимальной в сухой системе. При $T = 620^\circ$ плавление гранитов никогда не происходит, так как не бывает чисто водных

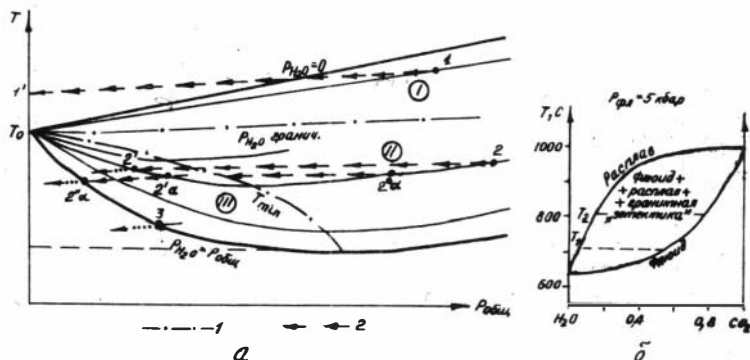


Рис. 49. P-T-диаграмма изолиний поверхности солидуса возможного вертикального движения гранитного расплава (или любой магмы заданного состава с точкой плавления T^0) при изменении режима H_2O . Сплошные линии отвечают температурам расплава, находящегося в равновесии с флюидом с заданным парциальным давлением H_2O во флюидной фазе, равновесной с расплавом. Поля I, II, III и стрелки с точками 1-1', 2-2', 2а-2а' и 3 см. в тексте.

Область III — магмы, родившиеся в этой области, анатектического происхождения, при перемещении вверх сразу попадают на кривую 2 при $P_{H_2O} = P_{общ}$, т.е. должны закристаллизоваться. Например, в точке 3 анатектические магмы не имеют существенных шансов для перемещения кверху. Это мокрые магмы, образовавшиеся при невысоких давлениях, т.е. в земной коре.

Следовательно, эффузивные магмы — относительно "сухие" магмы, интрузивные, особенно анатектические, как правило, "мокрые". В эффузивных магмах вода есть, и при кристаллизации она отделится, но главная часть флюида здесь не H_2O , а CO_2 и другие газы.

"Сухая" магма может впитывать воду из окружающих толщ, что связано с составом флюида. Разница химических потенциалов воды в нагретой магме и во флюиде вмещающих пород вызывает этот эффект "трансвапоризации".

Относительно сухая магма ($P_{H_2O} < 0,3 P_{общ}$), если она насыщается водой, оказывается относительно перегретой, приобретает возможность относительного перемещения вверх (см. отрезок 2а' — 2а" на рис. 49). Эффект трансвапоризации делает магму более подвижной. Такая магма

может вызывать магматическое замещение.

Кривая $\text{Mu} + \text{Kv}$ пересекает кривую плавления мокрого гранита ($P_{\text{H}_2\text{O}} = P_{\text{общ}}$) при температуре 700° и $P = 2,5$ кбар, т.е. Mu может кристаллизоваться из мокрой магмы. При $P_{\text{H}_2\text{O}} < P_{\text{общ}}$ кривые плавления по T смещаются вверх, а кривая $\text{Mu} + \text{Kv}$ уходит вниз. При $P_{\text{H}_2\text{O}} \leq 0,65 P_{\text{общ}}$ кривые уже не касаются, т.е. Mu магматический невозможен.

В.С.Соболев считает, что первично-магматического мусковита, как правило, не наблюдается, т.е. не бывает "мокрых" кислых расплавов; T кислых расплавов всегда выше 700° . Эта цифра подтверждается наблюдениями над гомогенизацией включений.

Как влияют различные компоненты на температуру плавления гранитной магмы? Все определяется степенью растворимости летучих в магме. Боуэн, Таттл и др. показали, что чем больше растворимость летучего компонента в магме, тем больше он понижает T плавления ее.

Сильнее воды понижают T расплава фториды — HF , CaF_2 (очевидно, сам F). Температура флюоритовых, богатых фтором, пегматитовых расплавов около 550° . Все остальные компоненты растворяются в магме хуже воды и их добавление к флюиду повышает T плавления относительно чистого водного флюида. Особенно плохо растворяется в магме CO_2 , т.е. добавление к расплаву CO_2 равносильно обезвоживанию системы. Аммиак понижает T плавления, но незначительно, да и во флюиде его мало.

Наиболее сухие высокотемпературные магмы — магмы гиперстенных гранитов, возникшие в гранулитовой фации. В процессе анатексиса расплав обогащается водой, а флюид во вмещающих породах — CO_2 (см. рис.47,49). Если расплав ушел из системы, то произойдет ее осушение. В результате для гранулитовой фации всегда низкое $P_{\text{H}_2\text{O}}$.

На рис.50 представлены аналогичные линии для базальтовых расплавов. Кривая A , в отличие от кривой мокрого гранита (рис.46,49), понижается более постепенно. Кривая разложения роговой обманки пересекается с кривой мокрого базальта, т.е. в чисто водных условиях образуются амфиболовые габбро или амфиболиты, а эклогиты возможны лишь при $P_{\text{общ}} > 23$ кбар. Для более сухих условий кривая плавления базальта по температуре поднимается вверх, кривая разложения роговой обманки опускается вниз. Начиная с $P_{\text{H}_2\text{O}} \leq 0,35 P_{\text{общ}}$, эти линии уже не пересекаются — появляется поле безамфиболовых габбро и эклогитов. Чем больше расходятся кривые, тем больше поле эклогитов. Следовательно, условием образования эклогитов в земной коре

и мантии является не только высокое давление, но и относительная сухость системы.

У. Окислительно-восстановительные равновесия (с участием O_2 , H_2 и CO).

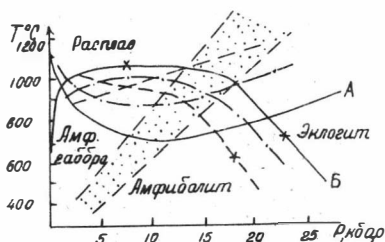
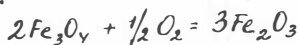


Рис.50. Диаграмма устойчивости основных пород. А — линия солидуса для основных пород при $P_{H_2O} = P_{общ}$; Б — линия устойчивости роговой осанки (амфиболита) при $P_{H_2O} = P_{общ}$. Пунктирные кривые — те же линии при $P_{H_2O} = 2$ кбар (изохоры); штрихпунктирные — те же линии при $P_{H_2O} = 0,5$ $P_{общ}$. Точками показана переходная область эклогитизации (в сухих условиях).

содержащихся в нем восстановителей-окислителей недостаточно, чтобы изменить это соотношение); 2) окислительное состояние целиком определяется составом раствора, что возможно при большой его массе (по сравнению с твердой породой) и наличии сильных окислителей-восстановителей. Условия метаморфизма приближаются к первому случаю.

Устойчивость окислов железа и некоторых важнейших силикатов с Fe^{2+} в координатах $T-P_{O_2}$ показаны на рис.51. Следует отметить, что поля устойчивости альмандина и кордиерита сходны с полем фаялита, и они более восстановленные фазы, чем водосодержащие, например Fe -хлорит. В равновесии с гематитом альмандин, Fe -кордиерит (и другие фазы с Fe^{2+}) невозможны (при повышенном P_{H_2O} в равновесии с гематитом невозможен и чисто железистый хлорит). Рост температуры оказывает действие, сходное со снижением P_{O_2} . Однако реально при повышении температуры, например в гематитовом кварците, только часть Fe_2O_3 восстановится в магнетит Fe_3O_4 , и дальнейшее повышение T

К ним относятся равновесия с минералами, содержащими элементы переменной валентности (Fe, Mn, Ti, Cr, C и др). Например:



Для метаморфизма наиболее существенны окислы и силикаты Fe (иногда Mn) и углерод, при метасоматозе большую роль могут играть и другие элементы. При этом возможны два предельных случая: 1) окислительно-восстановительное состояние целиком определяется соотношением окисленных форм Fe (Mn) в исходном осадке вследствие их большой "буферной емкости" (количество флюида и

будут соответствовать буферному режиму вдоль кривой $Fe_2O_3 - Fe_3O_4$, пока не израсходуется весь Fe_2O_3 , что при значительных его содержаниях маловероятно, ибо потребует большого количества восстановителя. Аналогично, породы, первично богатые Fe_3O_4 , не выйдут за пределы "буфера" Мт + Фаялит + Кв.

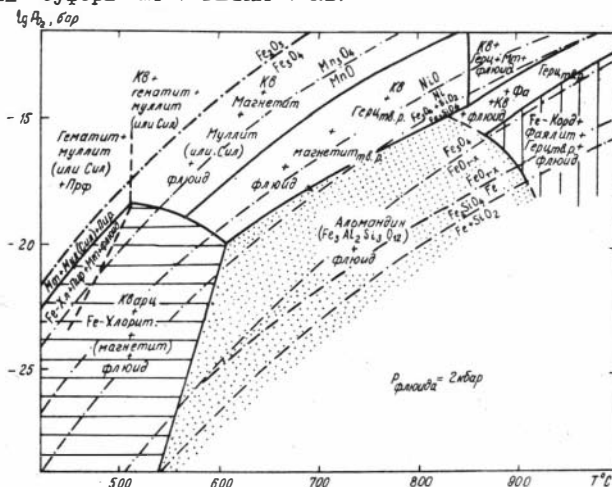


Рис.51. Устойчивость окислов и силикатов железа в зависимости от температуры и $lg P_{O_2}$ при $P_{фл} = 2$ кб. Точками показана область устойчивости алмандина, горизонтальной штриховкой – железистого хлорита, вертикальной штриховкой – железистого кордиерита и герцинита. Штрихпунктирные линии относятся к реакции без Al .

Парциальное давление кислорода, как видно из рис.51, очень низкое ($10^{-9} - 10^{-30}$ бар). Эта исчезающе малая величина контролируется другими газовыми равновесиями и даже в экспериментах берутся не чистые системы $Fe-O$, $Fe-Si-O$, $Fe-Al-Si-O$, а содержащие H_2O или CO_2 . При этом в присутствии воды происходит реакция диссоциации ($H_2O = H_2 + 1/2 O_2$) и между компонентами такой смеси устанавливается равновесие с константой, зависящей от T :

$$K_T = \frac{P_{H_2} \cdot (P_{O_2})^{1/2}}{P_{H_2O}}$$

Достаточно знать долю водорода в смеси P_{H_2}/P_{H_2O} и K_T , чтобы рассчитать P_{O_2} и т.д.

Аналогичные выводы справедливы для среды CO_2 , где благодаря реакции диссоциации ($\text{CO}_2 = \text{CO} + 1/2 \text{O}_2$) в роли восстановителя, аналогично водороду, выступает CO . Рис.52 показывает экспериментально определенные пределы колебания кислорода для систем, где он образуется за счет диссоциации CO_2 . Предельное отношение CO/CO_2 определяется в этой смеси реакцией Будуара: $2\text{CO} = \text{CO}_2 + \text{C}$ (графит), которая также показана на рис.52 для двух разных давлений. В отличие от реакций типа $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4$, $\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{SiO}_2 \rightarrow \text{Fe}_2\text{SiO}_4$, которые практически не зависят от $P_{\text{общ}}$, реакция Будуара с возрастанием общего давления смещается в область более высокого P_{O_2} (при той же температуре). Таким образом, наличие графита в метаморфических породах является буфером, который определяет парциальное давление кислорода.

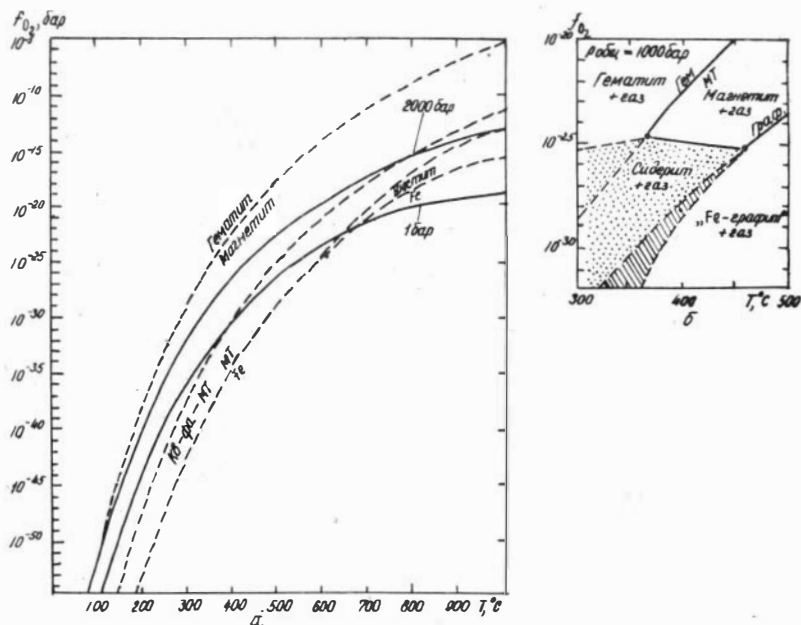
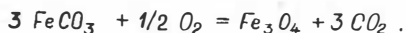
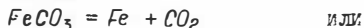


Рис.52. Положение линии реакции Будуара (а) при давлениях от 1 до 2000 бар; $T-P_{\text{O}_2}$ - поле устойчивости сидерита (б).

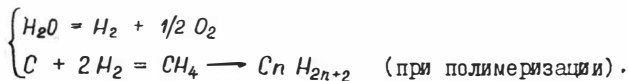
Поле устойчивости сидерита (см. рис.52б) и других карбонатов Fe и Mn в отношении P_{O_2} регулируется реакциями типа



С повышением температуры сидерит разлагается (в зависимости от P_{O_2}) по реакциям:



В трехкомпонентной смеси H_2O и CO_2 (система C-H-O) реакция Будара не будет буфером, так как равновесие графит-газ имеет три степени свободы и при постоянных T и P состав газа не фиксирован. Здесь возможны сложные равновесия с участием метана и других углеводородов:



Если фиксировать P_{O_2} в такой смеси с помощью какого-нибудь Fe - буфера (например $\text{Mt} + \text{фаялит} + \text{кварц}$), то можно определить состав газа в равновесии с углеродом. Для вышеуказанного буфера при высоких P и T доля метана будет значительной, а доля жидких углеводородов еще больше вплоть до почти полного вытеснения H_2O . Другими словами, в мантии вместо смеси H_2O и CO_2 появятся углеводороды и CO (в равновесии с C), а кислород будет связан с твердыми фазами.

Таким образом, все равновесия в Fe-Mg системах зависят от окислительно-восстановительных реакций, которые определяют состав флюида в отношении H_2 и CO , а в мантии - и в отношении H_2O и углеводородов.

Г л а в а У

УСЛОВИЯ МЕТАМОРФИЗМА В ПРИРОДЕ И МЕТОДЫ ИХ ОЦЕНКИ

Используя все вышеприведенные теоретические и экспериментальные данные и сопоставляя их с природными фактами, можно достаточно точно оценить условия метаморфизма в природе. В этой главе мы подведем итоги для двух вопросов: 1) состав метаморфического флюида и его зависимость от T , P и состава пород; 2) методы оценки T и P и минералогические геотермобарометры. Третью группу вопросов о геологических условиях метаморфизма (соотношение с тектоникой, магматизмом и металлогенией) обсудим позднее.

Перед обсуждением первого вопроса рассмотрим прежде всего диаграммы состояния H_2O , CO_2 и $H_2O + CO_2$.

Диаграмма состояния воды

Критическая точка чистой воды, в которой заканчивается двухфазовая линия пар-вода, соответствует $373^{\circ}C$ и 218 барам. Линии равных молярных объемов (обратные плотности) разделяют диаграмму (рис. 45) на ряд областей.

Между линиями $1,81$ и $7,87$ см³/г лежит переходная область собственно флюида, или "пневматолитовых" растворов, при $V < 1,81$ см³/г - жидкоподобная фаза, которая всегда существует при метаморфизме, поскольку $P \geq 3-4$ кбар (см. рис.45).

Поровый раствор при региональном метаморфизме имеет высокую константу диссоциации, что обуславливает высокую степень диссоциации KCl , $NaCl$ и др. электролитов. Поэтому даже при низкой концентрации компонентов растворы характеризуются высокой активностью - могут в значительных количествах растворять силикаты. При $V > 7,87$ - область контактового метаморфизма с пониженной активностью раство-

ров в целом и относительно повышенной активностью калия.

При относительно низких температурах наблюдается тенденция к натровому метасоматозу, при более высоких – более высокая активность калия.

Диаграмма CO_2 и $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$

Критическая точка CO_2 находится при низких температурах. При комнатных условиях, как известно, CO_2 – типичный газ, поэтому изохоры CO_2 наклонены круче, чем для воды. Однако при высоких давлениях ($> 1,5$ кбар), обычных для регионального метаморфизма, CO_2 становится также жидкоподобной фазой.

В смеси H_2O и CO_2 непрерывная смесимость достигается при температурах около 300°C , критическая кривая (см. рис.53а) сначала

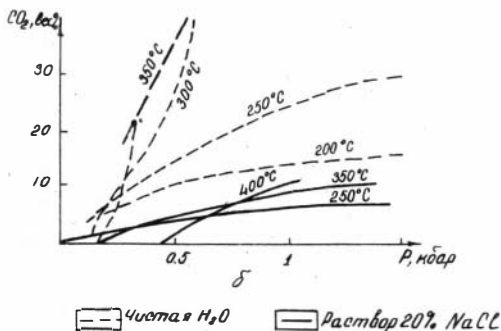
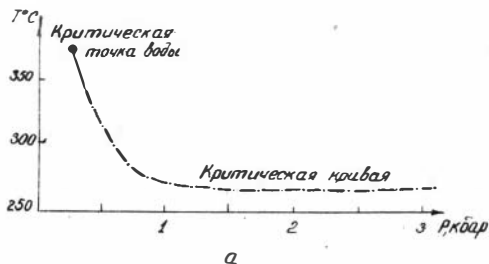


Рис.53. Система $\text{H}_2\text{O}\text{-CO}_2$. а – положение критической кривой жидкость-газ в системе $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ в $P\text{-T}$ -координатах; б – $P\text{-X}$ – диаграмма предельной растворимости CO_2 в водном растворе NaCl (содержащем 20 вес. % NaCl) при переменных температурах.

снижается от $T_{\text{кр}}$ чистой воды (373°C) до 263°C при $P=2$ кбар и далее слабо повышается, но не достигает, вероятно, 300°C даже при повышенных давлениях (5–6 кбар). В присутствии NaCl смесимость уменьшается (рис.53б), а температура критической кривой становится выше. Но учитывая, что в метаморфическом флюиде концентрация NaCl (и других солей) больше 10–15% маловероятна, это повышение вряд ли достигает 450°C . Другими словами, при $T > 400\text{--}450^\circ\text{C}$ почти во всем $P\text{-T}$ поле регионального метаморфизма смесимость H_2O и CO_2 неограниченная,

причем эта смешанная фаза имеет жидкоподобный характер.

Лишь в низкотемпературных условиях (вблизи границы обычного регионального метаморфизма) возможна несмешиваемость H_2O и CO_2 . Распадение гомогенного флюида на две несмешивающихся фазы, из которых одна – почти чистая H_2O , а газообразная состоит в основном из CO_2 , означает, что парциальное давление этих компонентов приближается к общему давлению: $P_{H_2O} \approx P_{общ}$; $P_{CO_2} \approx P_{общ}$. Поэтому в низкотемпературных условиях, по мере приближения к области несмешиваемости, смесь H_2O и CO_2 сильно отклоняется от идеальной, так что $P_{H_2O} > X_{H_2O} \cdot P_{общ}$, $P_{CO_2} > X_{CO_2} \cdot P_{общ}$ (например, при $500^\circ C$, по данным Гринвуда, при 2 кбар и $X_{H_2O} = 0,5$, $P_{H_2O} = 1,4$ кбар). При высоких температурах P_{H_2O} и P_{CO_2} пропорциональны их молярным долям во флюиде, согласно закону Рауля:

$$P_{H_2O} = X_{H_2O} \cdot P_{фл}, \quad P_{CO_2} = X_{CO_2} \cdot P_{фл}.$$

Зависимость состава флюида от температуры, давления и состава пород

Как мы уже отмечали, в состав флюида, кроме H_2O , входят CO_2 , H_2 , CO , CH_4 и другие углеводороды, NH_3 , инертные газы, H_2S , растворимые соли и т.д. При этом

$$P_{ТВ} \approx P_{фл} = P_{H_2O} + P_{CO_2} + P_X,$$

где P_X – суммарное давление прочих компонентов.

Поэтому всегда $P_{H_2O} < P_{общ}$, $P_{CO_2} < P_{общ}$, что приводит, как мы видели, к снижению температур дегидратации и декарбонатизации и повышению температур солидуса. Вопрос о возможности $P_{ТВ} > P_{фл}$ более сложный, здесь имеются различные точки зрения (см. Макарушев, 1968; Добрецов, Соболев и др., 1970). Независимо от исхода дискуссии следует подчеркнуть, что все минералы при метаморфизме кристаллизуются из флюида, поэтому их ассоциации фиксируют именно $P_{фл}$. Исключение, возможно, составляют полиморфные превращения и другие твердофазные реакции, где условие $P_{ТВ} > P_{фл}$ расширяет устойчивость плотных фаз в сторону более низких значений $P_{фл}$, однако это смещение вряд ли велико. Более существенно влияние стресса (как главной причины $P_{ТВ} > P_{фл}$) на перекристаллизацию деформированных агрегатов с возникновением, с одной стороны, ориентированного расположения минералов (так называемые узоры тектонитов), с другой – к проявлению метаморфической дифференциации, о чем мы упоминали в гл. I.

В дальнейшем для простоты мы принимаем $P_{\text{фл}} \approx P_{\text{ТВ}}$ (но $P_{\text{ТВ}}$ и $P_{\text{фл}}$ в общем случае не равно литостатическому давлению: $P_{\text{лит}} = \rho g h$ пород).

При этих предположениях важно выяснить, являются ли $P_{\text{H}_2\text{O}}$ (и $P_{\text{CO}_2} \approx P_{\text{фл}} - P_{\text{H}_2\text{O}}$) независимыми или коррелируются в целом с изменением T и P . Этот вопрос дискуссионный, но наиболее вероятен случай, когда $P_{\text{H}_2\text{O}}$ закономерно уменьшается с ростом температуры, а при достаточно больших давлениях – и с ростом давления (глубины). Этот вывод следует из сопоставления относительного положения разных линий дегидратации и декарбонатизации и особенно – линии солидуса.

Например, если принять, что мусковит в гранитах очень редко бывает первично магматическим (т.е. линии солидуса гранита и устойчивости мусковита с кварцем не пересекаются), то такая ситуация, как мы отмечали, возможна лишь при $P_{\text{H}_2\text{O}} \leq 0,65 \pm 0,05 P_{\text{общ}}$ (см. рис. 46). Кристаллизация амфибола из основного расплава (в габбро и эглогитах) невозможна при $P_{\text{H}_2\text{O}} \leq 0,3 \pm 0,1 P_{\text{общ}}$. В гранулитовой фации разными независимыми способами получены значения $P_{\text{H}_2\text{O}} = 0,1-0,3 P_{\text{общ}}$ (или $P_{\text{H}_2\text{O}} = 0,5-1,5$ кбар при $P_{\text{общ}} = 5$ кбар, $P_{\text{H}_2\text{O}} = 1-3$ кбар при $P_{\text{общ}} = 10$ кбар). Наоборот, в низкотемпературных сланцах P высокое; вероятно, в большинстве случаев $P_{\text{H}_2\text{O}} > 0,8 P_{\text{общ}}$. Это подтверждается независимыми оценками температур по данным изучения газовых включений и кислородно-изотопного метода (см. ниже), которые близки к оценкам, получаемым по экспериментальным кривым при $P_{\text{H}_2\text{O}} = P_{\text{общ}}$. Наоборот, принятие слишком низкого $P_{\text{H}_2\text{O}}$ (порядка 1 кбар, как считает А.А.Маракушев) в этих условиях приводит к целому ряду противоречий. В частности, в поле пиррофиллита оказывается ставролит с кварцем, пумпеллиит становится невозможным с арагонитом, жадеитом и кварцем, поля Са-цеолитов и пренита становятся очень малыми по давлению (см. А.А.Маракушев, 1972; А.А.Маракушев и др., 1971), что противоречит природным данным.

В целом с ростом температуры $P_{\text{H}_2\text{O}}$ незначительно снижается от $1,0-0,8 P_{\text{общ}}$ (как правило, в низкотемпературных условиях) до $0,8-0,6 P_{\text{общ}}$ в среднетемпературных условиях и далее с появлением и удалением анатектических расплавов более резко снижается вплоть до величин порядка $0,1 P_{\text{общ}}$. Для подтверждения и объяснения такой зависимости существует ряд общих положений:

1) При метаморфизме важна относительная роль реакций дегидратации и декарбонатизации. При низкой температуре выделяется много воды (значительно больше, чем объем пор, составляющий 1-5% к на-

чалу метаморфизма) за счет дегидратации глинистых минералов, хлорита, цеолитов, пумпеллиита и т.д. Выделение же CO_2 на низкотемпературной стадии незначительно и может происходить лишь за счет кварц-доломитовых пород и мергелей, что в значительной мере компенсируется карбонатизацией Ca и Ca-Al силикатов магматогенных пород. Следует еще раз отметить, что при $T \leq 400^\circ\text{C}$ (ниже и вблизи линии распада солевого раствора H_2O и CO_2 , см. выше) в двухфазовой области $R_{\text{H}_2\text{O}} \approx R_{\text{общ}}$ и $R_{\text{CO}_2} \approx R_{\text{общ}}$ независимо от X_{CO_2} и $X_{\text{H}_2\text{O}}$ в системе. При высоких температурах роль реакций дегидратации сокращается, а роль декарбонатизации (особенно начиная с реакции кальцит + $\text{Kv} \rightarrow \text{Vo}$) сильно возрастает.

2) Важную роль играют реакции начала плавления — анатексиса. Поскольку в анатектических расплавах H_2O растворяется хорошо, а CO_2 — плохо, то расплав обогащается H_2O (как бы "отсасывает" H_2O из вмещающих пород), а остающийся флюид обогащается CO_2 . После частичного или полного удаления расплавов система в целом "осушается". Эти соотношения иллюстрируется рис.49б, из которого видно, что соответствующий эффект особенно существенный при умеренном повышении температуры.

В то же время отношение $\text{H}_2\text{O}:\text{CO}_2$ во флюиде (и R_{CO_2}) существенно колеблется в зависимости от состава толщ. Выше на рис.43 стрелками были показаны разные варианты метаморфической зональности в карбонатсодержащих толщах при разных $X_{\text{H}_2\text{O}}$ и X_{CO_2} . Природные данные показывают, что при региональном метаморфизме X_{CO_2} наиболее высокое в толщах преобладающих массивных мраморов и наименее низкое там, где карбонатные породы почти полностью отсутствуют. Иногда заметные колебания X_{CO_2} (и R_{CO_2}) наблюдаются даже в одном обнажении. Например, на Алданском щите в одном обнажении можно наблюдать, что в массивных мраморах содержится ассоциация кальцит + Kv , а рядом в пачках тонкослоистых известняковых сланцев — волластонит.

В мантии $R_{\text{H}_2\text{O}}$ падает, кроме того, за счет окислительно-восстановительных равновесий и изменения состава флюида в системе C-H-O . Эти равновесия, как мы отмечали, регулируют составы железо-магнетитовых минералов (а также положение Ti и Cr в силикатах) и могут представлять, по мнению ряда исследователей, существенный источник тепла.

Что происходит с флюидами при движении вверх из мантии?

В ядре Земли должны быть H_2 , CO , углеводороды. И в мантии свободного H_2O или CO_2 быть не может, как из-за восстановительной об-

становки, так и растворения H_2O в расплавах и минералах. Следовательно, из мантии должны идти водород и углеводороды. Приближаясь к поверхности, H_2 окисляется в воду.

По А.А.Маракушеву, водород освобождается из соединений типа NaH , FeH и, поднимаясь вверх, на определенном рубеже окисляется по реакции $H_2 + 1/2 O_2 = H_2O$, т.е. происходит синтез воды в верхней части мантии или нижней части коры. Появление воды обеспечивает плавление, метаморфизм, инфильтрацию флюидов, которые выносят в земную кору различные компоненты. При этом наблюдается колоссальный тепловой эффект (водород "горит", по предположению А.А.Маракушева).

В этой гипотезе много уязвимых мест. Во-первых, водород не "горит" мгновенно, так как H_2 окисляется в H_2O по мере подъема постепенно. Во-вторых, в мантии нет свободного O_2 , поэтому можно рассмотреть лишь реакции типа $H_2 + Fe_2O_3 = Fe_3O_4 + H_2O$. Другими словами, лишь минералы с железом переменной валентности могут отдавать O_2 . Если даже допустить, что все Fe в земной коре находится в виде гематита (а это не так) и все оно переходит в фаялит или Fe^{2+} , то и тогда тепловой эффект будет не очень большим (около 10% от общего количества тепла, требуемого для метаморфизма), да и это тепло при медленном течении процесса будет рассеиваться.

Минералогические термометры и барометры

Главные термометры и барометры при метаморфизме — это фации и субфации, которые узнаются по определенному набору минералов. Они основаны на "петрогенетической" решетке экспериментальных и расчетных кривых. Подробнее об этих методах и самих фациях мы будем говорить в следующих главах. Преимущество их перед другими состоит в том, что они дают возможность картировать метаморфические комплексы, отличающиеся по степени метаморфизма. Другие способы в большинстве случаев этой возможности не дают. Но фациальный метод не только не исключает, но и предполагает другие методы, которые его дополняют и уточняют. Прежде чем переходить к фациям, мы коротко охарактеризуем дополнительные методы геотермобарометрии, среди которых выделяют две группы методов:

1) Изучение газово-жидких и стекловатых включений в минералах.

2) Изучение перераспределения компонентов между сосуществующими минералами, особенно минералами переменного состава.

I группа геотермобарометров – включения в минералах

Для метаморфических пород применение этой методики весьма ограничено по следующим причинам.

1) Включения в метаморфических породах, в отличие от магматических и метасоматических, встречаются редко и всегда очень мелкие. Это связано с особенностями роста кристаллов – рост в твердом состоянии, малое количество флюида (участвует пленочный поровый раствор), медленность кристаллизации, частая перекристаллизация. Метаморфические включения нередко имеют большое внутреннее давление и растрескиваются.

2) Те газовой-жидкие включения, которые гомогенизируются при $T_{\text{гом}} = 100-200^{\circ}\text{C}$, не отражают действительную T образования породы. Обычно требуются слишком большие поправки на давление: $T = T_{\text{гом}} + \Delta T(P)$. Наиболее благоприятными являются включения с кристалликами NaCl и других солей, температура растворения которых может быть больше температуры образования минерала, но концентрированные рассолы в метаморфических системах редки.

3) Часто встречаются вообще однофазные включения, в том числе содержащие CO_2 , азот, аргон. Например, в кварце, ассоциирующем с хлоритом и другими водными минералами (биотит, роговая обманка), в листеневых сланцах из Чуйских Альп на Горном Алтае (Ю.А. Долгов) находят включения чистого CO_2 , совсем без воды, или содержащие свободный кислород. Такие первичные включения невероятны. Их происхождение недостаточно ясно; вероятно, это продукт "расшнурования" многофазных ($\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$, $\text{H}_2\text{O}-F$ и др.) включений. Другое возможное объяснение – после захвата состав растворов во включениях существенно изменяется. Если закалка происходит медленно, кристалл долго горячий, то даже при незначительной диссоциации H_2O водород может диффундировать через решетку кристалла, постоянно смещая равновесие вплоть до полного исчезновения H_2O . Другие считают, что если такой процесс и возможен, то очень редко.

В то же время определенные перспективы для этих методов имеются. Надо изучать включения в пегматитах, где их много, в метасоматических образованиях (флогопитовые, графитовые месторождения и т.д.), в мигматитах, где уже обнаружены раскристаллизованные стеклоячатые включения (И.Т. Бакуменко и др.). Хотя стекло в мигматитах наблюдается в исключительных случаях (чаще в "интрузивных" жилах) или в центральных частях кристаллов, где нет более поздних

вторичных включений, полученные уже результаты важны. Для гранитов и мигматитов гранулитовой фации (верхнеалданская свита) температуры гомогенизации расплавных включений соответствуют $870-940^{\circ}\text{C}$ и $860-880^{\circ}\text{C}$; для мигматитов амфиболитовой фации той же свиты — $800-850^{\circ}\text{C}$. Для анатектитов амфиболитовой фации бассейна Олекмы, характеризующихся пониженными давлениями в 4–6 кбар, температуры понижаются до $760-780^{\circ}\text{C}$; в анатектитах зональных комплексов того же типа по давлению на Сангилене (Тува) отмечены температуры порядка $790-800^{\circ}\text{C}$. По данным изучения включений расчетное количество воды в расплавах гранулитовой фации составляет не более 2 вес.% и около 0,4–0,5 вес.% "сухих" газов (60–30% CO_2 и 40–70% кислых газов — H_2S , HCl , HF , NH_3). В мигматитах амфиболитовой фации среди "сухих" газов возрастает доля CO_2 (58–78%), появляются азот и редкие газы (5–20%), уменьшается доля кислых газов (16–26%). Главные трудности при изучении расплавных включений — их исключительная редкость и сложность однозначной диагностики.

Опыт изучения более обычных газово-жидких включений в метаморфических толщах показывает, что резко преобладают вторичные включения, отражающие регрессивные этапы метаморфизма. Включения, относимые к первичным, в частности солевые, трудно диагностировать и однозначно интерпретировать. Тем не менее заслуживает внимания общая корреляция максимальных температур гомогенизации и растворения солей, независимо от их интерпретации, с другими оценками температур в соответствующих зонах и фациях. Так, в гранат-глаукофановых породах максютовского комплекса, в глаукофановых сланцах уймонской свиты на Алтае, по данным Л.Г.Пономаревой и Т.Щулепниковой, установлены температуры растворения солей в кварце $490-500^{\circ}\text{C}$; в других случаях они достигают $350-400^{\circ}\text{C}$.

По данным И.С.Седовой, максимальные температуры гомогенизации в музкольском комплексе на Памире и Цаган-Олуевском массиве в Забайкалье возрастают от $350-400^{\circ}\text{C}$ в породах фации зеленых сланцев до $600-650^{\circ}\text{C}$ в низкотемпературной амфиболитовой фации (с мусковитом, без мигматитов) и выше 700°C в зонах ультраметаморфизма (с мигматитами). Для юго-западного Памира максимальные температуры гомогенизации в "гранулитовой" фации $780-850^{\circ}\text{C}$, амфиболитовой — до 740°C , в "низкотемпературной амфиболитовой" (эпидот-амфиболитовой) — $570-600^{\circ}\text{C}$. В породах Украинского щита, по данным А.А.Сиворонова и А.И.Росихиной, в низкотемпературной "амфиболитовой" фации (с мусковитом) $T_{\text{гом}} = 525^{\circ}\text{C}$ и $P = 2200$ атм; в гранулитовой фации

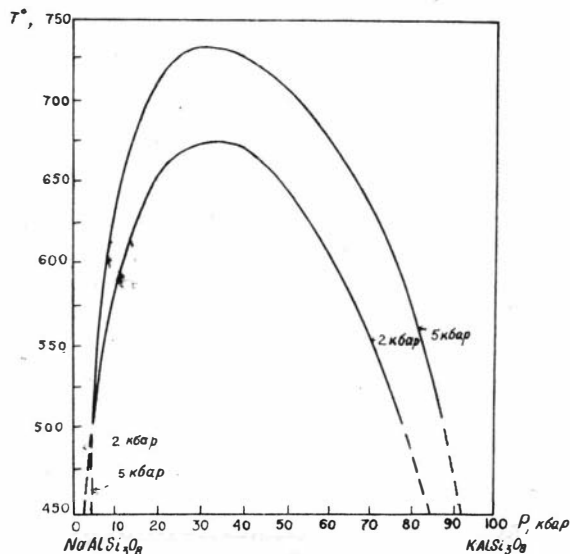
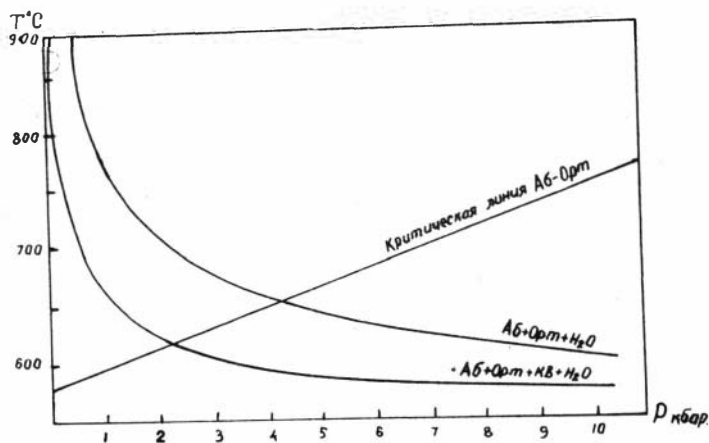


Рис. 54. Распад твердых растворов полевых шпатов:
 а) критическая линия сольвуса полевых шпатов в сравнении
 с линиями плавления (Morse, 1970); б) линии сольвуса при
 $P = 2$ кбар (Ogville, 1963; Luth, Tuttle 1966; Thompson, Waldbourn,
 1969) и $P = 5$ кб (Morse, 1970).

кристаллофлюидные включения гомогенизируются в газовую фазу при температуре от 760–840°C до 1000°C и выше. Однако интерпретация таких включений неясна.

II группа методов – сосуществующие минералы

Эти методы включают много разновидностей, среди которых рассмотрим следующие.

а) Распад твердых растворов. Примером их является система альбит-ортоклаз (рис.54). По последним данным критическая точка К смещена в сторону альбита.

При использовании этого термометра надо учитывать следующие ограничения:

1) При понижении T ($P = const$) распад твердых растворов идет до тех пор, пока в системе присутствует флюид. Исчез флюид – распад прекратился. Если бы не этот кинетический фактор, при $T = 0^\circ$ всегда бы присутствовали чистые альбит и калишпат. Таким образом, фиксируемая T заведомо ниже температуры образования породы.

2) Кривая распада сильно зависит от P . Гомогенный твердый раствор в критической точке при повышении давления будет распадаться. В результате обеих причин двуполевошпатовый термометр Барта дает заниженные температуры. При пользовании им надо учитывать кинетический фактор, примесь Са-компонента в альбите и поправку на давление. И.Рябчиков произвел расчеты и ввел поправку на Са. Но экспериментально этот вопрос пока изучен недостаточно.

3) Возможны непрерывные смещения составов при понижении T , зависящие от объемов фаз. В результате в пертитах, богатых альбитом, могут возникнуть составы, которые не соответствуют никакой температуре. Помогает то, что регрессивная стадия не всегда осуществляется. Так, для гранулитовой фации метаморфизма этот метод часто дает хорошие результаты; так как растворов здесь мало, они быстро уходят и регрессивная стадия проявлена незначительно.

Другой пример геотермометров, основанных на распаде твердых растворов – пироксены состава $Mg_2Si_2O_6 - CaMgSi_2O_6$ (рис.55). Непрерывные твердые растворы здесь отсутствуют, но при высоких температурах в диопсиде может быть много Mg (энстатита). В энстатите же Са мало даже при высоких температурах. Следует учитывать следующие особенности этого термометра.

1) При повышении давления кривые распада в области субсолидуса почти не смещаются (рис.55б), т.е. этот термометр почти не зависит

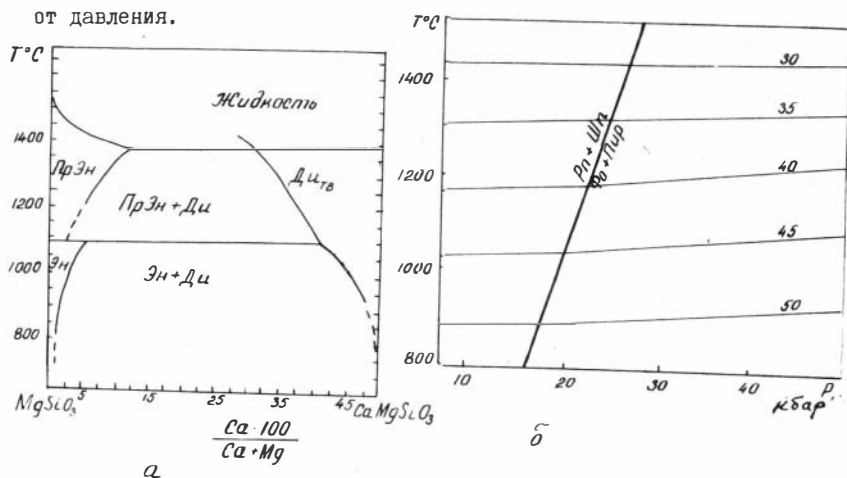


Рис.55. Сосуществующие ромбические и моноклинные пироксены. а - ТХ-диаграмма при $P=1$ атм, по Бойду и Шереру; б - изолинии $\frac{Ca \cdot 100}{Ca+Mg}$ в клинопироксене, сосуществующем с ромбическим пироксеном на PT-диаграмме с учетом экспериментов при высоком давлении. ПрЭн - протозенстатит.

2) Распад твердых растворов определяется перераспределением Ca и Mg , которое осуществляется с трудом (скорость диффузии мала), поэтому регрессивная стадия проявлена слабо. Термометр фиксирует температуру первоначального охлаждения, которая незначительно отличается от истинной.

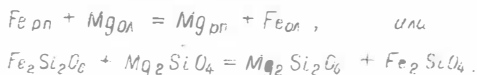
3) Неблагоприятный момент - примеси Fe , Al , Na (в моноклинном пироксене). Примесь Fe понижает T распада. Его влияние можно учесть, в частности имеются предварительные экспериментальные данные Грина и Рингвуда. В общем случае, по Бойду, используют отношение $Ca: Ca+Mg$ (а не $Ca/(Ca+Mg+Fe)$). Наилучшие результаты этот термометр дает для пород, содержащих магнезиальные минералы - для гипербазитов, габбро, базальтов, не претерпевших интенсивного автодиафтореза. Особенно эффективно он применяется для основных высокотемпературных гнейсов и включений из мантии (в кимберлитах и базальтах).

4) При $T < 800^{\circ}$ кривые распада прижимаются к осям T , поэтому все определения T можно делать лишь для высоких температур $> 800^{\circ}C$. Для определения T по этому термометру надо проанализировать со-

ставы двух находящихся в равновесии пироксенов - определить в них содержание Са и Mg. Правая ветвь термометра (содержание Mg в диопсиде) более надежна. Из двупироксеновых ассоциаций можно даже анализировать один моноклинный пироксен, определяя в нем примесь энстатитового компонента.

б) Р а с п р е д е л е н и е и з о м о р ф н ы х к о м п о н е н т о в в с о с у щ е с т в у ю щ и х м и н е р а л а х . Экспериментальных данных для этого метода мало, потому используется эмпирический прием - определение коэффициента распределения Fe и Mg для разных групп пород. В этом направлении известны работы Рамберга, де Виса, Кретца, в последнее время Л.Л.Перчука.

Рассмотрим следующий пример:



Это обменная реакция, условно записанная для конечных членов. Содержание Fe и Mg в сосуществующих минералах определяется константой равновесия

$$K_{д}^{Fe,Mg} = \frac{x_1^{Mg}}{x_2^{Mg}} = \frac{f_1(1-f_2)}{f_2(1-f_1)};$$

где 1 и 2 - минералы; $x_1^{Mg} = \frac{Mg}{Fe}$ - магнезиальность минерала 1;

$f_1 = \frac{Fe}{Fe+Mg}$ - железистость минерала 1.

Для каждой температуры $K_{д}$ имеет определенную величину. С повышением T вследствие обменной реакции железистость одного минерала увеличивается, другого уменьшается. В общем случае

$$K_{д} = \frac{\gamma_1^{Mg} \cdot \gamma_2^{Fe}}{\gamma_1^{Fe} \cdot \gamma_2^{Mg}} \exp\left(-\frac{\Delta Z}{RT}\right).$$

где γ_1^{Mg} - коэффициент активности Mg в минерале 1, γ_2^{Fe} - коэффициент активности Fe в минерале 2 и т.д.

Таким образом, $K_{д}$ зависит от T (с возрастанием T $K_{д}$ всегда стремится к 1) и от $-\Delta Z$; так как в эту величину входит объемный эффект, то $K_{д}$ зависит и от давления. Коэффициент активности зависит от степени идеальности твердых растворов. В идеальных растворах $\gamma=1$, т.е. в этом случае $K_{д}$ зависит только от T и P. Можно подобрать также равновесия, которые мало зависят от P и являются термомет-

рами.

Гранат-биотитовый термометр Л.Л.Перчука
(рис. 56)

Если $f_1 = f_2$, точки ложатся на диагональ. Но реальные составы располагаются на кривых, так как обычно $f_1 \neq f_2$. В данном случае $f_{\text{Гр}}$ всегда $> f_{\text{Бт}}$. Если K_d равен отношению более магнезиального минерала к менее магнезиальному, то он ≥ 1 . Низкотемпературные пары гранат-биотит тяготеют к внешним кривым, высокотемпературные располагаются ближе к диагонали с $K_d = 1$. Такая же ситуация наблюдается для других пар водный - безводный минерал. Во всех таких случаях безводный минерал богаче железом.

При повышении T железо будет перераспределяться из граната в биотит, а Mg - наоборот. Л.Л.Перчук сделал попытку проградировать термометры, указать на кривых соответствующую им температуру. Теперь надо лишь определить содержание Fe и Mg в двух сосуществующих минералах и по диаграмме определить T . Внешне все выглядит заманчиво. Но существует слишком много неясностей при отсутствии экспериментальных данных.

Наиболее важно наличие других переменных компонентов, влияние которых на K_d выражается через величину коэффициента активности. Например, в биотите меняется содержание Al , Ti , K/Na , в гранате - Ca , Mn . Статистически это выражается так: пары минералов из пород одной фации (зоны) дают разброс точек и взаимное перекрытие областей, точек на диаграмме.

Л.Л.Перчук предположил, что в ряде случаев влиянием большинства параметров, кроме T , можно пренебречь. При этом фиксируется T последнего равновесия, а не T образования породы, но, по мнению Л.Л.Перчука, именно это и должно нас интересовать.

1) Если объемные эффекты малы, то P влияет мало и его в первом приближении можно не учитывать. Но это зависит от интервала давления. Например, если сравниваются породы мантии и земной коры, влиянием давления пренебречь нельзя.

2) Степень идеальности твердых растворов коррелируется с температурой.

3) Наиболее сложен вопрос с примесями. Л.Л.Перчук брал "средние" составы минералов и указал, что использовать можно лишь "близкие" к средним составы, но что значит "близкие", он не оговорил. Ясно, что если составы биотитов и гранатов (и других мине-

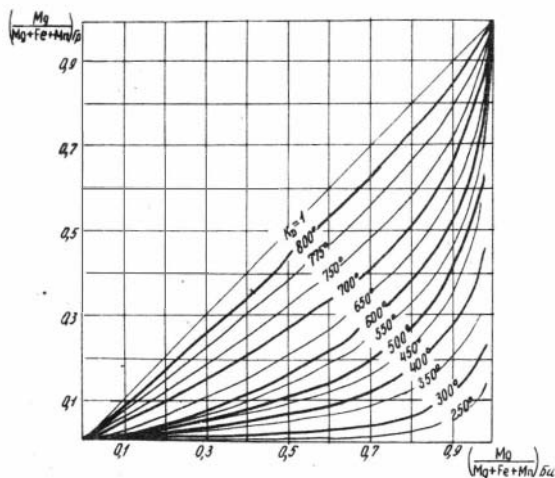


Рис. 56. Изотермы распределения магния и железа между биотитом и гранатом (биотит-гранатовый геотермометр по Л.Л.Перчуку, 1970).

ралов) резко отклоняются от средних величин, пользоваться термометром нельзя. Л.Л.Перчук построил свой гранат-биотитовый термометр для "обычных" метapelитов, поэтому нельзя использовать его для оценки T образования пород другого состава. Кроме того, нужны эксперименты по изучению влияния примесей.

Со временем некоторые термометры Л.Л.Перчука будут давать достаточную точность. Нужна их проверка на экспериментальном и природном статистическом материале.

Одним из наиболее ранних является оливин-пироксеновый термометр. В настоящее время выяснилась его несостоятельность. Согласно экспериментальным данным перераспределение Mg и Fe между оливином и пироксеном зависит от окислительного потенциала больше, чем от температуры, так как Fe^{3+} входит в пироксен и не входит в оливин. Этот термометр больше годится для оценки окислительных условий, но пока он надежно не проградуирован.

Также ненадежными термометрами являются кварцевый (содержание алюминия в кварце) и сфалерит-пирротинный. Первый зависит от характера третьих минералов (силлиманит, кальцит и т.д.), второй -

от окислительно-восстановительного потенциала (в пирротине участвуют Fe^{2+} и Fe^{3+}).

в) К и с л о р о д н о - и з о т о п н ы й м е т о д. К сожалению, этот метод в Советском Союзе пока используется мало. Метод основан на перераспределении изотопов между сосуществующими минералами, т.е. по существу является разновидностью предыдущих методов. Считается, что распределение O^{18}/O^{16} зависит главным образом от температуры. Поэтому по сравнению с предыдущими этот метод имеет 2 преимущества:

1. Для анализа можно подобрать очень чистые, без примесей, минералы, например, кварц-мусковит, кварц-кальцит, кварц-магнетит.

2. От давления распределение изотопов зависит мало.

Американские исследователи считают этот метод единственно надежным для магматических и метаморфических пород.

Рассмотрим диаграмму (рис.57), на которой часть линий получена

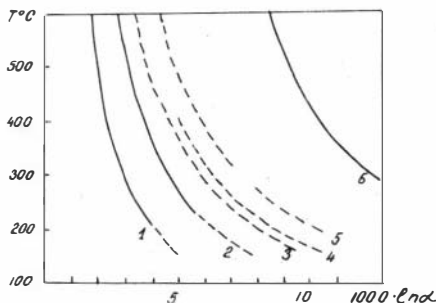


Рис.57. Распределение изотопов кислорода (α) в зависимости от температуры для пар кварц-арагонит (1), кварц-мусковит (2), кварц-глаукофан (3), кварц-лавсонит (4), кварц-гранат (5), кварц-магнетит (6), где

$$\alpha_{AB} = \frac{(O^{18}/O^{16})_A}{(O^{18}/O^{16})_B} \text{ и } 1000 \ln \alpha_{AB} \approx (\alpha_{AB} - 1) \cdot 1000 \approx \delta_{AB} \text{ ‰}$$

$$\delta_A = \left[\frac{(O^{18}/O^{16})_A}{(O^{18}/O^{16})_{\text{стандарт}}} - 1 \right] \cdot 1000.$$

экспериментально, часть рассчитана на основе экспериментальных данных.

Гранат, магнетит, серпентин - минералы переменного состава, что понижает точность определений.

Тейлор и другие кислородно-изотопным методом нашли, что антигорит в серпентинитах образуется при $T = 250-420^\circ$. Верхний предел (420°) очень точно совпадает с экспериментальной кривой разложения серпентина в чисто водных условиях. Температура образования хризотила $75-105^\circ$ (Taylor et al, 1968). Для низкотемпературных глаукофановых и зеленых сланцев этим методом установлены $T = 300-250^\circ$,

Таблица 4

Сопоставление оценок температур по разным методам

№ образца	Порода	По диаграммам Л.Л. Перчука					По кислородно-изотопному методу				Автор	Примечание
		амф-мол. пир	амф-гр	биотит-гр	корд-гр	биотит-корд	кв-муск	кв-гла-ук.	кв-гр	кв-рудный		
36-NC-62	Эклогит	510°	400°				475°	410°			Coleman и др., 1965	
50-CZ-59	Глаукофановый сланец		460°					270°	275°		" "	
51-CZ-59	" "		370°					280°			" "	
20I-RGC-H	" "		395°				295°	305°	305°		" "	
LA-10,33	" "		360°				405°		440°	475°	" "	
	Парагенезис:											
26I	гр+сил+кв+би+корд			550°	600°	700°					Лепезин 1968	
409	гр+кум+би			500°							" "	из одного образования
2I	гр+би			625°							" "	

что близко отвечает принятой у нас схеме фаций, но все же наблюдается отчетливая тенденция занижения температур (по сравнению с нашей схемой фаций). Это может быть связано с тем, что главные минералы, использованные в кислородно-изотопном методе (кварц, кальцит, мусковит), наиболее легко перекристаллизуются и соответствуют температуре регрессивной стадии. Это подтверждается и изучением газово-жидких включений в этих минералах.

В ряде случаев наблюдаются очень большие расхождения параллельных оценок по разным "термометрам" и даже по одному "термометру" из различных по химизму пород (см. табл. 4).

В целом, по-видимому, следует признать, что существующие оценки РТ-условий по химизму минералов за очень малым исключением не превышают по точности результатов, получаемых за счет простой фациальной характеристики при наличии соответствующих критических парагенезисов. Имеет смысл применять подобные оценки лишь для фациальной диагностики "немых" толщ, не содержащих таких критических ассоциаций.

Г л а в а У I

ПРИНЦИП ФАЦИЙ И ИЗОГРАДЫ

Петрогенетическая решетка и фации

В основе современного учения о фациях метаморфизма лежит идея "петрогенетической решетки", высказанная в 30-40-х годах Д.С. Коржинским и Н. Боуэном. Вся возможная при метаморфизме область температур и давлений разбивается на части системой взаимосвязанных линий моновариантных минеральных реакций, на основании которых можно "узнать" в породе (или совокупности равновесных пород) соответствующую часть Р-Т области метаморфизма. Задача любой фациальной классификации, как подчеркивал Ф. Тернер, состоит в том, чтобы совместить петрогенетическую решетку и минеральные ассоциации, наблюдаемые в природе.

Следовательно, фациальная классификация - это диагностическая классификация, предназначенная для определения физико-химических условий (прежде всего Т и Р) по минеральным ассоциациям. Знание Т и Р (и других условий) необходимо для построения обоснованных моделей метаморфизма (и вообще геологических явлений) с целью предсказаний, прогнозов как ожидаемых продуктов и эффектов метаморфизма, так и связанных с ними следствий (в частности, оруденения, изменений в геофизических полях и т.д.). Петрогенетическая решетка и её диагностика по минеральным ассоциациям в принципе могут быть однозначными (но качественными) и без количественной Р-Т градуировки. Для этого необходимо и достаточно детальное изучение самих минеральных ассоциаций и применение к ним парагенетического анализа (см. гл. IУ). Экспериментальные данные нужны лишь для количественной Р-Т градуировки петрогенетической решетки. Для её построения и диагностики необходимо учитывать также наиболее распространенные составы пород.

С учетом вышесказанного, метаморфической фацией мы называем Р-Т область метаморфизма, ограниченную моновариантными линиями

наиболее важных минеральных реакций, прослеживающихся в наиболее распространенных классах пород. Линии реакций, осуществляемые в ограниченных или редких по составу группах пород, служат границами дополнительных подразделений – субфаций. Для всех этих линий (границ фаций и субфаций) желательно также, чтобы они мало зависели от состава флюида и других осложняющих факторов.

Для диагностики фаций и субфаций главное значение имеют критические (возможные только в данной фации или субфации) и запрещенные (невозможные в данной фации) минералы и ассоциации. Вспомогательное значение имеют типоморфные (или характерные) ассоциации, широко распространенные в данной фации, но возможные в той или иной мере и в других ассоциациях.

Практическим способом проверки важности линий (ассоциаций) и зависимости их от осложняющих факторов является метод картирования метаморфической зональности по изоградам. Изоградами, или границами зон, могут служить как отдельные индекс-минералы, исчезающие или появляющиеся достаточно резко на изограде, так и целые индекс-ассоциации минералов. Второй случай труднее для картирования, но важнее для однозначной фациальной диагностики. Отдельные зональные комплексы можно закартировать таким методом и без фациального подхода, однако, чтобы сопоставить разные случаи метаморфической зональности, а также незональные (слабозональные) метаморфические комплексы, необходимо построить единую схему фаций на основе петрогенетической решетки.

Исторически более ранним был метод изоград, который связывают с именем Г.Барроу. Этот сельский учитель в 1893 г. впервые закартировал в Шотландии метаморфическую зональность по распространению "индекс-минералов" – биотита, граната, ставролита, дистена и силлиманита. Позже эта карта была уточнена С.Тилли (1924), и уже в 20-30-е годы было опубликовано большое число примеров метаморфической зональности и их картирования методом изоград.

Принцип фаций и первая схема фаций (но без петрогенетической решетки) были опубликованы П. Эскола в 1920 г. и развивались им до 1939 г. Схема Эскола с небольшими уточнениями была принята Ф. Тернером, Г. Рамбергом, Н.А. Елисеевым и др. исследователями. Развитие парагенетического анализа и экспериментальных исследований позволило получить значительно более детальные и однозначные схемы фаций, основанные на "петрогенетической решетке".

Главные требования к фаціальным схемам, применяемым при пост-

роении карт метаморфизма, состоят в том, чтобы соответствующие фациальные подразделения геологически картировались и однозначно определялись по минералогическому составу. Именно поэтому границы между фациальными подразделениями должны отвечать маловариантным (моновариантным или близким к ним) минеральным превращениям, которые прослеживаются в наиболее распространенных классах пород, так чтобы число случаев неоднозначной фациальной диагностики было минимальным. Кроме того, фациальные схемы должны также предполагать возможность параллельной диагностики фаций по разным классам пород (метапелитам, метабазитам, мраморам и пр.). Наиболее удобны, конечно, маломинеральные превращения (например, $\text{Дис} \rightleftharpoons \text{Сил}, \text{Му} + \text{Кв} \rightleftharpoons \text{Сил} + \text{Кшп}$), однако во многих случаях приходится использовать и более сложные равновесия.

На основе природных и экспериментальных данных, частично рассмотренных в главе IV, разработана подробная схема фаций (рис. 58, табл. 5), удовлетворяющая принципу фаций (петрогенетической решетки) и тем требованиям, о которых говорилось выше. На рис. 58 показаны не только фации, но и главные субфации и минералогически различные типы метаморфической зональности. Подробные списки критических и запрещенных ассоциаций для разных фаций приведены в работах (Добрецов и др., 1972, 1974).

Сверху РТ-область существования метаморфических пород на рис. 58 ограничивается кривой плавления базальта. Нижняя температурная граница этой области, как уже говорилось в гл. II, имеет кинетический характер, т.е. ниже нее метаморфические реакции не идут. В интервале низких давлений кривая имеет отрицательный наклон, так как повышение давления благоприятствует осуществлению реакций.

Выделяются три группы фаций по давлению. А - фации контактового метаморфизма (низкое давление), В - фации обычного регионального метаморфизма (средние и умеренные давления), С - фации высоких давлений.

Граница по давлению между группами фаций А и В проводится примерно по линии реакции $\text{Фо} + \text{Корд} \rightleftharpoons \text{Эн} + \text{Шп}$. Используются также близкие по положению линии моновариантных равновесий благодаря их крутому наклону к оси давлений в области низких давлений:

- 1) $\text{Дол} \rightleftharpoons \text{Ка} + \text{Пер}$; 2) $\text{Ди} + \text{Ка} \rightleftharpoons \text{аккерманит}$; 3) $\text{Мэт} \rightleftharpoons \text{Пер}$;
- 4) $\text{Ка} + \text{Фо} + \text{Ди} \rightleftharpoons \text{монтчеллит}$. Хотя эти реакции зависят либо от соотношения $\text{P}_{\text{H}_2\text{O}} : \text{P}_{\text{CO}_2}$ во флюиде, либо от изменения состава

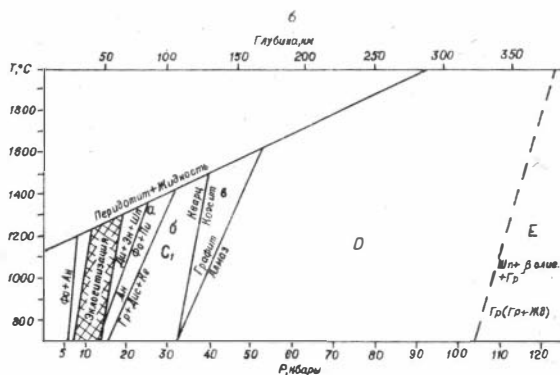
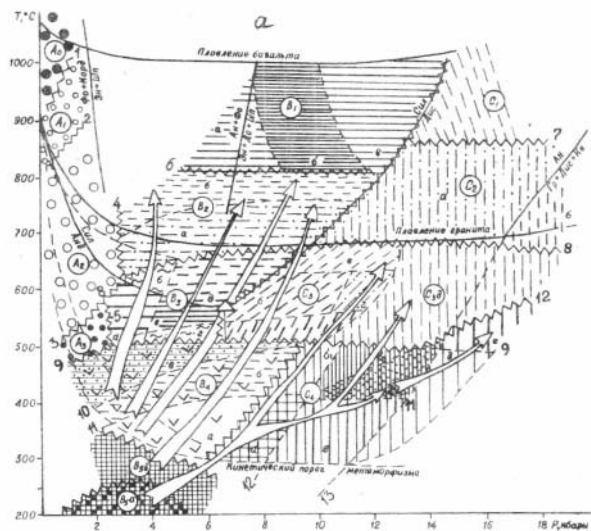


Рис. 58. Схема фаций метаморфизма (а) . б - фации метаморфизма в мантии. Названия и значение кривых см. в тексте и в табл. 5.

минералов, в целом они фиксируют давление в 3-4 кбар. При меньших давлениях устойчивы Пер, Ка+Пер, аккерманит и монтичеллит.

Между линиями реакций $\text{Фо} + \text{Корд} \rightleftharpoons \text{Эн} + \text{Шп}$ и $\text{Ан} + \text{Фо} \rightleftharpoons \text{Эн} + \text{Ди} + \text{Шп}$ находится "пустое" поле, где региональный метаморфизм осуществляется редко из-за необходимости слишком высоких геотермальных градиентов, более $100^\circ/\text{км}$ (см. главу I), а контактовый не реализуется, поскольку линии кристаллизации магм в присутствии H_2O находятся, как правило, вне этой области (температура контактового метаморфизма может быть только ниже температуры магмы).

Граница по давлению между фациями групп В и С довольно четко фиксируется линией равновесия $\text{Сил} \rightleftharpoons \text{Дис}$. Близки к этой кривой линии равновесия $\text{Аб} + \text{Не} \rightleftharpoons \text{Ид}$; арагонит $\rightleftharpoons$ кальцит; линии устойчивости пироба и полной эклогитизации пород базальтового состава. Давление на этой границе при низкой температуре отвечает 6 кб, при высокой температуре — больше 16 кб^х). Для подразделения по давлению в настоящее время разработано также большое число критериев, основанных на других минеральных превращениях (см. ниже) и равновесиях минералов мерменного состава (Добрецов и др., 1972, 1974; Кележинскас, 1974). Эти критерии и относительная распространенность различных пород позволяют предположить, что субфации $\text{С}_{3д}$ (эпидот-альмандин-глаукофановая) и $\text{С}_{4а}$, б_1 , б_2 (глаукофан-зеленосланцевые) носят характер самостоятельных фаций, но в настоящей схеме они оставлены в ранге субфаций.

Каждый из трех рядов А, В и С подразделяется по температуре на четыре фации, например, $\text{В}_1, \text{В}_2, \text{В}_3, \text{В}_4$. Некоторые отклонения от этой схемы есть в ряду А.

Фации группы А

Это фации низких, до 3-4 кб, обычно 1-2 кб, давлений, что соответствует глубинам не более 10-15 км.

РТ-область наиболее высокотемпературной спуррит-мервинитовой фации А_0 сверху ограничивается кривой плавления базальта. Нижняя её граница (кривая I на рис. 58 а) отвечает совокупности близких друг к другу моновариантных кривых, фиксирующих поля устойчивости спуррита, ларнита, мервинита, тиллиита в карбонатных породах,

х) Давление при метаморфизме в земной коре достигает 16 кбар. Более высокие давления достоверно не установлены. На рис. 58 б частично учтены равновесия при более высоких значениях Р, до 20 кб, относящиеся уже к верхней мантии.

тридимита в насыщенных кремнеземом породах, муллита в породах, пересыщенных глиноземом. Для пород карбонатного состава в фации A_0 выделяются две субфации: а) мервинит-кальцитовая – более высокотемпературная; б) монтичеллит-спуррит-тиллиитовая – более низкотемпературная.

Если фация A_0 специфическая и редкая в природе, то A_1 , A_2 , A_3 – обычные фации контактового метаморфизма: A_1 – пироксен-роговиковая, A_2 – амфибол-роговиковая, A_3 – мусковит-роговиковая.

Температурной границей фаций A_1 и A_2 (линия 2 на рис. 58. а) является ряд равновесий дегидратации и декарбонатизации: 1) $\text{Дол} \rightleftharpoons \text{Ка} + \text{Пер}$; 2) $\text{Мэт} \rightleftharpoons \text{Пер}$; 3) $\text{Ка} + \text{Кв} \rightleftharpoons \text{Во}$; 4) $\text{Альм} \rightleftharpoons \text{Ге} - \text{Корд} + \text{Ф} + \text{Герц}$. Обыкновенная роговая обманка в бескварцевых метабазитах разлагается на пироксены, плагиоклаз и оливин. Несколько ниже этой границы исчезают ромбические амфиболы; вместо них в фации A_1 устойчивы энстатит, гиперстен, железистый кордиерит.

В породах известкового состава фация A_1 может быть подразделена на две субфации: 1) высокотемпературную волластонит-геленитовую и 2) относительно низкотемпературную гроссуляровую.

Граница между фациями A_2 и A_3 (кривая 3 на рис. 58. а) совпадает с линиями равновесия: 1) $\text{Му} + \text{Кв} \rightleftharpoons \text{Кпш} + \text{Анд}$; 2) $\text{Му} + \text{Би} + \text{Кв} \rightleftharpoons \text{Кпш} + \text{Корд}$; 3) $\text{Fe} - \text{Ал} - \text{Хл} + \text{Кв} \rightleftharpoons \text{Жед} + \text{Корд}$; 4) $\text{Грос} + \text{Кв} \rightleftharpoons \text{Ан} + \text{Во}$ и др. Так как линия превращения $\text{Сил} \rightleftharpoons \text{Анд}$ лежит в поле фации A_2 , здесь возможно выделение двух субфаций – андалузитовой и силлиманитовой. Со стороны высоких давлений нет четкой границы фации A_2 с фациями регионального метаморфизма (кривая 4 на рис. 58. а). В этом случае используют геологические признаки и минералогические отличия, например, повышенную железистость силикатов в фации A_2 относительно фации B_2 . Можно использовать также равновесие $\text{Гр} + \text{Корд} + \text{Кпш} \rightleftharpoons \text{Сил} + \text{Би}$ (см. рис. 40), но нужно учитывать также возможность нахождения высокотемпературного Ti -биотита с силлиманитом в фации A_2 .

Многие авторы считают, что фации A_3 не существует, так как здесь, по их мнению, возможны только метасоматические процессы. По нашей классификации, к фации A_3 относятся породы, которые обычно образуют внешнюю зону пироксеновых и амфиболовых роговиков. Самостоятельных проявлений этой фации известно очень мало. И, действительно, в значительно большей степени, чем для амфиболовых роговиков, в фации A_3 развиты метасоматические процессы.

Нижняя температурная граница фации A_3 (450–500°) совпадает с

кинетической границей метаморфизма, которая может совпадать с различными минеральными превращениями вследствие разного их наклона.

Границей по давлению между фациями A_3 и B_3 принята линия реакции Ст+Кв (см. рис. 40; кривую 5 на рис. 58 а), тем не менее мусковитовые роговики мало отличаются от пород фации B_3 . Поэтому для них характерны одинаковые минералы, за исключением силлиманиита, ставролита, возможно, хлоритоида, которые не встречаются в фации A_3 .

Фации групп В и С

Граница по температуре между фацией двупироксеновых гнейсов (гранулитовой) B_1 и фацией биотит-силлиманитовых гнейсов (амфиболитовой) B_2 определяется линией реакции $Рп+Мп+Пл+Кпш = Гр+Би+Рог+Кв$ (6 на рис. 58, а). Очень близко к этой кривой лежит линия равновесия $Гр+Гип+Корд \pm Пл = Амф+Кв$, характерного для редкого типа пород и поэтому менее существенного для целей диагностики.

В соседней с B_1 эцлогитовой фации C_1 парагенезис $Рп+Мп+Пл+Кпш$ вытесняется ассоциацией моноклинного пироксена с гранатом.

По давлению РТ-поле фации B_2 разделено на три субфации: а - намдечонская; б - алданская; в - сутамская (см. табл. 5). Границы между субфациями а, б и б, в, - линии дивариантного равновесия $Гр+Сил+Кв+Корд$ с разной железистостью граната.

В пределах фации B_2 выделяют две субфации: высокотемпературную гиперстеновую и более низкотемпературную куммингтонитовую. Резкую границу между ними провести нельзя, так как известны случаи, когда гиперстен и куммингтонит присутствует в одной породе. Но интервал этого перекрытия по температуре невелик.

Аналогом фации B_2 при высоких давлениях является фация дистеновых гнейсов и амфиболитов C_2 . От вышележащей фации C_1 фация C_2 отделена линией (7 на рис. 58 а), определяющей верхний предел существования обычных роговых обманок. В мантийных эцлогитах амфиболы не встречены, в то время как в породах фации C_2 они широко распространены. C_2 - субфация дистеновых амфиболитов. По-видимому, её можно подразделить на C_{2a1} - с эцлогитоподобными породами и C_{2a2} - амфиболовыми эцлогитами. Поле $C_{2б}$ принадлежит амфибол-гроспидитовой субфации, возможной для РТ-условий мантии.

Нижняя температурная граница субфаций B_2 и C_2 совпадает с линией моновариантного равновесия $Му+Кв = Кпш+Сил$ для фации B_2

и $\text{Му} + \text{Кв} = \text{Кпш} + \text{Дис}$ для фации C_2 (кривая 8 на рис. 58,а). Близким значениям температур отвечает вторая пограничная линия — $\text{Ст} + \text{Кв} = \text{Гр} + \text{Сил}(\text{Дис})$, а также линия плавления гранитной эвтектики в интервале давлений 4–12 кбар^х.

Ниже по температуре на рис. 58,а расположены фации андалузит (силлиманит)–мусковитовых сланцев B_3 (эпидот–амфиболитовая) и дистен–мусковитовых сланцев C_3 . Следующие равновесия ограничивают их снизу: $\text{Рог} + \text{Би} + \text{Мт} + \text{Пл}_{10} = \text{Хл} + \text{Му} + \text{Эп} + \text{Кв} + \text{Аб}$; $\text{Альм} = \text{Хл} + \text{Кв}$; $\text{Альм} = \text{Хл} + \text{Хлд}$ (или йодерит); $\text{Анд}(\text{Дис}) + \text{Кв} = \text{Прф}$; смена роговой обманки актинолитом; исчезновение ставролита, кордиерита (кривая 9 на рис. 58,а).

В пределах фаций B_3 и C_3 выделяется много субфаций, границами которых являются линии и серии линий моновариантных равновесий, представленные на рис. 40. Для фации B_3 выделены такие субфации: а — гранат–кордиерит–мусковитовая; б — силлиманит–кордиерит–биотитовая; в — андалузит–ставролитовая; г — гранат–хлорит–мусковитовая; д — силлиманит–гранат–биотитовая. Фация C_3 подразделяется так: а — гранат–хлорит–хлоритоидная; г — хлоритоид–дистен–биотитовая; д — глаукофан–альмандиновая субфации. Для последней субфации границей служит равновесие в метабазитах: $\text{Рог} + \text{Пл} + \text{Би} + \text{Мт} + \text{Кв} \rightleftharpoons \text{Гл} + \text{Альм} + \text{Эп} + \text{Му}$. Для остальных субфаций границами служат равновесия в метapelитах, показанные выше на рис. 40. Из сравнения рис. 58,а и рис. 40 (с учетом того, что на рис. 58,а, в отличие от рис. 40, $\text{P}_{\text{H}_2\text{O}} < \text{P}_{\text{общ}}$ и температуры несколько понижены) и названия субфаций нетрудно рассмотреть все пограничные равновесия. В фации B_3 переход субфации $\text{а} \rightarrow \text{б}$ и $\text{в} \rightarrow \text{д}$ соответствует реакции $\text{Анд} \rightleftharpoons \text{Сил}$; переход $\text{а} \rightarrow \text{б}$ и $\text{б} \rightarrow \text{д}$ соответствует появлению ассоциаций $\text{Ст} + \text{Жед}$ и $\text{Жед} + \text{Сил}(\text{анд})$; $\text{г} \rightarrow \text{а}$ и $\text{г} \rightarrow \text{в}$ — появлению жедрита и альмандина. В фации C_3 переход субфаций $\text{а} \rightarrow \text{б}$ и $\text{а} \rightarrow \text{г}$ соответствует появлению ассоциаций $\text{Дис} + \text{Би}$ и $\text{Хлд} + \text{Би}$ (в природе эти реакции нередко близко совпадают); переход $\text{б} \rightarrow \text{г}$ соответствует реакции $\text{Ст} + \text{Му} + \text{Кв} \rightleftharpoons \text{Хлд} + \text{Би} + \text{Дис}$, переход $\text{б} \rightarrow \text{в}$ и $\text{г} \rightarrow \text{в}$ — появлению ассоциации $\text{Гр} + \text{Дис} + \text{Би}$.

Подразделение среднетемпературных фаций на субфации обсуждается подробнее в работе К.Б.Кепежинскаса (1974), хотя в этой работе имеются некоторые несущественные отличия от принятой здесь схемы.

^х По мнению В.А.Глебовицкого и др., совпадение этих линий ограничено меньшим интервалом давлений (4–8 кбар).

Положение субфаций фации зеленых сланцев B_{4a} , B_{4b} , $B_{4в}$ обосновано в книге "Фации регионального метаморфизма умеренных давлений" (Добрецов, Хлестов, Соболев, 1972); а-низкотемпературная пумпеллит-стильпномелановая субфация, граница которой с вышележащей субфацией б определяется линией исчезновения ассоциации Пумп+Хл (кривая II на рис. 58 а), причем реакция в разных частях кривой по давлению разная. Границей раздела эпидот-мусковит-хлоритовой (б) и биотит-хлоритовой (в) субфаций является линия массового появления биотита в метapelитах, что объясняется смещением составов сосуществующих Би, Му, Хл (см. рис. 40). Главное значение в субфации B_{4b} имеет ассоциация Му+Хл+Эп+Аб+Кв+Ка, Акт.

В пограничной по давлению области (6-9 кбар) между фациями B_4 и C_4 происходят превращения, которые ограничивают распространение типичных зеленосланцевых ассоциаций (Аб с Хл, Клц, Кв) и расширяют поле устойчивости ассоциаций с глаукофаном. На рис. 58а этот интервал располагается примерно между линиями устойчивости актинолита с кросситом и глаукофана с цоизитом (пумпеллитом). Здесь выделяются две промежуточные субфации: а - альбит-лавсонитовая; б - глаукофан-зеленосланцевая; b_1 - кроссит-актинолитовая; b_2 - глаукофан-эпидот-хлоритовая. Поле фации собственно глаукофановых (лавсонит-глаукофановых) сланцев располагается справа от ломаной линии I2 (рис. 58 а), представляющей ряд линий моновариантных равновесий, ограничивающих область устойчивости глаукофана и лавсонита. С учетом линий 9 и II, отмеченных выше, и I3, представляющей равновесие Аб = Жд+Кв, в РТ-области C_4 выделяются еще четыре субфации: в - лавсонит-пумпеллит-глаукофановая; г - эпидот-лавсонит-глаукофановая; д - кварц-жадеит-глаукофановая; е - алмандин-лавсонит-глаукофановая.

Наконец, выделяется область B_5 , переходная между Р-Т условиями образования типичных метаморфических сланцев и условиями диагенеза пород. В легенде к Международным картам метаморфизма континентов (1967-1968 г.) предложено называть её ломонит-пренит-пумпеллитовой, хотя она распадается на две субфации: B_{5a} - ломонитовую, где устойчивы ломонит и другие Са-цеолиты, и $B_{5б}$ - пренит-пумпеллитовую, где устойчивы ассоциации пренит+Хл+Кв или Пум+Хл+Кв и неустойчивы ломонит, Акт, Эп и др. По нашему мнению, лишь породы субфации $B_{5б}$ соответствуют в некоторых случаях понятию "метаморфические породы". В породах субфации B_{5a} и частично $B_{5б}$ равновесие не достигается, так как степень

и характер минеральных преобразований зависят от времени и таких кинетических факторов, как наличие "нестойких" реакционноспособных компонентов (стекла, глинистых минералов), степень зернистости, проницаемости и деформированности пород и т.д. В этом заключается принципиальное отличие от регионального метаморфизма (см. гл.2). Субфация B_{5a} соответствует примерно стадии глубинного или регионального эпигенеза, а субфация B_{5b} - стадии метagenеза, или раннего метagenеза в работах советских литологов (Коссовская, Шутов, 1963; Логвиненко, 1968 и др.).

На рис. 56б показаны также фации и субфации мантии и ограничивающие их равновесия. Здесь главное значение имеют реакции, зависящие от давления, так как температура в мантии, по данным изучения глубинных ксенолитов Н.Соболев, 1972; Добрецов и др., 1974), колеблется от 900 до 1400°C (чаще 1100-1300°C), возрастаая в среднем с ростом глубинности (давления).

Фация C_1 - эклогитов и пироповых перидотитов (или графит-пироповая) подразделена на субфации C_{1a} - пироповую (с переходной шпинель-пироповой зоной), C_{1b} - гроспидитовую, $C_{1в}$ - коэситовую. Коэсит в мантии очень редок и фактически породы субфации $C_{1в}$ диагностируются по магнезиально-хромистым (кноррингитовым) гранатам, поле устойчивости которых в целом сопоставляется с полем устойчивости коэсита (Соболев, 1972).

Фация Д - алмазонасных эклогитов и перидотитов (или алмаз-пироповая) характеризуется сверхвысокими давлениями и глубинами более 150 км. Еще глубже, при давлениях более 100 кбар располагается фация Е, где устойчивы шпинелеподобная модификация оливина, специфические гранаты и стшовит.

Типы метаморфической зональности

Вслед за А.Мияширо (*Miyashiro*, 1961) многие авторы сейчас выделяют 3 типа зональности: андалузит-силлиманитовый, дистен-силлиманитовый и жадеит-глаукофановый. Фактически можно выделить большее число типов зональности.

Детальная схема фаций и субфаций (рис.56а) и составы сосуществующих минералов (такие, как Пл-Гр, Гр-Мп, Гр-Ст и др.) позволяют различить, по крайней мере, семь^х типов зональности региональ-

^х Восьмой тип (Туркестанский или бесставролитовый) возможен при наиболее низких давлениях и соответствует последовательности фаций контактового метаморфизма A_3-A_2b .

ного метаморфизма, показанные на рис. 58а стрелками. Зональность контактового метаморфизма соответствует фациям A_0-A_I или $A_I-A_2-A_3$ или A_2-A_3 (Ревердатто, 1970).

В порядке возрастания давления стрелками на рис. 58а соответствуют следующие типы зональности, названные по характерным минеральным ассоциациям и типичным примерам, описанным в литературе.

1. Пиренейский или Бахенский (гранат-кордиеритовый): зональность начинается с биотитовой зоны $B_4в$ (хлоритовая зона $B_4в$ отсутствует или редуцирована); в среднетемпературных зонах характерен парагенезис Гр+Корд, ставролит редок, силлиманит-мусковитовая зона отсутствует или редуцирована (возможен парагенезис Анд+Кпш).

2. Ладожский или Тонгулакский (ставролит-андалузитовый) - начинается с хлоритовой зоны, характерны субфации $B_3в$ (андалузит-ставролитовая) и $B_3д$ (силлиманит-гранат-биотитовая, с мусковитом), достигается высокотемпературная гиперстенная зона (субфация $B_2а$), характерны мигматиты в фации B_2 . 1 и 2 - зональности андалузит-силлиманитового типа.

3. Джно-Чуйский (промежуточный) тип (с возможными вариациями по давлению) отличается от предыдущего наличием и дистена, и андалузита, а также по составу сосуществующих граната и плагиоклаза, граната и ставролита (Кепежинская, 1974); возможна низкотемпературная (стильпномелан-пумпеллиитовая) зона.

4. Барроуский (дистен-силлиманитовый) тип характеризуется наличием нескольких низкотемпературных зон, соответствующих субфациям $B_4а$, $B_4б$, $B_4в$, наличием дистена в мусковитсодержащих породах (субфации $C_3а, б, в$) появлением силлиманита вблизи линии разложения $Mu+Kv$ и появлением мигматитов (в зависимости от колебаний $R_{общ}$ и R_{H_2O}); возможны мусковитсодержащие мигматиты, широкое развитие альмандина (даже в низкотемпературных зонах субфации $C_3а$ и метабазитах субфации $C_3б$ и $C_3в$); редкость кордиерита.

5. Макбальский или Сахалинский (глаукофан-зеленосланцевый, хлоритоид-дистен-биотитовый) тип отличается от предыдущего появлением глаукофана (или лавсонита, но без глаукофана) в низкотемпературных зонах, переходных к фации зеленых сланцев, а в среднетемпературных зонах - появлением поизитовых эглогитов (иногда с глаукофаном) и (или) ассоциации Хлд+Дис+Би в метапелитах.

6. Санбагавский (глаукофансланцевый) тип обычен во многих глаукофансланцевых поясах и характеризуется переходом от ассоци-

аций с лавсонитом к ассоциации Гл+Эп+Хл в низкотемпературных зонах и ассоциации Гл+Эп+Альм (часто в эклогитах) в среднетемпературных зонах с дистеном и мусковитом.

7. Пенжинско-Калифорнийский (жадеит-глаукофановый) тип характеризуется наибольшим возрастанием давления при относительно низких температурах (т.е. переходом от субфаций $S_{4\pm B_4}$ к субфациям $S_{4\Gamma}$ и g), широким распространением жадеита и жадеита с кварцем, а также лавсонита (включая лав+гл, лав+жад, лав+альм) во всех или в большинстве зон. В высокотемпературных зонах (или в тектонических включениях) характерны глаукофановые эклогиты.

Могут быть выделены также промежуточные между вышеназванными типы зональности.

Помимо зональных комплексов, широко распространены незональные (или слабо зональные) метаморфические комплексы, соответствующие одной фации или субфации. Зональные комплексы, хотя и менее распространены, позволяют лучше проследить изменения Р-Т условий в пространстве и разобраться с границами фаций и субфаций.

Сравнение с другими схемами фаций

Несмотря на терминологические разногласия и разноречивость в оценках термодинамических параметров (о чем будет речь ниже), почти все подразделения нашей схемы находят свое хотя бы частичное соответствие в схемах других авторов (табл. 5). Это следует подчеркивать больше, чем разногласия, так как принципиальное сходство показывает объективность подразделений и позволяет надеяться получить уже в ближайшем будущем унифицированную схему фаций. Остановимся на некоторых сопоставлениях подробнее.

Прежде всего следует подчеркнуть, что многие сопоставления в табл. 5 очень приблизительные, так как в большинстве схем точных границ (в смысле действительно моновариантных реакций) и критических ассоциаций не приводится (или "критические" ассоциации нередко действительно не являются критическими, подробнее см. Добрецов и др., 1972, 1974).

В большинстве работ А.А. Маракушева и его последователей терминология и выделение "фаций" существенно отличается от принципа фаций Эскола. "Фацией" он называет поле устойчивости любой конкретной ассоциации. Многие из них характеризуют поля устойчивости очень редких парагенезисов или оконтуриваются четкими границами только в системах, упрощенных по набору компонентов. Более того

области многих "фаций" сильно перекрываются, например кварц-хлоритовая, ставролитовая, пумпеллиитовая и др. фации. Вследствие этого даже в одном обнажении из переслаивающихся пород по А.А. Маракушеву может быть выделено сколько угодно фаций. Такие фации не могут картироваться.

Наибольшие совпадения нашей схемы (без учета конкретных значений T и P) со схемой Хитанен (исключая меньшую её детальность) и Винклера (особенно в низкотемпературной части). В отношении отдельных фаций ближе всего во всех схемах совпадают подразделения высокотемпературных фаций B_1 , B_2 , B_3 . Однако терминологические разногласия затрудняют использование какой-либо определенной схемы фаций. Поэтому мы предлагаем вместо собственных названий использовать обозначение фаций индексами B_{1a} , B_{1b} , B_{2a} , B_{2b} , C_{3a} , C_{3b} и т.д. или, по крайней мере, использовать эти индексы наряду с собственными названиями (см. рис. 58).

Значение колебаний P_{H_2O} и P_{CO_2} для схемы фаций

Проблема фаций и особенно оценка T и P фациальных подразделений теснейшим образом связаны с проблемой воды при метаморфизме. В отличие от прежних концепций, в последние десятилетия все исследователи постепенно соглашались, что P_{H_2O} может существенно отличаться от $P_{общ}$. Здесь возможны три варианта:

1. Предполагаются широкие пределы колебания P_{H_2O} при данных P и T , вследствие чего смена может происходить даже за счет одних изменений P_{H_2O} . Эта точка зрения была сформулирована Йодером (Yoder, 1955) и сохраняет свое значение в современных работах в отношении различий между гранулитовой и амфиболитовой и особенно эклогитовой и другими фациями.

2. Изменение P_{H_2O} в основном коррелируется с температурой и отчасти с давлением, понижаясь от 0,9–0,8 $P_{общ}$ при низких T и до 0,2 $P_{общ}$ и менее при высоких T . Соответственно в пределах каждой фации P_{H_2O} меняется не слишком сильно и фациальные границы сдвигаются мало. Эта точка зрения была сформулирована авторами настоящей работы (Соболев и др., 1966; Добрецов, 1966; Добрецов и др., 1970), и мы её придерживаемся и сейчас.

3. P_{H_2O} во всех фациях принято постоянным порядка 1 кбар, что, по мнению А.А. Маракушева (1971, стр. 21), "даёт наилучшее соответствие с данными минералогической терминологии". Это предположение имеет свою историю. Оно было предварительно высказано

В.С. Соболевым (1964), однако и там основное внимание было заострено на том, что $P_{H_2O} < P_{общ}$; и была сделана соответствующая оговорка об условности $P_{H_2O} = 1,5$ кбар. Соответственно кривые дегидратации по температуре снижены и имеют максимум, а кривые плавления повышены и имеют минимум. Более подробный анализ данной проблемы, подтвердив этот вывод, заставил прийти авторов к указанной выше более сложной схеме. Несомненно, разногласия по этой сложной проблеме еще долго будут существовать. Однако для её решения наибольшее значение имеет, по-видимому, соотношение реакций дегидратации и реакций плавления. При снижении P_{H_2O} температура первых уменьшается (Добрецов, 1966; Добрецов и др., 1972). Так, по соотношению линии разложения мусковита и кривой плавления гранита мы определили нижний предел P_{H_2O} в фациях V_3 и C_3 , равный $0,6 P_{общ}$; по соотношению линии плавления "обычных" базальтов и линии устойчивости роговой обманки был определен верхний предел P_{H_2O} в фациях V_I и C_I , равный $0,3 P_{общ}$. В настоящее время этот предел может быть оценен с использованием экспериментальных данных (Взугли и др., 1970) приблизительно как $0,2 P_{общ}$. Не вдаваясь в подробную дискуссию, отметим лишь, что при P_{H_2O} порядка 1 кбар плавление гранитов при всех давлениях при $T \geq 850^\circ C$, что резко расходится с температурными оценками соответствующих фаций по А.А. Маракушеву.

Пока нет сколько-нибудь убедительных фактических доказательств заметного различия $P_{фл.}$ и $P_{общ.}$ при метаморфизме. В то же время модели прогрессивного метаморфизма предполагают, что $P_{фл.}$ должно превышать $P_{гидростат.}$ для соответствующих глубин и может даже превосходить $P_{литостат.}$ Поэтому наиболее целесообразно построение фациальных схем, исходя из предположения, что $P_{фл.} \approx P_{общ.}$

Вопрос о CO_2 еще более сложный, хотя и намечаются некоторые новые положения, опирающиеся на факты. С одной стороны, несомненно, что X_{CO_2} зависит от состава толщ (в пределах одной фации), в отличие от ранее высказанного положения Д.С. Коржинского и А.А. Маракушева. С другой стороны, устанавливаются высокие содержания CO_2 во включениях минералов даже из толщ, бедных карбонатами. Однако для самой схемы фаций это имеет второстепенное значение, так как она построена в основном на ассоциациях метapelитов и метабазитов.

Схема коллектива авторов (Добреев и др., 1970; Добрецов и др., 1972)			Схема фаций Института геологии и геохронологии докембрия	Winkler, 1967
1	2	3	4	5
Фация высокотемпературные	Фация двупироксеновых гнейсов (гранулитовая)	V_{1a} намдочонская субфация V_{1b} алданская субфация V_{1v} сутамская субфация	Гранулитовая фация: ≈ ладожский тип ≈ лапландский тип ≈ алданский тип	Гранулитовая фация (исключая роговообманково-гранулитовую субфацию)
	Фация андалузит-силлиманит-биотитовых гнейсов (амфиболитовая)	V_{2a} гиперстеновая субфация V_{2b} куммингтонитовая субфация	≈ фация куммингтонитовых амфиболитов (исключая низкотемпературные субфации)	≈ силлиманит-кордиерит-гранат-ортот-класовая субфация ≈ силлиманит-гранат-ортот-класовая субфация
	Фация дистенных гнейсов и амфиболитов	C_{2a1} эклогитоподобная субфация C_{2a2} амфибол-эклогитовая субфация C_{2b} амфибол-дистен-эклогитовая субфация	≈ фация альмандиновых амфиболитов (высокотемпературная)	отсутствует

Таблица 5

зличных авторов

<i>Den Tex,</i> 1971	<i>Hietanen,</i> 1968	Кори- ков- ский, 1970	Маракушев, 1965	Маракушев и др., 1971
6	7	8	9	10
Двупироксено- вая фация: ≈ кордиерит- гранатовые гранулиты ≈ ортопирок- сен-плагио- класовые гранулиты ≈ клинопирок- сен-пироп- альмандино- вые грану- литы	Фация кор- диеритовых гранулитов Гранулитовая фация		Гранат-корди- еритовая фация: ≈ намдочонская субфация глу- бинности алданская суб- ≈ фация глубин- ности сутамская суб- ≈ фация глубин- ности	Гиперстен- кордиерит- ортоклазо- вые грану- литы двупироксе- новые гра- нулиты
≈ кордиерит- амфиболи- товая фа- ция	≈ силлиманит- кордиерит- калшпато- вая субфа- ция		ОНОТИТ-СИЛЛИМА- нитовая, жедрит- кордиерит-гипер- стенная и ги- перстен-жедрит- куммингтонито- вая фации	гранатовые амфиолиты
отсутствует	≈ кианит-ги- перстенная (более высоко- темпер.) суб- фация + ≈ кианит-орто- класовая (бо- лее низкотем- пературная) субфация		жедрит-гипер- стенная суб- фация кианит- жедритовой фации	

1	2	3	4	5
Фации - среднетемпературные	Фация андалузит (силлиманит) - мусковитовых сланцев (эпидот-амфиболовая)	В _{3а} гранат-кордиерит-мусковитовая субфация	≈ фация куммингтонитовых амфиболитов (низкотемпературные субфации)	≈ андалузит-кордиерит-мусковитовая субфация
		В _{3б} силлиманит-кордиерит-биотитовая субфация		-----
		В _{3д} силлиманит-гранат-биотитовая субфация		≈ ставролит-альмандиновая субфация
		В _{3в} андалузит-ставролитовая субфация		
		В _{3г} гранат-хлорит-мусковитовая субфация	фация эпидотовых амфиболитов	
	Фация дистен-мусковитовых сланцев	С _{3а} гранат-хлорит-хлоритоидная субфация	фация эпидотовых амфиболитов	
		С _{3б} дистен-ставролит-биотитовая субфация	фация альмандиновых амфиболитов (низкотемпературные субфации)	дистен-альмандин-мусковитовая субфация
		С _{3в} дистен-гранат-биотитовая субфация		
		С _{3г} дистен-хлоритоид-биотитовая субфация		
		С _{3д} глаукофан-альмандиновая субфация		

6	7	8	9	10
≈ андалузит-кордиерит-мусковитовая субфация ----- ≈ силлиманит-альмандин-мусковитовая субфация ----- ≈ ставролит-альмандин-мусковитовая субфация	≈ андалузит-кордиерит-альмандин-мусковитовая субфация ----- ≈ силлиманит-мусковитовая субфация ----- андалузит-кордиерит-ставролитовая субфация	ставролитовая фация IУ-UI уровень глубинности	жөдрит-куммингтонит-гранатовая, ставролит-кордиерит-гранатовая, кордиерит-жөдрит-ставролитовая субфации жөдрит-кордиерит-гранатовой фации	≈ ставролитовые сланцы
дистен-альмандин-мусковитовая субфация	≈ ставролит-альмандиновая субфация ≈ кианит-ставролитовая субфация ≈ кианит-альмандиновая субфация	ставролитовая фация, I-П уровень глубинности	кианит-жөдрит-гранатовая и жөдрит-кианит-ставролитовая субфации	кианитовые амфиболиты -----

1	2	3	4	5
Фации низкотемпературные	Фация зеленых сланцев	<u>B₄в</u> биотит-хлоритовая субфация	Фация зеленых сланцев: ≈ биотит-хлоритовая субфация	зеленосланцевая фация: ≈ биотит-хлоритовая субфация
		<u>B₄б</u> эпидот-мусковит-хлоритовая субфация		
		<u>B₄а</u> пумпеллиит-стильпноmelановая субфация	≈ мусковит-хлоритовая субфация	≈ мусковит-хлоритовая субфация
		<u>B₅б</u> пренит-пумпеллитовая субфация	Филлитовая фация	≈ пренит-пумпеллитовая субфация
	Глаукофансланцевая фация	<u>B₅а</u> ломонитовая, соответствует ранее выделенной цеолитовой фации		≈ ломонитовая субфация
		<u>C₄а</u> альбит-лавсонитовая субфация	Фация глаукофановых сланцев	лавсонит-альбитовая субфация
		<u>C₄б₁</u> кроссит-актинолитовая субфация		глаукофан-зеленосланцевая фация
		<u>C₄б₂</u> глаукофан-эпидот-хлоритовидная субфация		
		<u>C₄в</u> лавсонит-пумпеллиит-глаукофановая субфация		лавсонит-глаукофановая субфация
		<u>C₄г</u> эпидот-лавсонит-глаукофановая субфация		
		<u>C₄д</u> кварц-жадеит-глаукофановая субфация		
		<u>C₄е</u> альмандин-лавсонит-глаукофановая субфация		

6	7	8	9	10
фация зеленых сланцев: ≈ кварц-аль- бит-мусковит- биотит-хлори- товая субфа- ция	фация зеленых сланцев: ≈ мусковит- биотитовая субфация ----- ≈ мусковит- хлоритовая субфация			≈ хлоритовые сланцы
----- цеолитовая фация	пумпеллиито- вая фация			≈ пумпеллиит- овые сланцы ----- ≈ ломонитовые породы
глаукофан- сланцевая фация ----- глаукофан- лавсонитовая фация	глаукофан- сланцевая фация			

Задача I

Определить ΔE в реакции кипения 1 моля воды при $P = 1$ атм и $T = 100^\circ\text{C}$, если известно, что для превращения в этих условиях 1 моля воды в пар требуется 9700 кал. Водяной пар считать идеальным газом, объемом воды (около 18 см³) пренебречь.

Решение

$\Delta E = Q - P\Delta V$. $Q = 9700$ кал. Чтобы определить работу расширения $A = P\Delta V$, надо знать объем пара V . При $T = 273^\circ\text{K}$ объем 1 моля идеального газа равен 22,4 л, при 373°K он равен:

$$V = 22,4 \cdot \frac{373}{273} = 30,6 \text{ л.}$$

Так как $p = 1$ атм, в объеме жидкой фазы мы пренебрегаем, то $A = P\Delta V = 30,6 \text{ л} \cdot \text{атм}$ или, переведя в калории, получим:

$$A = 30,6 \cdot 24,21 = 741 \text{ кал.}$$

Отсюда

$$\Delta E = 9700 - 741 = 8959 \text{ кал.}$$

Обратная реакция конденсации пара при тех же условиях характеризуется следующими величинами:

$$Q = -9700 \text{ кал, } A = -741 \text{ кал, } \Delta E = -9700 - (-741) = -8959 \text{ кал.}$$

Задача 2

Реакция диссоциации кальцита $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$ протекает равновесно при температуре 885°C , или 1158°K ($P = 1$ атм), требуя затраты тепла $Q = 39500$ кал/моль.

Определить ΔE при диссоциации 1 моля кальцита в данных условиях, считая CO_2 идеальным газом, для двух случаев:

а) пренебрегая объемом твердых фаз; б) учитывая объем твердых фаз. Молекулярные объемы CaCO_3 и CaO равны 37 и 17 см³/моль (Прилож.).

Решение

Объем выделяющейся при реакции газовой фазы равен:

$$V = 22,4 \cdot \frac{1158}{273} = 95,015 \text{ л.}$$

Отсюда

$$P\Delta V = 1 \cdot 95,015 \cdot 24,21 = 2300 \text{ кал и}$$

$$\Delta E = 39500 - 2300 = 37200 \text{ кал.}$$

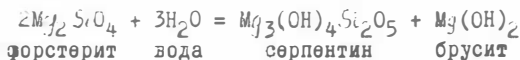
Изменение объема твердых фаз равно $17 - 37 = -20 \text{ см}^3/\text{моль}$.

Различие в величине ΔE за счет этого составит

$$0,02 \cdot 24,21 \approx 0,5 \text{ кал, т.е. около } 0,0013\%.$$

З а д а ч а 3

Определить, пользуясь стандартными значениями ΔH_{298}^0 реагирующих фаз (Прилож.), тепловой эффект реакции (при $T = 25^\circ\text{C}$ и $P = 1 \text{ атм}$):



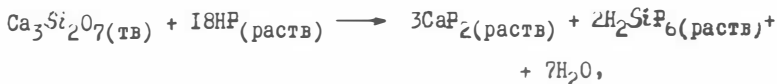
$$\Delta H_{\text{реак}}^0 = \Delta H_{\text{серп}}^0 + \Delta H_{\text{бр}}^0 - 2\Delta H_{\text{фо}}^0 - 3\Delta H_{\text{H}_2\text{O}}^0 =$$

$$= (-1045,3) + (-221,74) - 2(-521,3) - 3(-68,3) = -18,8 \text{ ккал.}$$

В этих условиях реакция экзотермическая.

З а д а ч а 4

Для нахождения ΔH_{298}^0 силикатов определяют теплоты растворения в плавиковой кислоте исследуемого минерала и окислов входящих в него элементов. Для определения ΔH_{298}^0 ранкминита $\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7$ измерены величины ΔH следующих реакций растворения:



$$\Delta H_A = -161,69 \text{ ккал/моль};$$



$$\Delta H_B = -50,21 \text{ ккал/моль};$$



$$\Delta H_B = -32,91 \text{ ккал/моль}.$$

Определить величину H_{298}^0 реакции образования ранкинита из оксидов:



Р е ш е н и е

Представим, что реакция идет в 2 стадии:

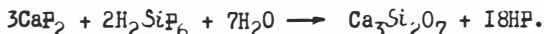
1) CaO и SiO_2 реагируют с HF с образованием CaF_2 , H_2SiF_6 и H_2O -



Для этой стадии

$$\Delta H_I = 3 \Delta H_B + 2 \Delta H_B.$$

2) CaF_2 , H_2SiF_6 и H_2O реагируют между собой с образованием $\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7$ и HF



Для этой стадии

$$\Delta H_{II} = -\Delta H_A.$$

По закону Гесса, тепловой эффект суммарной реакции равен алгебраической сумме тепловых эффектов всех промежуточных стадий:

$$\begin{aligned} \Delta H &= \Delta H_I + \Delta H_{II} = 3 \Delta H_B + 2 \Delta H_B - \Delta H_A = \\ &= 3(-50,21) + 2(-32,91) - (-161,69) = -54,76 \text{ ккал/моль}. \end{aligned}$$

З а д а ч а 5

100 г CO_2 находятся при $T = 0^\circ\text{C}$ и $P = 1$ атм. Определить ΔS при изотермическом расширении до объема в 200 л.

Р е ш е н и е

При изотермическом равновесном процессе

$$\Delta S = \frac{Q}{T},$$

$$Q = RT \ln \frac{V_2}{V_1} = 4,575 T \lg \frac{V_2}{V_1}$$

Число молей CO_2 в 100 г равно $100 : 44,011 = 2,272$. Первоначальный объем (при $T = 0^\circ\text{C}$ и $P = 1$ атм)

$$V_1 = 22,4 \cdot 2,272 = 50,9 \text{ л.}$$

Отсюда

$$Q = 2,272 \cdot 4,575 \cdot 273,16 \lg \frac{200}{50,9} = 1688 \text{ кал.}$$

$$\Delta S = \frac{Q}{T} = \frac{1688}{273,16} = 6,18 \text{ э.е.}$$

Задача 6

Определить величину изменения энтропии в равновесных процессах:

а) перехода 1 моля β -кварца в α -кварц при $T = 573^\circ\text{C}$ и $P = 1$ атм;

б) диссоциации 1 моля кальцита при $T = 885^\circ\text{C}$ и $P = 1$ атм. Тепловой эффект процесса "а" равен 250 кал/моль, процесса "б" - 39500 кал/моль.

а) для перехода β -кварца в α -кварц

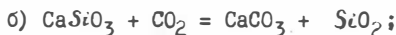
$$\Delta S = \frac{250}{846} = 0,3 \text{ э.е.}$$

б) для диссоциации кальцита

$$\Delta S = \frac{39500}{1158} = 34 \text{ э.е.}$$

Задача 7

Определить, пользуясь табличными значениями S_{298} реагирующих фаз, ΔS следующих фазовых реакций (при $T = 25^\circ\text{C}$ и $P = 1$ атм):



Величины S_{298} взять в Приложении II.

Р е ш е н и е

$$\begin{aligned} \text{а) } \Delta S_{298} &= S_{\text{NaAlSi}_3\text{O}_8} - S_{\text{NaAlSi}_2\text{O}_6} - 2S_{\text{SiO}_2} = \\ &= 50,2 - 29,7 - 2 \cdot 9,9 = +0,7 \text{ э.е.} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{б) } \Delta S_{298} &= S_{\text{CaCO}_3} + S_{\text{SiO}_2} - S_{\text{CaSiO}_3} - S_{\text{CO}_2} = \\ &= 22,2 + 9,9 - 19,6 - 51,1 = -38,6 \text{ э.е.} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{в) } \Delta S_{298} &= S_{\text{H}_2\text{CO}_3} - S_{\text{H}_2\text{O}} - S_{\text{H}_2\text{O}} = \\ &= 15,1 - 6,4 - 16,7 = -8,0 \text{ э.е.} \end{aligned}$$

З а д а ч а 8

Определить величину ΔZ в реакции образования волласто- нита: $\text{CaCO}_3 + \text{SiO}_2 \rightarrow \text{CaSiO}_3 + \text{CO}_2$ при $P = 1$ атм и темпе- ратурах 25 и 525°C. Величины ΔZ_{298} и S_{298}° реагирующих фаз взять из Прилож. II. Принять $\Delta S_{\text{реак}}^\circ = 0$.

Р е ш е н и е

Для стандартных условий ($P = 1$ атм, $T = 25^\circ\text{C}$)

$$\begin{aligned} \Delta Z_{\text{реак}}^\circ &= \Delta Z_{\text{CaSiO}_3}^\circ + \Delta Z_{\text{CO}_2}^\circ - \Delta Z_{\text{CaCO}_3}^\circ - \Delta Z_{\text{SiO}_2}^\circ = \\ &= (-369415) + (-94261) - (-269980) - (-204644) = +10948 \text{ кал/моль.} \end{aligned}$$

Для определения ΔZ_{798} вычисляется $\Delta S_{\text{реак}}^\circ$:

$$\begin{aligned} \Delta S_{\text{реак}}^\circ &= S_{\text{CaSiO}_3}^\circ + S_{\text{CO}_2}^\circ - S_{\text{CaCO}_3}^\circ - S_{\text{SiO}_2}^\circ = \\ &= 19,6 + 51,1 - 22,2 - 9,9 = 38,6 \text{ э.е./моль.} \end{aligned}$$

Отсюда

$$\begin{aligned} \Delta Z_{798} &= \Delta Z_{298} - \Delta S(T_2 - T_1) = 10948 - 38,6 \cdot 500 = \\ &= -8352 \text{ кал/моль.} \end{aligned}$$

З а д а ч а 9

Температура плавления диоксида при давлении в 1 атм равна 1392°С. Определить температуру плавления диоксида при давлениях в 1000, 2000, 3000, 4000 и 5000 атм.

Р е ш е н и е

Расчет температуры плавления производится с помощью уравнения Клаузиуса-Клапейрона

$$\frac{dT}{dP} = \frac{\Delta V}{\Delta S}.$$

Так как в реакции участвуют только конденсированные фазы, пользуемся упрощенным уравнением.

$$T = T_1 + \frac{\Delta V}{\Delta S} P.$$

Для плавления диоксида величины ΔV и ΔS равны:

$$\Delta V_{\text{пл}} = 7,15 \text{ см}^3/\text{моль}; \quad \Delta S_{\text{пл}} = 13,82 \text{ кал/град} \cdot \text{моль}.$$

Подставляя эти величины в уравнение и вводя множитель 41,293 для перевода калорий в см³·атм, имеем

$$T = 1392 + \frac{7,15}{13,82 \cdot 41,293} \cdot P = 1392 + 0,0125 P.$$

В результате получены следующие данные:

P, атм	T _{пл} , °С
1000	1404,5
2000	1417
3000	1429,5
4000	1442
5000	1454,5

З а д а ч а 10

Температура превращения β -кварца в α -кварц при нормальном давлении равна 573°С. Определить температуру превращения при давлениях 1000, 4000 и 10000 атм. Исходные данные для расчета: $\Delta V_{\text{реак}} = 0,295 \text{ см}^3/\text{моль}; \quad \Delta H_{\text{реак}} = 250 \text{ кал/моль}.$

Р е ш е н и е

Поскольку в реакции участвуют только конденсированные фазы, расчет ведется по упрощенной форме уравнения Клаузиуса-Клапейрона:

$$T = T_I + \frac{T_I \Delta V}{H} \cdot P,$$

Подставляя известные величины и вводя множитель 41,293 для перевода калорий в см³·атм, имеем

$$T(^{\circ}\text{K}) = 846 + \frac{846 \cdot 0,295}{250 \cdot 41,293} \cdot P = 846 + 0,0242 P,$$

или

$$T(^{\circ}\text{C}) = 573 + 0,0242 P.$$

Получены следующие значения $T^{\circ}\text{C}$ для данных P:

1000 атм	-	597 ⁰
4000 атм	-	670 ⁰
10000 атм	-	815 ⁰

З а д а ч а II

Определить величину давления, необходимого для образования жадеита по реакции $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8 = \text{NaAlSi}_2\text{O}_6 + \text{SiO}_2$, при температурах 25 и 1000⁰C. Исходные данные для расчета взять в Прилож. I.

Р е ш е н и е

Вначале определяются величины ΔH и ΔS для реакции образования жадеита в стандартных условиях:

$$\begin{aligned} \Delta H_{\text{реак}}^0 &= \Delta H_{\text{жад}}^0 + \Delta H_{\text{кв}}^0 - \Delta H_{\text{альб}}^0 = \\ &= (-719329) + (-217650) - (-936517) = -462 \text{ кал/моль}, \\ \Delta S_{\text{реак}} &= S_{\text{жад}}^0 + S_{\text{кв}}^0 - S_{\text{альб}}^0 = \\ &= 31,9 + 9,88 - 50,2 = -8,42 \text{ э.в./моль}. \end{aligned}$$

Откуда

$$\begin{aligned} \Delta Z_{298} &= \Delta H_{298} - 298 \cdot \Delta S_{298} = -462 + 298 \cdot 8,42 = \\ &= 2047,16 \text{ кал/моль}. \end{aligned}$$

Положительная величина ΔS_{298} реакции указывает на её невозможность в стандартных условиях, а отрицательный знак

$\Delta S_{\text{реак}}$ - на невозможность её и при любых более высоких температурах при давлении в 1 атм. Иначе говоря, образование жадеита по приведенной реакции может происходить лишь в условиях значительных давлений. Давление на кривой равновесия, соответствующее $T = 25^\circ\text{C}$, определяется по уравнению

$$\Delta Z_{298} = - \int_P \Delta V dP$$

Величину $\Delta V_{\text{реак}}$ считаем постоянной.

$$\begin{aligned} \Delta V_{\text{реак}} &= V_{\text{жад}} + V_{\text{кв}} - V_{\text{альб}} = 60,4 + 22,7 - 100,1 = \\ &= -17,0 \text{ см}^3/\text{моль}. \end{aligned}$$

Тогда

$$\Delta Z_{298} = -\Delta V P.$$

Откуда

$$P = \frac{2047,16 \cdot 41,293}{17,0} = 4972,55 \text{ атм.}$$

Для определения равновесных давлений при высоких температурах используем уравнение Клаузиуса-Клапейрона:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta S}{\Delta V} = \frac{-8,42 \cdot 41,293}{-17,0} = 20,45 \text{ атм/град},$$

т.е. увеличение температуры на 1°C вызывает увеличение равновесного давления на 20,45 атм. Следовательно, при температуре 1000°C равновесное давление для данной реакции будет равно:

$$4972 + 20,5 (1000 - 25) = 24959,5 \text{ атм.}$$

Минерал, вещество		$-\Delta H_{298}^{\circ}$ ккал/моль	$-\Delta Z_{298}^{\circ}$ ккал/моль	S_{298}° кал/град. моль
1		2	3	4
1. Адуляр	$KAlSi_3O_8$	944,322	891,947	55,99
2. Алмаз	C	-0,4532	-0,693	0,566
3. Альбит	$NaAlSi_3O_8$	936,517	883,34	50,2
4. Алмаз	$Fe_3Al_2Si_3O_{12}$	1267,158	1187,8	74,4
5. Анальцит	$NaAlSi_2O_6 \cdot H_2O$	788,294	735,794	56,0
6. Андалузит	Al_2SiO_5	618,266	583,01	22,28
7. Андезин	$3NaAlSi_3O_8 \cdot 2CaAl_2Si_2O_8$	-	-	-
8. Андрадит	$Ca_3Fe_2Si_3O_{12}$	1372,56	1291,4	78,156
9. Анортит	$CaAl_2Si_2O_8$	1008,1	954,35	48,4
10. Антофиллит	$Mg_7Si_8O_{22}(OH)_2$	2898,121	2723,727	125,08
11. Арагонит	$CaCO_3$	288,698	269,727	21,2
12. Брусит	$Mg(OH)_2$	221,767	200,021	15,09
13. Волластонит	$CaSiO_3$	389,845	369,415	19,6
14. Геденбергит	$CaFeSi_2O_6$	679,896	639,8	37,99
15. Гематит	Fe_2O_3	196,8	177,245	20,9
16. Глаукофан	$Na_2Mg_3Al_2Si_8O_{22}(OH)_2$	2885,412	2710,085	128,73
17. Графит	C	0	0	1,372
18. Гроссуляр	$Ca_3Al_2Si_3O_{12}$	1571,981	1490,295	76,97
19. Дяспор	$Al_2O_3 \cdot H_2O$	474,830	437,3	16,86
20. Диопсид	$CaMgSi_2O_6$	765,83	724,13	34,2
21. Дистен	Al_2SiO_5	618,791	582,86	20,02
22. Доломит	$CaMg(CO_3)_2$	557,527	518,64	37,09
23. Жадеит	$NaAlSi_2O_6$	719,329	676,579	31,9

1 для некоторых минералов и веществ

Теплоемкости			Молекулярный вес, г/моль	Плотность, г/см ³	Молекулярный объем		
Коэффициенты уравнения $C_p = a + bT + cT^{-2}$					см ³ /моль	кал/бар	
a	b · 10 ³	c · 10 ⁻⁵					
5	6	7	8	9	10	11	12
63,83	12,90	-17,05	298-1400	278,26	2,569	108,29	2,5881
2,27	3,06	- 1,54	298-1200	12,011	3,516	3,4166	0,08170
61,7	13,9	-15,01	298-1400	262,16	2,619	100,07	2,3918
11,74	12,16	-34,36	298-1673	497,69	4,317	115,27	2,7551
32,645	62,011	-	298-1000	220,11	2,257	97,49	2,3301
41,22	6,24	-12,22	298-1700	162,02	3,144	51,53	1,2316
18,0	64,2	-72,3	273-1173	1342,8	2,670	503,03	12,02
05,003	17,172	-19,929	298-1673	508,12	3,859	131,65	3,1466
64,42	13,7	-16,89	298-1700	278,16	2,759	100,79	2,409
99,0	34,1	-52,3	298-1273	780,77	2,953	264,4	6,320
-	-	-	298-600	100,09	2,930	34,15	0,81620
13,04	15,80	-	298-800	58,34	2,368	24,63	0,58867
26,64	3,6	- 6,52	298-1450	116,14	2,908	39,93	0,9544
52,284	10,535	-12,29	298-1238	248,11	3,632	68,3	1,632
23,49	18,6	- 3,55	298-950	159,7	5,275	30,274	0,72357
35,286	65,21	-35,85	298-1073	783,63	2,897	270,42	6,463
4,03	1,14	- 2,04	298-2500	12,011	2,267	5,2982	0,12668
21,703	113,494	-	298-1300	450,38	3,594	125,3	2,9948
27,263	10,772	9,69	298-1273	119,97	3,377	35,52	0,8490
2,87	7,84	-15,74	298-1665	216,52	3,276	66,09	1,58
1,05	6,98	-12,46	298-1700	162,02	3,674	44,09	1,054
6,27	14,6	-11,56	298-1100	184,42	2,866	64,34	1,53776
7,154	28,456	-	298-1200	202,10	3,346	60,40	1,444

I		2	3	4
24. Ильменит	$FeTiO_3$	295,56	277,065	25,3
25. Кальцит	$CaCO_3$	288,65	269,98	22,2
26. Каолинит	$Al_2Si_2O_5(OH)_4$	984,408	907,708	48,5
27. α -кварц		217,65	204,644	9,88
28. β -кварц		217,65	204,644	9,88
29. Клинোপ্যনстатит	$MgSiO_3$	370,29	349,5	16,22
30. Кордиерит	$Mg_2Al_3Si_5AlO_{18}$	2192,921	2070,991	97,3
31. Корунд	Al_2O_3	399,092	376,77	12,18
32. Коэсит	SiO_2	216,117	203,039	9,65
33. Лавсонит	$CaAl_2Si_2O_7(OH)_2 \cdot H_2O$	1160,02	1075,607	56,8
34. Магнезит	$MgCO_3$	266,05	246,07	15,73
35. Магнетит	$\alpha-Fe_3O_4$	267,4	243,15	36,03
36. Магнетит	$\beta-Fe_3O_4$	267,4	243,15	36,03
37. Мервинит	$Ca_3MgSi_2O_8$	1087,738	1033,454	60,5
38. Микроклин	$KAlSi_3O_8$	945,595	892,17	52,47
39. Монтичеллит	$CaMgSiO_4$	539,63	511,46	25,9
40. Мусковит	$KAl_3Si_3O_{10}(OH)_2$	1430,029	1338,529	69,0
41. Нефелин	$NaAlSiO_4$	495,641	469,191	29,7
42. Паргасит	$NaCa_2Mg_4Al_3Si_6O_{22}(OH)_2$	3026,3095	2850,512	140,373
43. Периклаз	MgO	143,8	136,086	6,44
44. Пирит	FeS_2	41,0	38,296	12,65
45. Пироп	$Mg_3Al_2Si_3O_{12}$	1512,143	1428,787	64,95
46. Пирофиллит	$Al_2Si_4O_{10}(OH)_2$	1346,308	1257,715	59,5
47. Пренит	$Ca_2Al_2Si_3O_{10}(OH)_2$	1477,515	1387,144	69,088
48. Пумпеллит	$Ca_4MgAl_5Si_6O_{23}(OH)_3 \cdot 2H_2O$	3403,397	3193,979	181,07
49. Рутил	TiO_2	225,52	212,323	12,04
50. Сапфирин	$Mg_2Al_4SiO_{10}$	1261,473	1190,63	54,624
51. Серпентин	$Mg_3Si_2O_5(OH)_4$	1045,31	967,05	53,8

5	6	7	8	9	10	11	12
27,87	4,36	- 4,79	298-I640	151,75	4,788	31,69	0,75741
24,98	5,24	- 6,2	298-I200	100,09	2,709	36,934	0,88274
73,78	22,66	-22,13	373-673	258,12	2,593	99,52	2,3785
11,22	8,2	- 2,7	298-848	60,06	2,629	22,844	0,54229
11,23	5,31	-	848-I700	60,06	2,647	22,688	0,54229
24,55	4,74	- 6,28	298-I600	100,41	3,190	31,47	0,7523
143,83	25,8	-38,6	298-I000	584,86	2,507	233,22	5,5741
27,49	2,82	- 8,38	298-I800	101,96	3,986	25,575	0,61126
14,367	0,0013	-	298-I573	60,06	2,909	20,641	0,49338
79,847	34,842	-29,235	298-I073	314,19	3,101	101,32	2,4217
18,62	13,8	- 4,16	298-750	84,33	3,009	28,018	0,66965
21,88	48,20	-	298-900	231,55	5,20	44,524	1,0641
48,0	-	-	900-I800				
72,92	11,96	-14,44	298-I871	328,68	3,150	104,34	2,4937
63,83	12,9	-17,05	298-I400	278,35	2,560	108,72	2,5984
34,54	9,21	- 6,81	298-I763	156,46	3,046	51,362	1,2276
97,56	26,38	-25,44	298-I000	398,24	2,830	140,71	3,363
36,63	7,1	-11,145	298-II00	142,04	2,622	54,16	1,294
203,634	34,44	-	298-I273	835,92	3,068	272,429	6,51105
10,18	1,74	- 1,48	298-2100	40,32	3,584	11,248	0,26883
17,88	1,32	- 3,05	273-I000	119,98	5,011	23,940	0,57218
123,304	9,237	-66,5086	298-I773	403,10	3,558	113,27	2,7074
76,127	37,416	-17,664	298-I073	360,22	2,861	125,9	3,008
81,46	37,16	-17,18	298-I073	412,37	2,900	142,203	3,39865
208,214	93,79	-43,945	298-773	943,04	3,200	294,72	7,0438
17,97	0,28	- 4,35	298-I800	79,9	4,245	18,820	0,44981
95,37	9,86	-36,38	298-I748	344,65	3,463	99,5	2,378
57,75	66,0	-10,5	298-I073	277,11	2,600	106,6	2,54774

I		2	3	4
52. Сидерит	$FeCO_3$	177,812	161,03	25,1
53. Силлиманит	Al_2SiO_5	617,609	582,489	22,97
54. Ставролит	$Fe_2Al_9Si_4O_{23}(OH)$	2882,15	2674,755	140,805
55. Тальк	$Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$	1415,22	1324,3	62,33
56. Тремолит	$Ca_2Mg_5Si_8O_{22}(OH)_2$	2952,514	2778,402	131,2
57. Фаялит	Fe_2SiO_4	353,45	329,32	34,7
58. Ферросилиит	$FeSiO_3$	288,2	268,45	20,6
59. Флогопит	$KMg_3AlSi_3O_{10}(OH)_2$	1495,372	1403,574	76,4
60. Форстерит	Mg_2SiO_4	521,34	492,84	22,75
61. Хлорит	$Mg_5Al_2Si_3O_{10}(OH)_8$	2127,538	1973,539	115,43
62. Хлоритовид	$FeAl_2Si_2O_5(OH)_2$	762,742	709,084	47,28
63. Цоизит	$Ca_2Al_3Si_3O_{12}(OH)$	1637,883	1544,944	76,147
64. Шпинель	$Mg_2Al_2O_4$	551,784	521,737	19,26
65. СаО		151,930	144,491	9,5
66. H ₂ O (жидкость)		68,317	56,692	16,71
67. H ₂ O (газ)				
		57,80	54,64	45,11
		58,05	53,52	47,49
		58,28	52,37	49,34
		58,50	51,16	50,90
		58,71	49,92	52,26
		58,90	48,66	53,48
		59,08	47,36	54,59
		59,24	46,06	55,62
		59,50	43,39	57,47

5	6	7	8	9	10	11	12
II,63	26,8	-	298-885	II5,86	3,943	29,378	0,70219
39,3	8,04	-II,02	298-I700	162,02	3,246	49,899	I,1927
74,74	51,0	-36,87	298-I073	85I,82	3,820	223,0	5,33
101,03	20,17	-29,53	298-I073	379,22	2,703	136,25	3,2565
85,382	193,372	-	298-I200	812,26	2,976	272,92	6,523
36,5I	9,36	- 6,7	298-I490	203,76	4,392	46,389	I,1088
37,84	4,06	- 6,5	298-I773	131,94	4,005	32,943	0,7874
93,395	29,648	-32,074	298-I670	417,24	2,783	149,91	3,5830
35,8I	6,54	- 8,52	298-I800	140,7	3,213	43,786	I,0465
16,493	69,55	-	298-II73	555,80	2,670	208,16	4,97514
50,875	18,985	-10,437	298-I073	251,89	3,618	69,61	I,664
12,94I	15,419	-34,536	298-II00	454,34	3,328	136,52	3,263
36,8	6,4	- 9,78	298-I800	142,28	3,582	39,71	0,9492
II,67	I,08	- I,56	298-2000	56,08	3,345	16,764	0,40067
18,03	-	-	273-373	-	-	18,069	0,43186

$Z_p - Z_o$	ккал/моль			f_{H_2O} (летучесть)			
p=1кб	5кб	10кб		p=1кб	5кб	10кб	
			298				
			400				
3,43	5,22	7,12	500	0,032	0,191	1,294	
5,97	7,89	9,94	600	0,150	0,750	4,200	
8,08	10,17	12,37	700	0,332	1,500	7,270	
9,94	12,30	14,62	800	0,518	2,295	9,860	
11,65	14,35	16,78	900	0,674	3,050	11,92	
13,24	16,34	18,93	1000	0,782	3,735	13,67	
16,20	20,21	23,10	1200	0,893	4,800	16,10	

I	2	3	4
68. CO ₂ (газ)	94,02	94,32	53,82
	94,04	94,39	56,12
	94,08	94,46	58,12
	94,13	94,52	59,90
	94,18	94,57	61,51
	94,23	94,61	62,98
	94,29	94,65	64,33
	94,38	94,72	66,74

ж) Приложение составлено на основании следующих работ. Величины ΔH_{29}° молекулярных объемов взяты из справочника И.К.Карпова, А.И.Киселева, Ф. геохимии", Иркутск, 1971 г. Молекулярные веса посчитаны нами, плотности Данные для газообразных воды и углекислоты заимствованы из справочника условия образований железных руд. Изд-во "Наукова думка", Киев, 1

5	6	7	8	9	10	11	12
5,12	8,78	12,53	400	0,630	62,50	7030	
6,81	10,87	14,78	500	0,950	56,50	2890	
8,41	12,89	16,94	600	1,160	49,40	1480	
9,95	14,83	18,91	700	1,280	42,60	803,0	
1,45	16,62	21,05	800	1,340	34,60	562,0	
2,92	18,36	23,14	900	1,370	28,75	417,0	
4,37	20,13	25,17	1000	1,380	25,05	316,0	
7,23	23,77	29,11	1200	1,370	21,35	200,0	

- ΔZ_{298}° , S_{298}° , теплоемкости, а также значения
 етникова "Химическая термодинамика в петрологии и
 гласованы с молекулярными объемами.

Ю.П.Мельника "Термодинамические константы для ана-

Л и т е р а т у р а

Бейли Р. Петрология, М., "Мир", 1971.

Винклер Г. Генезис метаморфических пород, М., "Мир", 1969.

Грин Д. Х., Рингвуд А. Э. и др. Петрология верхней мантии, "Мир", 1968.

Добрецов Н. Л. Глаукофан-сланцевые и эклогит-глаукофан-сланцевые комплексы СССР, Новосибирск, "Наука", 1974.

Добрецов Н. Л., Ревердатто В. В. и др. Фации метаморфизма, "Недра", 1970.

Добрецов Н. Л., Лепезин Г. Г. и др. Метаморфические фации как основа карт метаморфизма и проблемы, с ними связанные. В сб. "Обзорные карты и общие проблемы метаморфизма", т. II, Тр. Всесоюзного симпозиума, Новосибирск, 1972.

Добрецов Н. Л., Соболев В. В., Хлестов В. В. Фации регионального метаморфизма умеренных давлений, "Недра", 1972.

Добрецов Н. Л., Зуенко В. В., Краева А. Г., Шемякин М. Л. Статистические методы в геологии, Новосибирск, "Наука", 1974.

Добрецов Н. Л., Соболев В. С. и др. Фации регионального метаморфизма высоких давлений, "Недра", 1974.

Доливо-Добровольский В. В. Типы инвариантных точек физико-химических систем и геометрия порядка. В кн.: "Очерки физико-химической петрологии", т. II, М., "Наука", 1970.

Елисеев Н. А. Метаморфизм, Изд. ЛГУ, 1963.

Заварицкий А. Н., Соболев В. С. Физико-химические основы петрографии изверженных пород, Госгеолтехиздат, 1961.

Кепежинкас К. Б. Парагенетический анализ и петрохимия среднетемпературных метapelитов, Автореферат докторской диссертации, Новосибирск, 1974.

К о р ж и н с к и й Д. С. Теоретические основы анализа парагенезисов минералов, М., "Наука", 1973.

М а р а к у ш е в А. А. Термодинамика метаморфической гидратации минералов, М., "Наука", 1968.

М а р а к у ш е в А. А. Петрология метаморфических горных пород, Изд. МГУ, 1973.

Н и к о л а е в В. А., Д о л и в о - Д о б р о в о л ь - с к и й В. В. Основы теории процессов магматизма и метаморфизма, Госгеолтехиздат, 1961.

Обзорные карты и общие проблемы метаморфизма, т. I, II, Тр. Всес. симпозиума, Сиб. отд., Ин-т геол. и геоф., Новосибирск, 1972.

П е р ч у к Л. Л. Равновесия породообразующих минералов, М., "Наука", 1970.

П е р ч у к Л. Л. Термодинамический режим глубинного петрогенеза, М., "Наука", 1973.

Р е в е р д а т т о В. В. Фации контактового метаморфизма, М., "Недра", 1970.

С к р е й н е м а к е р с Ф. А. Нонвариантные, моновариантные и дивариантные равновесия, Издательство иностранной литературы, 1948.

С о б о л е в В. С. Введение в минералогию силикатов, Изд-во Львовского ун-та, 1949.

Т е р н е р Ф., Ф е р х у г е н Дж. Петрология изверженных и метаморфических пород, Издательство иностранной литературы, 1961.

Ф а й ф У., Т е р н е р Ф., Ф е р х у г е н Дж. Метаморфические реакции и метаморфические фации, Издательство иностранной литературы, 1962.

E r n s t W. G., S e k i Y. a. oth. Comparative study of low-grade metamorphism in the California Coast Ranges and Outer Metamorphic belt of Japan. The Geol. Soc. of America, Memoir 124, 1970, pp. 1-275.

M i y a s h i r o A. Metamorphism and metamorphic belts. George Allen and Unwin Ltd., London, 1973.

О Г Л А В Л Е Н И Е

Предисловие	3
Условные обозначения	5
Глава I. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ ОБ УСЛОВИЯХ И ПРИЧИНАХ МЕТАМОРФИЗМА	9
Определение метаморфизма	9
Главные факторы метаморфизма	10
Причины изменения температуры и давления	11
Соотношение Т и Р и вероятные модели мета- морфизма	15
Т-Р условия разных типов метаморфизма.	20
Соотношение метаморфизма и метасоматоза.	21
Значение метаморфизма.	22
Глава II. ТЕРМОДИНАМИКА МЕТАМОРФИЗМА	24
Основные понятия термодинамики	24
Равновесия в метаморфических системах.	26
Приближенное равновесие.	26
Термодинамические потенциалы	27
Открытые системы (по Д.С.Коржинскому).	29
Уравнения смещенных равновесий	32
Правило Ле-Шателье	34
Правило фаз.	34
Правило фаз Гольдшмидта-Коржинского	37
Значение кинетики в метаморфических процессах.	38
Основные положения кинетики.	40
Роль воды и других катализаторов	43
Геологические следствия.	44
Глава III. ПАРАГЕНЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ	48
Правила Скрейнмакера	51
Некоторые общие свойства диаграмм интенсивных параметров	52
Однокомпонентные системы	55

Двухкомпонентные системы	55
Трехкомпонентные системы	56
Выврожденные (сингулярные) равновесия	59
Бинарные системы с двумя индифферентными фазами	61
Тройные системы с двумя индифферентными фазами	62
Примеры построения диаграмм в координатах M_1-M_2 — без расчетов в реакциях между минералами	63
Двухкомпонентные системы	63
Трехкомпонентные системы	65
Системы с вырожденными равновесиями. Бинарные системы.	70
Тройные системы.	72
Расчет многовариантных реакций методом определений	78
Свойства определителей	79
Диаграмма химических потенциалов K_2O и Na_2O для магматических и метаморфических пород гранитоидного состава.	81
Диаграмма химических потенциалов H_2O и CO_2	87
Классификация метаморфических пород по составу и методы их изображения на треугольниках $AKFM$, AFM , ACF и др.	91

Глава IV. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ ОБ УСЛОВИЯХ МЕТАМОРФИЗМА 94

Общие замечания об использовании экспериментальных данных	94
Типы экспериментальных кривых.	95
I. Полиморфные и твердофазные превращения.	97
Система $Al_2O_3-SiO_2$	97
Система $NaAlSi_3O_8-SiO_2$	98
Система $CaCO_3$	100
II. Реакции гидратации-дегидратации	100
Система $MgO-SiO_2-H_2O$	101
Система $K_2O-(Mg,Fe)O-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$	103
Система $CaO-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$	107

Ш. Реакции декарбонизации	I09
Реакции с участием CO_2	I09
Реакции с участием CO_2 и H_2O	I10
Расчет реакций при $P_{H_2O} < P_{общ}$	I12
У. Реакции плавления (при участии H_2O)	I17
У. Окислительно-восстановительные равновесия (с участием O_2 , H_2 и CO)	I21
Глава У. УСЛОВИЯ МЕТАМОРФИЗМА В ПРИРОДЕ И МЕТОДЫ ИХ ОЦЕНКИ I25	
Диаграмма состояния воды	I25
Диаграмма CO_2 и CO_2-H_2O	I26
Зависимость состава флюида от температуры, давления и состава пород	I27
Минералогические термометры и барометры	I30
I группа геотермобарометров – включения в минералах	I31
II группа методов – сосуществующие минералы	I34
Гранат-биотитовый термометр Л.Л.Перчука	I37
Глава УI. ПРИНЦИП ФАЦИЙ И ИЗОГРАДЫ I42	
Петрогенетическая решетка и фации	I42
Фации группы А	I46
Фации группы В и С	I48
Типы метаморфической зональности	I51
Сравнение с другими схемами фаций	I53
Значение колебаний P_{H_2O} и P_{CO_2} для схемы фаций	I54
Приложение I	I62
Приложение II	I70
Литература	I78

Николай Леонтьевич Добрецов
Владимир Степанович Соболев
Елена Николаевна Ушакова

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ МЕТАМОРФИЗМА
(Курс лекций для студентов-геологов НГУ)

Редактор М.Н.Рашевская

Подписано в печать 11.12.74

Бумага 60x84, 1/16. 11,3 п.л.; 11,7 уч.-изд.л.

Заказ № 1023.

МН 08612

Тираж 600.

Цена 45 коп.

Ротапринт НГУ

630090, Новосибирск