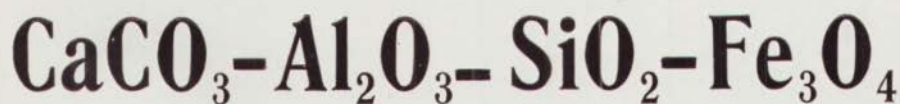


И. Ю. МАЛИНОВСКИЙ

ПАРАГЕНЕТИЧЕСКИЕ
АССОЦИАЦИИ МАГНЕТИТА
В СИСТЕМЕ



В РАСТВОРАХ ХЛОРИДОВ
НАТРИЯ И КАЛИЯ

ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА» · СИБИРСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ



АКАДЕМИЯ НАУК СССР
СИБИРСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ
ТРУДЫ ИНСТИТУТА ГЕОЛОГИИ И ГЕОФИЗИКИ

Выпуск 119

И. Ю. Малиновский

ПАРАГЕНЕТИЧЕСКИЕ
АССОЦИАЦИИ МАГНЕТИТА
В СИСТЕМЕ

$\text{CaCO}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{Fe}_3\text{O}_4$

В РАСТВОРАХ ХЛОРИДОВ
НАТРИЯ И КАЛИЯ

(экспериментальное исследование)

Ответственный редактор
академик *В. С. Соболев*

ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»
СИБИРСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ
НОВОСИБИРСК
1973

В связи с проблемой генезиса железорудных месторождений метасоматического типа исследованы основные парагенезисы магнетита в системе $\text{CaCO}_3\text{—Al}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2\text{—Fe}_3\text{O}_4$ в растворах хлоридов натрия и калия в наиболее интересном в геологическом отношении интервале температур ($400\text{—}700^\circ\text{C}$) и давлений ($200\text{—}1000$ атм). По экспериментальным данным отстроены $T\text{—}P$, $T\text{—}X$, $T\text{—}\lg \text{PO}_2$ -диаграммы, отражающие устойчивость гранатов андрадит-гроссуляровой серии, геденбергита и щелочных пироксенов, железистых роговых обманок и ферроактинолита, биотитов аннит-сидерофиллитовой серии и ряда других минералов, ассоциирующих с магнетитом. Определены основные фазовые соотношения в исследуемой системе и намечена зависимость их от температуры, давления воды и парциального давления кислорода. Полученные результаты сопоставляются с данными других исследователей. Приводятся некоторые геологические интерпретации экспериментального материала, касающиеся метасоматических железорудных месторождений скарнового, дашкесанитового и некоторых других типов.

ПРЕДИСЛОВИЕ

В настоящее время наиболее эффективным методом для выяснения физико-химических условий геологических процессов является парагенетический анализ. Значение и перспективность этого метода сильно возрастают в связи с расширением экспериментальных работ, посвященных изучению условий образования отдельных минералов и минеральных ассоциаций. Быстро накапливающиеся экспериментальные данные, по-видимому, уже в недалеком будущем обеспечат парагенетическому анализу твердую базу для достаточно точных количественных характеристик.

Естественно, парагенетическому анализу уделяется большое внимание и при исследовании железорудных месторождений метасоматического типа. Благодаря этому уже выяснены многие закономерности и особенности генезиса этих месторождений. Вместе с тем обостряется необходимость экспериментального исследования условий образования основных парагенетических ассоциаций главных рудных минералов.

Данная работа посвящена исследованию парагенетических ассоциаций магнетита в зависимости от температуры, давления воды, парциального давления кислорода, состава исходной системы, состава и свойств растворов. Конечно, она не могла охватить всего разнообразия условий образования и всех ассоциаций магнетита и поэтому заранее была ограничена конкретной задачей, которая обсуждается в гл. I.

В общей сложности проведено и обработано около 1200 экспериментов. Результаты исследования позволяют сделать ряд важных выводов и некоторые геологические интерпретации.

Работа выполнена в лабораториях метаморфизма и экспериментальной минералогии Института геологии и геофизики СО АН СССР. Автор считает своим долгом выразить искреннюю благодарность академику В. С. Соболеву за постоянное руководство темой, Д. В. Калинину за ценные советы и замечания, А. А. Годовикову и Г. Р. Колонину за содействие успешному проведению экспериментальных работ, а также многим другим сотрудникам обеих лабораторий.

ОСНОВНЫЕ ПРЕДПОСЫЛКИ И ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ ИССЛЕДОВАНИЯ

Основной предпосылкой для данного исследования послужили существующие геологические представления о физико-химических условиях образования магнетитовых месторождений метасоматического типа, согласно которым рудообразование может происходить в широком интервале температур (от 300—350° до 650—800°) и давлений (от 100—300 до 1—2 тыс. атм и более) (Коржинский, 1953; Овчинников, 1960; Жариков, 1960, 1965, 1966; Дымкин, 1966; и др.). Особенно важным для нас является вопрос о формах и способах привноса железа, так как именно этим определяются состав и свойства растворов при образовании парагенетических ассоциаций магнетита.

В настоящее время быстро развивается и находит все большую поддержку среди геологов представление о ведущей роли комплексных соединений железа в процессах переноса его постмагматическими растворами (Щербина, 1956, 1962; Калинин, 1961, 1962; Беус, Соболев, 1962; Павлов, 1963, 1964; Овчинников, Шляпников, 1964, 1966; и др.). В отличие от других соединений железа комплексные соединения типа $M^+[Fe^{3+}Cl_4]^-$ и $M_2^+[Fe^{2+}Cl_4]^{2-}$, где M^+ — главным образом катионы щелочных металлов, обладают основными качествами, необходимыми для эффективного переноса: высокой термостойкостью и хорошей растворимостью. Неизбежность образования хлорацидокомплексов в растворах хлоридов железа и щелочных металлов доказана исследованиями Г. Фридмана и Г. Таубе (Fridmann, Taube, 1950), Дж. Гамлена и Д. Иордана (Gatlen, Jordan, 1953), З. Вудворда и М. Тейлора (Woodward, Taylor, 1960), Р. М. Даймонда и Д. Т. Така (1962), Л. Н. Овчинникова и Д. С. Шляпникова (1964, 1966). В отношении термостойкости особенно интересны данные Л. Н. Овчинникова и Д. С. Шляпникова (1964, 1966), которыми экспериментально доказана устойчивость хлорацидокомплексов железа в растворе при температурах до 500—600° С. Неотъемлемой особенностью этих растворов является высокая кислотность. Как отмечали Р. М. Даймонд и Д. Т. Так (1962), комплексная желе-

зосодержащая кислота более сильная, чем соляная. По данным Л. Н. Овчинникова и Д. С. Шляпникова (1966), добавка хлористого натрия к раствору хлорного железа значительно (примерно на порядок) повышает его кислотность. Нейтрализация растворов приводит к распаду комплексов, отложению железа в виде магнетита (гематита) и обогащению растворов хлоридами щелочных металлов. Процесс нейтрализации должен быть особенно эффективным в породах основного состава (Коржинский, 1964). Принципиальная схема этого процесса рассмотрена в работах Д. В. Калинина (1961, 1962). Из нее логически вытекает, что равновесные ассоциации магнетита образуются в слабокислых растворах, содержащих значительное количество хлоридов натрия (калия). В пользу рассмотренных выше представлений свидетельствуют многие геологические факты. Признаки существенного участия хлора и натрия (калия) в процессах рудообразования очевидны на многих железорудных месторождениях метасоматического типа (Соколов, 1961; Соколов, Павлов, 1964; Калинин, 1961; Дымкин, 1962, 1966; Дымкин, Могилева, 1967; Павлов, 1964; Крутов, 1960; Крутов, Виноградова, 1966; Онтоев, 1958; Индукаев, 1963; Князев, 1964, 1966, и др.).

Таким образом, гипотеза о привносе железа в форме хлорацидокомплексов действительно привлекает своей ясностью и отсутствием очевидных противоречий. Хотя эта гипотеза не исключает и других форм и способов переноса железа, мы будем исходить именно из нее и исследуем предельный случай — равновесные ассоциации магнетита в нейтральных растворах хлоридов натрия и калия. Такая постановка вопроса, конечно, не решает проблемы в целом, но может служить одним из начальных этапов систематического экспериментального исследования устойчивости основных минеральных ассоциаций, сопровождающих магнетитовое оруденение.

Определяя задачу экспериментальных исследований, помимо геологических предпосылок приходится учитывать возможности аппаратуры и объем исследований. В связи с этим мы были вынуждены ввести ряд ограничений:

- 1) сохраняя возможность образования принципиально важных ассоциаций магнетита, ограничить исследуемую систему по составу. В частности, пришлось исключить из рассмотрения такой важный для природных систем компонент, как MgO ;

- 2) полный объем исследований провести лишь в растворах постоянной концентрации: $2m NaCl + 2m KCl$ (суммарно около 23 вес. %). Влияние концентрации хлоридов выяснялось лишь в отдельных случаях;

- 3) несколько сузить интервал температур и давлений. Ниже $400^{\circ}C$ исследования требуют очень большой продолжи-

тельности экспериментов (более двух месяцев). Верхние пределы температур (700°C) и давлений (1000 атм) ограничены техническими возможностями использованной аппаратуры.

С учетом вышеизложенного была поставлена задача экспериментально исследовать равновесные ассоциации магнетита в следующих условиях: 1) система $\text{CaCO}_3\text{—Al}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2\text{—Fe}_3\text{O}_4$ (избыток); 2) интервал температур $400\text{—}700^{\circ}\text{C}$; 3) интервал давлений воды $200\text{—}1000$ атм; 4) состав растворов $2m \text{NaCl} + 2m \text{KCl}$; 5) режимы парциального давления кислорода, охватывающие область устойчивости магнетита.

ГЛАВА II

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Исследования проводились по обычной автоклавной методике. Несмотря на предельную простоту, автоклавная техника открывает большие возможности для гидротермальных исследований в достаточно широком интервале температур и давлений. Эта методика хорошо известна, поэтому ограничимся ее краткой характеристикой, останавливаясь подробно лишь на важных для нас особенностях.

1. ТЕХНИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В наших исследованиях использовались автоклавы конструкции Института кристаллографии АН СССР (рис. 1), изготовленные из нержавеющей стали марки 1Х18Н9Т. Наружный диаметр автоклава 80 мм, внутренний — 30 мм, внутренний объем 160—250 см³ (в зависимости от длины автоклава). Основные технические параметры таких автоклавов, по данным А. П. Ряпосова и Л. И. Кучерова (1968), приведены в табл. 1.

Большинство опытов проводилось во вкладышах, которые представляют собой небольшой, объемом 5—10 см³, герметичный сосуд с простым ножевым затвором (рис. 2). Использование вкладышей дает возможность одновременной постановки 4—6 опытов в одном автоклаве. Сам по себе вкладыш не способен выдержать значительных давлений, но при условии равенства или незначительной разницы (до 10—15 атм) внутреннего и внешнего давлений он вполне сохраняет свою герметичность.

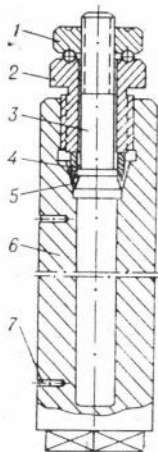


Рис. 1. Автоклав:
1 — гайка вытяжная; 2 — гайка нажимная; 3 — обтюратор; 4 — кольцо уплотнительное; 5 — кольцо медное; 6 — корпус; 7 — карман для термометра.

Таблица 1

Технические параметры стальных автоклавов

Рабочая температура, °С	Номинальное рабочее давление, атм	Допустимое критическое давление, атм
200	1050	2200
300	1150	2150
400	1100	2100
500	840	2000
600	910	1870
650	660	2020
700	600	1810

ра РУ5-01. Температура регистрировалась на электронно-автоматическом потенциометре ПС1-09 градуировки ХА—1100°. Точность поддержания заданной температуры $\pm 5-10^\circ\text{C}$. Время вывода опытов в заданный режим обычно составляло несколько часов. Однако при значительной продолжительности опытов (от 2 до 8 недель) этот «нережимный» интервал практически не сказывается на результатах экспериментов. Закалку производили, помещая автоклавы в ванну с водой. Охлаждение до $50-100^\circ\text{C}$ происходило в течение 10—20 минут.

В качестве исходных веществ в экспериментах использовались химические реактивы марки ХЧ и ЧДА: NaCl, KCl, CaCO₃, Al₂O₃, SiO₂, Fe (восстановленное), Fe₂O₃, FeC₂O₄, а также природный магнетит (химически проанализированный, с примесями не более 1—2 вес. %). В ряде опытов использовались синтетические минералы. Минимальные навески отдельных компонентов составляли не менее 5—10 мг, чтобы ошибка взвешивания не превышала 1—2%.

Продолжительность экспериментов определялась главным образом стремлением довести реакцию до конца. Непосредственным критерием завершения реакции служило отсутствие исходных веществ в конечных продуктах. Оптимальные сроки устанавливались эмпирически и в зависимости от температуры составляли от нескольких суток (при $650-700^\circ\text{C}$) до полутора — двух месяцев (при 400°C). При условии стабильности основных параметров ($T, P_{\text{H}_2}, P_{\text{O}_2}$) в течение опытов какие-либо признаки замещения или из-

В качестве нагревателей применялись цилиндрические двухобмоточные печи, конструкция которых выработана практикой Лаборатории экспериментальной минералогии ИГиГ СО АН СССР. Применение двух независимых обмоток и соответствующее распределение частоты витков спирали обеспечивают достаточно широкое равномерное температурное поле, в которое помещаются автоклавы.

Регулирование температуры осуществлялось с помощью позиционного автоматического регулятора

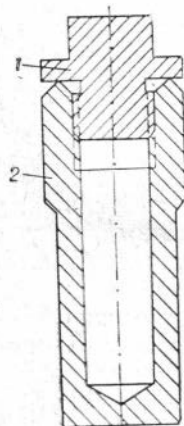


Рис. 2. Вкладыш: 1 — пробка; 2 — корпус.

менения синтезированных минералов отсутствовали. Число образующихся минералов находится в соответствии с правилом фаз. Поэтому можно думать, что полученные фазовые соотношения являются равновесными.

2. РАСЧЕТ ДАВЛЕНИЯ ВОДЫ

При исследованиях по автоклавной методике давление воды определяется температурой и степенью заполнения автоклава. В настоящее время термодинамические свойства воды хорошо изучены (Kennedy, 1950; Вукалович, 1958). Коэффициент заполнения автоклава F при заданных температуре и давлении определяется по формуле

$$F = \frac{V_{уд}^0}{V_{уд}^t}, \quad (1)$$

где $V_{уд}^0$ — удельный объем воды при стандартных условиях; $V_{уд}^t$ — удельный объем воды при заданных температуре и давлении.

Мы пользовались значениями $V_{уд}$ по данным М. П. Вукаловича (1958). Заданное давление обеспечивалось с точностью ± 50 атм.

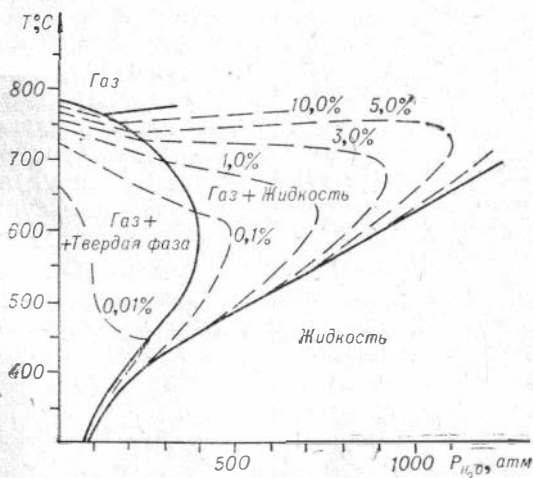


Рис. 3. P — T -диаграмма для 4м (19%) раствора NaCl, по данным С. Сорираяна и Г. Кеннеди (Sougiraajan, Kennedy, 1962). Пунктиром отмечены линии постоянной концентрации (вес. %) в газовой фазе.

Сложнее обстоит дело с определением коэффициентов заполнения при использовании растворов хорошо растворимых солей. Как известно, давление воды сильно снижается с увеличением концентрации раствора. Для растворов хлористого натрия этот вопрос частично решается работами Г. Г. Леммлейна и П. В. Клевцова (1955, 1956а, б, 1961). Однако их исследования ограничены только гомогенной областью системы NaCl—H₂O, в которой раствор обладает высокой плотностью и концентрация NaCl не превышает 30%. Эти данные для нас весьма важны, но недостаточны. Во-первых, наши исследования про-

водились не только в гомогенной области «жидкость», но и в гетерофазных областях «газ+жидкость» и «газ+твердая фаза». Во-вторых, иногда применялись растворы хлористого натрия очень высоких концентраций (до 50—60%).

Фазовые соотношения в системе NaCl—H₂O до 700°С и 1200 атм детально изучены С. Сорирояном и Дж. Кеннеди (Sougrajan, Kennedy, 1962). По их данным автором отстроена P—T-диаграмма для 19%-ного раствора хлористого натрия (рис. 3), на которую вынесены изолинии составов газовой фазы, а также диаграмма давление—состав (рис. 4), по которой удобно определять состав жидкой фазы, сосуществующей с газом, и их количественное соотношение.

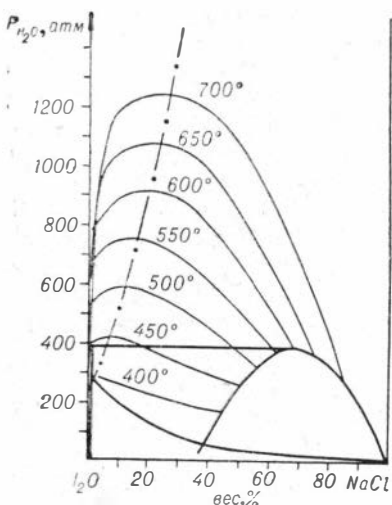


Рис. 4. Изотермы в области «газ+жидкость» системы NaCl—H₂O, по данным С. Сорирояна и Г. Кеннеди (Sougrajan, Kennedy, 1962).

Используя данные по составу и соотношению масс сосуществующих фаз в двухфазных областях «газ+жидкость» и «газ+твердая фаза», можно в каждом случае вполне строго вывести выражения для коэффициента заполнения

$$F = \frac{1+k}{\left(\frac{1}{d_g^t} + \frac{k}{d_{ж}^t}\right) d_x^0} ; F = \frac{1+k}{\left(\frac{1}{d_g^t} + \frac{k}{d_t^t}\right) d_x^0}, \quad (2)$$

где $k = \frac{M_{ж}}{M_g}$ и $k = \frac{M_t}{M_g}$ — отношения масс сосуществующих фаз (газ+жидкость, газ+твердая фаза); d_g^t , $d_{ж}^t$, d_t^t — плотности сосуществующих фаз соответственно газа, жидкости и твердой

фазы при заданных T и P ; d_x^0 — плотность исходного раствора при нормальных условиях.

Экспериментальные данные по плотностям сосуществующих фаз в системе $\text{NaCl} - \text{H}_2\text{O}$ весьма ограничены. Единственная работа, касающаяся этого вопроса (Хайбуллин, Борисов, 1965), охватывает область не выше 450°C и 400 атм. Отсутствие необходимых данных заставляет прибегать к различного рода экстраполяциям и приблизительным расчетам.

В области «газ+твердая фаза» состав газа до 700°C отвечает почти чистому водяному пару (менее 1% NaCl). Плотность твердого NaCl мало отличается от плотности его при нормальных условиях, а объем твердой фазы очень мал. Поэтому коэффициенты заполнения для растворов хлористого натрия, рассчитанные по формуле (2), практически не отличаются от коэффициентов заполнения для чистой воды. К такому же выводу в результате строгого анализа термодинамических соотношений для системы $\text{NaCl} - \text{H}_2\text{O}$ в этой области приходят Н. М. Борисов и И. Х. Хайбуллин (1965).

В области «газ+жидкость» наши исследования проводились главным образом в той части системы $\text{NaCl} - \text{H}_2\text{O}$, где концентрация хлористого натрия в газовой фазе не превышает 2—3%. Плотность газовой фазы в этом случае незначительно отличается от плотности водяного пара. Плотность высококонцентрированной жидкой фазы, сосуществующей с газом, может быть определена через коэффициенты заполнения, найденные экстраполяцией данных Г. Г. Леммлейна и П. В. Клевцова (1961).

Трудно оценить точность определения давления по коэффициентам заполнения, рассчитанным предложенным способом, но можно думать, что в области, прилегающей к трехфазной поверхности, где концентрация NaCl в газовой фазе менее 1%, а объемы конденсированных фаз невелики, точность будет не ниже, чем для чистой воды, т. е. примерно ± 50 атм.

Второй вопрос — определение коэффициентов заполнения для растворов хлористого натрия высоких концентраций в гомогенной области «жидкость» — решался непосредственной экстраполяцией данных Г. Г. Леммлейна и П. В. Клевцова (1961). При этом автор исходил из предпосылки, что при постоянном давлении изохоры сохраняют линейность в области высококонцентрированных растворов.

Наконец, имеется еще один важный момент, на котором следует остановиться. В соответствии с поставленной задачей в большей части настоящего исследования использовались не растворы чистого хлористого натрия, а смешанные растворы NaCl и KCl . Систематические исследования системы $\text{NaCl} - \text{KCl} - \text{H}_2\text{O}$ отсутствуют. Однако, как следует из некоторых экспериментальных данных Г. Г. Леммлейна и П. В. Клевцо-

Таблица 2

Коэффициенты заполнения, принятые для растворов $2m \text{ NaCl} + 2m \text{ KCl}$

$P_{\text{H}_2\text{O}}$, атм	T , °C	F , %	$P_{\text{H}_2\text{O}}$, атм	T , °C	F , %
200	550	6,0	500	700	14,5
200	650	5,0	600	650	20,5
300	550	10,0	600	700	17,5
300	650	8,0	800	650	28,0
400	650	13,0	1000	400	80,0
400	700	11,0	1000	425	77,0
500	400	76,0	1000	450	74,0
500	425	70,0	1000	475	71,0
500	450	63,0	1000	500	67,5
500	475	62,5	1000	525	64,0
500	500	32,0	1000	550	60,0
500	525	28,0	1000	575	56,0
500	550	24,5	1000	600	53,0
500	575	21,5	1000	650	42,0
500	600	19,5	1000	700	32,0

ва (19566), $P-T-V$ -свойства смешанных растворов NaCl и KCl почти не отличаются от свойств раствора хлористого натрия суммарной концентрации. Пользуясь этим, все расчеты коэффициентов заполнения для растворов $2m \text{ NaCl} + 2m \text{ KCl}$ мы производили по данным для $4m$ (19 вес. %) раствора хлористого натрия. Принятые коэффициенты заполнения приведены в табл. 2.

3. РЕЖИМ ПАРЦИАЛЬНОГО ДАВЛЕНИЯ КИСЛОРОДА

Особое внимание мы уделяем контролю парциального давления кислорода, которое

для стабильности железистых минералов является не менее важным параметром, чем температура и давление воды.

Наиболее практичная и надежная методика контроля этого параметра в настоящее время — методика «кислородных» буферов, разработанная Г. Эгстером (Eugster, 1957, 1962). Она широко и с большим успехом применяется американскими и немецкими исследователями, которые за короткий срок (менее 10 лет) провели исследование стабильности целого ряда наиболее важных железистых силикатов.

Суть методики Г. Эгстера заключается в буферировании парциального давления кислорода с помощью моновариантных (при $P_{\text{H}_2\text{O}} = \text{const}$) окислительно-восстановительных реакций, происходящих в буферной смеси. В качестве таких смесей обычно применяются:

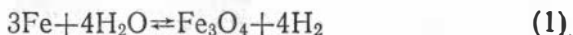
(НМ) гематит (Fe_2O_3) — магнетит (Fe_3O_4); (НММ) гаусманит (Mn_3O_4) — манганозит (MnO); (NB) никель (Ni) — бунзенин (NiO); (MQF) магнетит (Fe_3O_4) + кварц (SiO_2) — фаялит (Fe_2SiO_4); (MW) магнетит (Fe_3O_4) — вюстит (FeO); (MI) магнетит (Fe_3O_4) — железо (Fe); (W1) вюстит (FeO) — железо (Fe); (FQ1) фаялит (Fe_2SiO_4) — кварц (SiO_2) + железо (Fe).

Буферную смесь с водой помещают в герметичную капсулу из инертного металла (золото, серебро), внутри которой находится запаянная платиновая или серебряно-палладиевая капсула с исследуемым материалом. При постоянном давлении воды каждая буферная смесь характеризуется вполне определенной зависимостью парциального давления кислорода от

температуры (рис. 5). Благодаря способности водорода диффундировать сквозь платиновую оболочку, в обеих капсулах устанавливается парциальное давление водорода, соответствующее данному буферу. Парциальное давление кислорода, функционально связанное с давлением водорода через константу диссоциации воды, будет также отвечать данному буферу. Несмотря на то, что фактически задается давление водорода, в качестве независимого параметра при описании систем удобнее использовать парциальное давление кислорода, так как оно почти не зависит от общего давления воды.

Основное назначение внутренней (платиновой) капсулы заключается в том, чтобы отделить исследуемую систему от материала буфера. В системах с избытком магнетита нет необходимости в таком разделении, если буфер состоит из железа и его оксидов. Отсюда возникла мысль — использовать буферную методику Г. Эгстера без применения золотых и платиновых трубок.

Стабильный режим парциального давления кислорода, соответствующий железо-магнетитовому буферу, удается реализовать довольно просто с помощью стальных автоклавов (вкладышей). При температурах ниже 570°С в результате реакции железа стенок автоклава с водой



в закрытой системе очень быстро устанавливается равновесное давление водорода, а следовательно, и кислорода. Участие железа стенок автоклава в режиме парциального давления кислорода бесспорно. Действительно, при гидротермальных исследованиях в стальных автоклавах или вкладышах гематит интенсивно восстанавливается до магнетита, кварц с магнетитом образуют фаялит, герцинит образуется даже при очень низких температурах (400°С) и т. д.

При температурах выше 570°С равновесная реакция железа стенок автоклава с водой с образованием вюстита

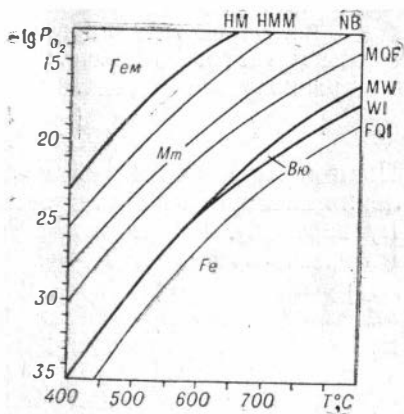
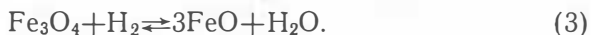


Рис. 5. $T - \lg P_{O_2}$ -диаграмма основных «кислородных» буферов, по данным Г. Эгстера и Д. Уонса (Eugster, Wones, 1962).

в наших исследованиях осложняется наличием значительной массы магнетита в шихте. Водород, выделяющийся в реакции (2), расходуется на восстановление магнетита до вюстита



Пока не исчерпается весь магнетит, режим парциального давления кислорода в системе соответствует магнетит-вюститовому переходу. Как показывает опыт, процесс восстановления магнетита протекает довольно медленно. Обычно при навесках магнетита 300—400 мг и температурах 570—700°С во вкладыше объемом 6—7 см³ в течение 2—4 недель образуются минеральные ассоциации, характерные для магнетит-вюститового, а не железо-вюститового буфера.

Здесь следует отметить, что сталь стенок автоклавов и вкладышей, представляющая собой твердый раствор железа, хрома, никеля, титана, и чистое железо в общем случае оказывают неодинаковое влияние на режим парциального давления кислорода. Однако отклонения, связанные с влиянием никеля (в сторону более окислительных условий), в значительной мере должны компенсироваться влиянием таких добавок, как хром и титан.

Окончательно решить вопрос о режиме парциального давления кислорода при исследованиях систем с избытком магнетита и использовании стальных автоклавов и вкладышей марки 1X18Н9Т удастся путем сопоставления $T - P$ -полей устойчивости некоторых минералов, определенных по буферной и безбуферной методикам. С этой целью проведено исследование верхней границы стабильности ферропаргасита в воде (без хлоридов), подобное исследованию М. Джилльберта (Gilbert, 1966), выполненному с применением буферных систем. Фактический материал нашего исследования приведен в главе IV, п. 5. Установленный нами участок верхней температурной границы стабильности ферропаргасита расположен значительно выше границ, соответствующих никель-бунзенитовому и кварц-магнетит-фаялитовому буферам. В пределах точности экспериментов он совпадает с продолжением границ, установленных М. Джилльбертом при вюстит-магнетитовом и железо-вюститовом буферах. Ассоциация минералов, образующихся из валового состава ферропаргасита выше этой границы, плагиоклаз+пироксен+гранат+нефелин+магнетит, аналогична ассоциации, полученной М. Джилльбертом при буферировании системы вюстит-магнетитовой смесью. Лишь в одном опыте наряду с гранатом отмечается герцинит, который, по данным М. Джилльберта, входит в ассоциацию вместо граната только при P_{O_2} , соответствующих железо-вюститовому буферу. Таким образом, режим парциального давления кислорода, устанавливающийся в стальных автоклавах (вкладышах), практи-

чески отвечает режиму магнетит-железного, магнетит-вюститового буферов Г. Эгстера.

Соответствующее исследование стабильности ферропаргита в растворах хлористого натрия и калия (гл. V, п. 5) показывает, что эти хлориды существенно не влияют на режим парциального давления кислорода.

Режим парциального давления кислорода, отвечающий гематит-магнетитовому буферу, удается реализовать с помощью большой массы гематита. Практически это осуществлялось следующим образом. В стальной вкладыш объемом 8—8,5 см³ помещали 5—8 г гематита. Чтобы избежать разубоживания, навеску исследуемого материала заключали в небольшую (0,5—0,8 см³) негерметичную медную капсулу, которую помещали в гематитовый порошок в центре вкладыша. Затем заливали необходимое количество раствора, и вкладыш закрывали.

Под воздействием водорода, выделяющегося при реакциях железа стенок вкладыша с водой (1), (2), гематит восстанавливается до магнетита:



Этот процесс продолжается до полного исчерпания гематита. Пока он не закончится, режим парциального давления кислорода в системе соответствует гематит-магнетитовому переходу. Наличие медной капсулы не осложняет этого режима, так как в закрытой системе (автоклав, вкладыш) невозможно одновременное окисление меди и железа. В нашем случае окисляются стенки автоклава (вкладыша), гематит восстанавливается до магнетита, а медная капсула остается блестящей и не имеет никаких признаков окисления. Нередко медь на поверхности капсулы перекристаллизовывается с образованием дендритных кристаллов.

В сравнении с переходом магнетита в вюстит процесс восстановления гематита до магнетита происходит значительно быстрее, так как в реакции (3) один моль водорода восстанавливает один моль магнетита, а в реакции (4) — три моля гематита. Поэтому для обеспечения стабильности режима P_{O_2} в течение длительного времени необходимо использовать большие количества гематита. Предложенный способ достаточно прост и надежен, а полученные результаты вполне согласуются с данными исследований с применением стандартной буферной методики.

Режим парциального давления кислорода, соответствующий никель-бунзенитовому буферу, по аналогии с железными буферами можно реализовать в герметичных никелевых вкладышах. Реакция никеля стенок вкладыша с водой



в закрытой системе обеспечивает соответствующее равновесное парциальное давление кислорода. Моновариантная линия, отвечающая никель-бунзенитовому равновесию, расположена внутри поля устойчивости магнетита (см. рис. 5), поэтому последний, присутствуя в шихте, не оказывает влияния на режим P_{O_2} . В исследованном интервале температур (450—650°С) мы не ощущали сколько-нибудь заметного участия никеля в составе образующихся фаз. В частности, показательно отсутствие никелевого оливина в поле кварц+магнетит (гл. V, п. 6). Это, по-видимому, связано не столько с невозможностью образования никелевых силикатов, сколько с очень незначительным переходом никеля стенок вкладыша в раствор. Имея в виду эту особенность, представляется возможным проводить исследования в интересующей нас системе, не включая в нее никель как компонент. Результаты наших исследований (гл. IV, п. V) в общем хорошо согласуются с данными, полученными при буферировании P_{O_2} по методу Г. Эгстера.

С помощью таких упрощенных буферных систем удается провести исследование интересующей нас системы в интервале окислительно-восстановительных условий, охватывающем всю область устойчивости магнетита. Используя приобретенный опыт, можно дать более широкие рекомендации по методике буферирования парциального кислорода, пригодной и для систем, в которых железо (в той или иной форме) не является избыточным компонентом. Как и по методике Г. Эгстера, изучаемую систему следует отделять от буферной смеси герметичной платиновой или палладиево-серебряной капсулой. Но вместо внешней золотой или серебряной ампулы могут быть использованы вкладыши из металла, соответствующего данной буферной смеси. Например, для магнетит-железного, вюстит-железного буферов — из железа (лучше чистого), для никель-бунзенитового — из никеля, для медно-купритового — из меди.

В принципе в качестве материала внешней оболочки пригоден любой металл, обладающий более высоким электродным потенциалом по сравнению с данной буферной смесью, если между ними не происходит реакция. Наиболее подходящим металлом в этом отношении является медь, которая с успехом может заменить золото почти во всех используемых в настоящее время буферных системах.

ДИАГНОСТИКА И МИНЕРАЛОГИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ТВЕРДЫХ ФАЗ

В данной главе приводится минералогическая характеристика кристаллических твердых фаз, образующихся в изучаемой системе и полученных в некоторых других частных исследованиях. Общее количество синтезированных минералов достигает двух десятков, большая часть из них относится к силикатам и алюмосиликатам. Особое внимание уделено характеристике наиболее важных групп минералов переменного состава: железистых биотитов, кальциевых амфиболов, пироксенов и гранатов.

Диагностика твердых фаз производилась кристаллооптическими и рентгеновским методами. Показатели преломления измерялись с помощью стандартных наборов иммерсионных жидкостей с точностью $\pm 0,002$ — $0,003$. Углы погасания и углы оптических осей при необходимости измерялись на федоровском столике. Порошкограммы снимались по стандартной методике на установке УРС-60 с кобальтовым антикатодом и железным фильтром в камерах РКД диаметром 57,3 мм. Расстояния между рефлексами измерялись на компараторе ИЗА-2 с точностью $\pm 0,03$ — $0,05$ мм. Интенсивности оценивались визуально по 10-балльной шкале. Очистка от магнетита при подготовке рентгеновских препаратов производилась методом магнитной сепарации.

1. БИОТИТЫ

Железистые биотиты являются одной из наиболее характерных фаз данной системы. Они принимают участие во многих ассоциациях магнетита в широком интервале температур, давлений воды и парциальных давлений кислорода. По составу биотиты четко подразделяются на две группы: 1) глиноземистые биотиты, образующие непрерывную серию твердых растворов аннит—сидерофиллит, и 2) безглиноземистые железистые биотиты, отвечающие феррианниту.

Биотиты аннит-сидерофиллитового ряда образуются в виде гексагональных призматических кристаллов, нередко вытяну-

Оптические свойства железистых биотитов

Состав биотита	$N_g = Nm$	N_p	Примечание
Аннит	1,702	—	(Соболев, 1950)
»	1,690	1,630	(А. Винчелл, Г. Винчелл, 1953)
»	1,697	1,616	(Трёгер, 1958)
Аннит (MW)	$1,691 \pm 0,001$	$1,625 \pm 0,001$	(Eugster, Wones, 1962)
Аннит (NB)	$1,697 \pm 0,003$	$1,631 \pm 0,003$	(Eugster, Wones, 1962)
Анн ₁₀₀ СдФ ₀	$1,692 \pm 0,003$	$1,628 \pm 0,003$	Данное исследование
Анн ₇₅ СдФ ₂₅	$1,688 \pm 0,003$	$1,620 \pm 0,003$	» »
Анн ₆₇ СдФ ₃₃	$1,684 \pm 0,003$	$1,618 \pm 0,003$	» »
Анн ₅₀ СдФ ₅₀	$1,678 \pm 0,003$	$1,610 \pm 0,003$	» »
Анн ₃₃ СдФ ₆₇	$1,676 \pm 0,003$	$1,608 \pm 0,003$	» »
Анн ₂₅ СдФ ₇₅	$1,670 \pm 0,003$	$1,602 \pm 0,003$	» »
Анн ₀ СдФ ₁₀₀	$1,666 \pm 0,003$	$1,596 \pm 0,003$	» »
Сидерофиллит	1,670	1,616	(А. Винчелл, Г. Винчелл, 1953)
Феррианнит	$1,733 \pm 0,007$	$1,701 \pm 0,007$	(Верес и др., 1955)
Феррианнит (MW)	$1,744 \pm 0,003$	$1,701 \pm 0,003$	(Wones, 1963)
Феррианнит	$1,738 \pm 0,005$	$1,702 \pm 0,005$	Данное исследование

тых по [001]. Размеры кристаллов в зависимости от температуры образования и продолжительности опытов колеблются от 0,001—0,01 мм до 1,0—1,5 мм. В истертой массе, очищенной от магнетита, эти биотиты имеют темно-зеленый цвет. Под микроскопом биотиты превосходно диагностируются даже в весьма мелкокристаллических агрегатах благодаря очень высокому двупреломлению. На более или менее крупных кристаллах на-

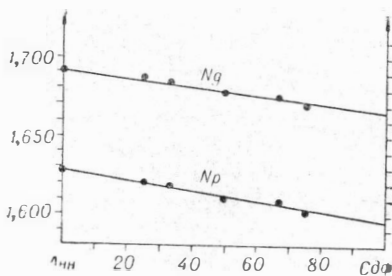


Рис. 6. Оптические свойства биотитов аннит-сидерофиллитовой серии.

блюдается сильный плеохроизм от темно-буро-зеленого по N_g до светло-зеленого по N_p . С увеличением глиноземистости биотитов интенсивность окраски и плеохроизма ослабевает.

Оптические свойства биотитов проявляют закономерную связь с содержанием глинозема. Наименее глиноземистые биотиты, ассоциирующие с фаялитом, феррианнитом, кварцем, обладают наибольшими показате-

Результаты рентгеновского анализа биотитов аннит-сидерофиллитовой серии

Аннит		Анн ₀₇ СдФ ₃₃		Анн ₃₃ СдФ ₀₇		Сидерофиллит	
<i>l</i>	$\frac{d\alpha}{n}$	<i>l</i>	$\frac{d\alpha}{n}$	<i>l</i>	$\frac{d\alpha}{n}$	<i>l</i>	$\frac{d\alpha}{n}$
10	10,2	10	10,1	10	10,2	10	10,1
3	4,66	3	4,65	4	4,64	4	4,65
1	4,00	1	3,96	1	4,00	2	3,95
3	3,72	2	3,70	3	3,70	3	3,68
3	3,54	3	3,43	3	3,42	4	3,43
10	3,39	10	3,37	10	3,36	10	3,35
5	3,20	5	3,19	5	3,14	5	3,16
4	2,97	4	2,97	4	2,95	4	2,93
10	2,66	10	2,64	10	2,65	10	2,64
5	2,54	5	2,51	5	2,52	5	2,52
9	2,47	9	2,45	9	2,40	9	2,40
2	2,32	2	2,31	2	2,31	2	2,31
4	2,29	4	2,27	4	2,28	4	2,26
7	2,20	7	2,19	8	2,19	8	2,18
2	2,10	1	2,10	2	2,08	2	2,09
6	2,02	6	2,01	6	2,01	7	2,00
3	1,932	4	1,928	4	1,922	4	1,915
1	1,754	1	1,751	1	1,752	2	1,753
7	1,692	7	1,685	8	1,682	8	1,679
9	1,555	9	1,549	9	1,550	10	1,548
4	1,534	4	1,528	4	1,531	4	1,530
3	1,483	3	1,475	4	1,478	5	1,478
1	1,444	2	1,443	1	1,440	2	1,443
2	1,406	2	1,406	2	1,406	2	1,403
5	1,375	5	1,370	5	1,368	5	1,363
4	1,339	4	1,335	4	1,336	4	1,333
4	1,318	4	1,316	4	1,317	4	1,314
4	1,309	4	1,308	4	1,309	4	1,307
2	1,284	2	1,280	2	1,282	2	1,279

телями $Ng=Nm=1,694\pm\pm 0,002$; $Np=1,628\pm 0,002$. Почти такие же показатели характерны для биотитов, полученных из шихты, состав которой по соотношению глинозема и кремнезема соответствует анниту $KFe_3[AlSi_3O_{10}] \cdot (OH)_2$. Эти значения показателей преломления находятся в хорошем соответствии с данными Г. Эгстера, Д. Уонса (Eugster, Wones, 1962) и экстраполяционными величинами В. С. Соболева (1950) и А. Н. Винчелла (1953) для чистого аннита (табл. 3).

Минимальными показателями преломления $Ng=Nm=1,666\pm 0,002$; $Np=1,596\pm 0,002$ обладают предельно насыщенные глиноземом биотиты, ассоциирующие с герцинитом (корундом), а также биотиты, синтезированные из шихты состава сидерофиллита $KFe_{2,5}[Al_{1,5}Si_{2,5}O_{10}](OH)_2$. Значения Ng близки к данным А. Винчелла и Г. Винчелла (1953) для чистого сидерофиллита, но показатель Np в нашем случае значительно ниже.

Таким образом, в исследованных условиях ряд глиноземистых биотитов ограничен аннитом и сидерофиллитом. Показатели преломления биотитов промежуточного состава находятся в линейной зависимости от содержания сидерофиллитового компонента. На основе имеющихся данных (табл. 3) отстроен график состав — свойство, представленный на рис. 6. Точность определения состава биотита по показателям преломления около ± 10 мол. %. В исследованном интервале температур (400—700° С) и при окислительно-восстановительных условиях, соответствующих режимам магнетит-вюститового, магнетит-железного и никель-бунзенитового буферов, оптические свойства биотитов не испытывают заметных изменений.

Результаты рентгеновского анализа аннитов и феррианнитов

Аннит (Eugster, 1962)		Аннит		Феррианнит		Феррианнит (Wones, 1963)		Феррианнит (Верес, 1955)	
		(данная работа)							
I	$\frac{d\alpha}{n}$	I	$\frac{d\alpha}{n}$	I	$\frac{d\alpha}{n}$	I	$\frac{d\alpha}{n}$	I	$\frac{d\alpha}{n}$
100	10,264	10	10,2	10	10,1	100	10,18	—	—
3	5,070	—	—	—	—	4	5,08	—	—
5	4,644	3	4,65	4	4,66	10	4,66	4	4,63
3	3,975	1	4,00	—	—	—	—	—	—
5	3,711	3	3,72	3	3,72	5	3,736	6	3,72
—	—	3	3,45	4	3,46	10	3,456	—	—
80	3,380	10	3,39	9	3,38	65	3,394	9	3,39
15	3,179	5	3,20	1	3,20	—	—	4	3,20
10	3,106	4	2,97	2	2,96	5	2,950	7	2,97
5	2,734	—	—	—	—	—	—	—	—
70	2,654	10	2,66	9	2,68	45	2,673	10	2,69
15	2,532	5	2,54	3	2,54	7	2,545	2	2,55
40	2,465	9	2,47	7	2,48	18	2,481	3	2,48
—	—	2	2,32	1	2,34	—	—	—	—
—	—	4	2,29	4	2,31	5	2,306	5	2,32
20	2,199	7	2,20	6	2,21	10	2,212	7	2,21
—	—	2	2,10	2	2,12	5	2,118	—	—
10	2,018	6	2,02	6	2,02	7	2,031	6	2,03
5	1,932	3	1,932	3	1,931	4	1,803	1	1,946
—	—	1	1,754	4	1,766	—	—	1	1,734
20	1,692	7	1,692	6	1,696	10	1,699	7	1,712
1	1,635	—	—	—	—	—	—	—	—
40	1,556	9	1,555	7	1,571	20	1,567	8	1,576
10	1,538	4	1,534	3	1,556	—	—	2	1,558
—	—	—	—	2	1,515	—	—	1	1,507
5	1,485	3	1,483	4	1,478	—	—	—	—
—	—	1	1,444	—	—	—	—	—	—
—	—	2	1,406	—	—	—	—	1	1,426
—	—	5	1,375	4	1,376	—	—	6	1,386
—	—	4	1,339	4	1,338	—	—	6	1,360
—	—	4	1,318	—	—	—	—	5	1,330
—	—	4	1,309	—	—	—	—	—	—
—	—	2	1,284	—	—	—	—	—	—

Результаты рентгеновского анализа синтетических железистых биотитов приведены в табл. 4 и 5. Сравнение рентгенограммы аннита, полученного нами, с данными Г. Эгстера, Д. Уонса (Eugster, Wones, 1962) показывает полную идентичность этих слюдов.

Сопоставляя порошковые диаграммы аннита, сидерофиллита и двух промежуточных биотитов, следует отметить их большое сходство. Различия в значениях межплоскостных расстояний немногим превышают точность измерений. Определенные изменения происходят в интенсивностях ряда рефлексов. Однако

визуальным способом сделать достаточно объективную оценку этих изменений не представляется возможным.

Феррианнит во всех опытах, где он присутствует, весьма мелкокристаллический (несколько микрон). Это затрудняет определение показателей преломления с обычной точностью, с уверенностью можно дать лишь следующие значения: $Ng = Nm = 1,738 \pm 0,005$; $Np = 1,702 \pm 0,005$. Феррианнит хорошо отличается от глиноземистых биотитов даже макроскопически: в массе, очищенной от магнетита, он имеет характерный красно-бурый цвет. Под микроскопом он легко обнаруживается благодаря высокому двупреломлению.

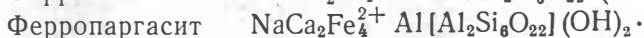
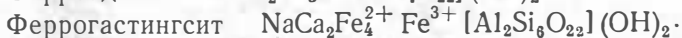
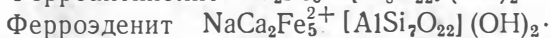
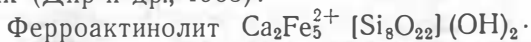
Феррианнит не испытывает заметных изменений состава в сторону обогащения глиноземом, так как оптические константы феррианнита, ассоциирующего с аннитом, практически совпадают с вышеприведенными. Не изменяются его оптические свойства и в ассоциациях с ферроактинолитом.

Результаты рентгеновского исследования феррианнитов приведены в табл. 5. Сравнение рентгенограмм показывает хорошее соответствие их между собой.

Из общего сопоставления порошкограмм аннита и феррианнита видно, что различия межплоскостных расстояний соответствующих рефлексов невелики и большей частью лежат в пределах ошибок измерения. Судя по данным Г. Эгстера, Уонса (Eugster, Wones, 1962) и Д. Уонса (Wones, 1963), основное различие между ними заключается в интенсивностях некоторых рефлексов.

2. АМФИБОЛЫ

Для исследуемой системы характерны существенно кальциевые железистые амфиболы, составы которых могут быть выражены с помощью следующих теоретических составляющих (Дир и др., 1965):



При избытке магнетита в растворах хлоридов натрия и калия состав амфибола определяется главным образом соотношением глинозема и кремнезема. При этом, однако, характер распределения алюминия в четверной и шестерной координации остается неопределенным. Например, из шихты с отношением $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2$, соответствующим теоретическому феррогастингситу, возможно образование амфибола состава



а из шихты, соответствующей идеальному ферроэдентиту,— состава



Количество дополнительных фаз, образующихся при этом за счет относительного избытка кальция и глинозема, не превышает 2—4% и практически неуловимо. А если допускать возможность колебаний содержания основных катионов в амфиболе в пределах 3—5%, то дополнительные фазы могут отсутствовать вовсе. Поэтому при характеристике состава синтетических амфиболов мы будем отмечать лишь общее содержание глинозема (в мол. %) относительно $\text{CaO} : 1/2 \text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2$, считая, что оно равно содержанию глинозема в исходной шихте, когда не фиксируются другие глиноземсодержащие фазы. Вместе с тем для краткости будем пользоваться терминами ферроэдентит, феррогастингсит, ферропаргасит, имея в виду прежде всего общее количество алюминия в амфиболе, а не характер распределения его в различных позициях.

В исследованных условиях кальциевые амфиболы с содержанием глинозема от 10 до 27,5 мол. % (т. е. от ферроэдентита до ферропаргасита) образуют непрерывный ряд железистых роговых обманок. В безглинистых системах образуется ферроактинолит. Но между ферроактинолитом и роговыми обманками с содержанием глинозема около 10 мол. % намечается разрыв (гл. V, п. 1).

Железистые роговые обманки образуются в виде тонкоигольчатых и призматических кристаллов. Морфология и размеры их обычно зависят от температуры синтеза. При высоких температурах (600—700° С) преобладают призматические кристаллы размером около 0,02—0,1 мм. Иногда отмечаются кристаллы, достигающие 1—2 мм, на которых под бинокулярном отчетливо видны основные грани (110), (010), (011), (101). При более низких температурах образуются преимущественно тонкоигольчатые формы, а при 500° С агрегаты волокнистого амфибола нередко имеют ватоподобный облик. Наиболее крупные кристаллы роговых обманок имеют почти черный цвет. С уменьшением размеров окраска изменяется от темно-зеленой до светло-зеленой, тонкоигольчатые кристаллы почти бесцветны и лишь в массе имеют синевато-зеленый оттенок. На более или менее крупных кристаллах проявляется интенсивный плеохроизм от темно-сине-зеленого по *Ng* до светло-зеленого по *Np*.

Оптические свойства железистых роговых обманок представлены в табл. 6, в которую включены некоторые экстраполяционные и экспериментальные данные других исследователей.

Оптические свойства железистых роговых обманок и ферроактинолита

Минерал	$1/2\text{Al}_2\text{O}_3$, мол. %	N_g^*	N_p^*	$c:N_g$	$-2V$	Примечание
Ферропаргасит	27,5	1,718	1,702	18—20°	30°	Среднее из 14 опытов
»	24,0	1,726	1,705	18—20	30	» 5 »
»	22,0	1,730	1,706	18—20	30	» 5 »
Феррогастингсит	20,0	1,731	1,707	18—20	30	» 9 »
»	18,0	1,731	1,706	18—20	30	» 5 »
»	16,0	1,729	1,705	18—20	30	» 4 »
»	14,0	1,727	1,704	14—16	30	» 3 »
»	12,0	1,724	1,701	14—16	30	» 3 »
Ферроэденит	10,0	1,722	1,700	14—16	30	» 3 »
Ферроактинолит	—	1,705	1,682	12—14	65—70	» 6 »
Ферропаргасит	27,5	1,718	1,700	—	—	(Gilbert, 1966)
»	27,5	1,715	1,700	—	—	(Gilbert, 1966)
Феррогастингсит	20,0	1,740	1,720	18	35	(А. Винчелл, Г. Винчелл, 1953)
»	20,0	1,730	1,702	12	10	(Дир и др., 1965)
»	20,0	1,728	1,702	—	—	(Colville et a., 1966)
Ферроэденит	10,0	1,730	1,710	15	20	(Винчелл, Винчелл, 1953)
»	10,0	1,726	1,700	—	—	(Colville et a., 1966)
Ферроактинолит	—	1,735	1,710	12	75	(А. Винчелл, Г. Винчелл, 1953)
»	—	1,705	1,688	10	65	(Дир и др., 1965)
»	—	1,707	1,687	12	—	(Каллини, 1967б)
»	—	$N_{cp}=1,689$	—	—	—	(Ernst, 1966)

* Точность измерений $\pm 0,002-0,003$.

Показатели преломления роговых обманок проявляют закономерную связь с содержанием глинозема. Предельно глиноземистые роговые обманки, ассоциирующие с сидерофилитом и гроссуляром, имеют $N_g=1,718\pm 0,003$, $N_p=1,702\pm 0,003$. Такими же показателями обладает роговая обманка с содержанием глинозема 27,5 мол. %, соответствующим теоретическому ферропаргаситу $\text{NaCa}_2\text{Fe}_4^{2+}\text{Al}(\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{22})(\text{OH})_2$. Эти значения показателей преломления хорошо совпадают с данными М. Джилберта (Gilbert, 1966) для ферропаргасита, синтезированного из стехиометрических составов. С уменьшением содержания глинозема показатели преломления роговых обманок непрерывно возрастают, достигая максимума ($N_g=1,731\pm 0,003$, $N_p=1,707\pm 0,003$) в области составов, содержащих 18—20 мол. % Al_2O_3 , близких к теоретическому феррогастингситу $\text{NaCa}_2\text{Fe}_4^{2+}\text{Fe}^{3+}[\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{22}](\text{OH})_2$. Показатели преломления этих роговых обманок близки к экстраполяционным данным У. Диры и др. (1965) и данным П. Колвилла и др. (Colville et a., 1966) для феррогастингсита, полученного из шихты стехиометрического состава.

Дальнейшее уменьшение содержания глинозема ведет к снижению показателей преломления роговых обманок. Наименее глиноземистые роговые обманки (около 10 мол. % Al_2O_3), которые нам удалось получить, обладают показателями $Ng = 1,722 \pm 0,003$, $Np = 1,700 \pm 0,003$. По общему содержанию алюминия они соответствуют теоретическому ферроэдениту $NaCa_2Fe_5^{2+}[AlSi_7O_{22}](OH)_2$. Эти показатели преломления несколько ниже установленных П. Колвиллом и др. (Colville et al., 1966) для ферроэденита, синтезированного из шихты стехиометрического состава.

Углы оптических осей для всего ряда роговых обманок не превышают $25-30^\circ$ и не поддаются точному определению на федоровском столике с помощью обычных приемов (Соболев, 1954). Углы погасания $c : Ng$ колеблются в пределах $16-20^\circ$, несколько уменьшаясь в области малоглиноземистых составов.

В исследованных условиях оптические свойства железистых роговых обманок не испытывают значительных изменений в зависимости от температуры и парциального давления кислорода. Отмечаемые колебания показателей преломления несистематичны и большей частью не выходят за пределы точности измерений.

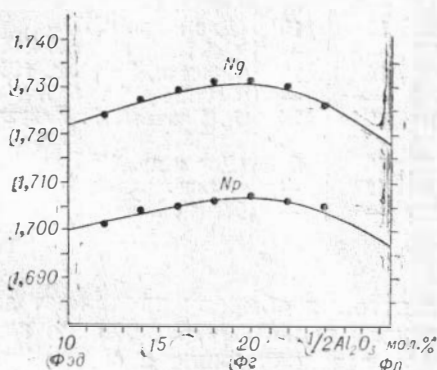


Рис. 7. Оптические свойства роговых обманок ферроэденит-феррогастингит-ферропаргаситового ряда.

Связаны они, по-видимому, с некоторыми ошибками в составах исходной шихты. При построении диаграммы состав — свойство, представленной на рис. 7, использованы средние значения показателей преломления из имеющихся в нашем распоряжении замеров. Точность определения содержания глинозема в железистых роговых обманках по показателям преломления около 2—3 мол. % (0,2—0,3 формульной единицы $Al^{IV} + Al^{VI}$). Однако определения осложняются неоднозначностью, обусловленной наличием максимума на кривой Ng — состав. Из дополнительных данных можно отметить лишь несколько более низкое двупреломление высокоглиноземистых и меньшие углы погасания малоглиноземистых роговых обманок.

Как отмечалось выше, мы не можем заведомо гарантировать распределение алюминия в четверной и шестерной координации, исходя только из состава исходной шихты. Но анализируя характер зависимости показателей преломления же-

Результаты рентгеновского анализа железистых роговых обманок и ферроактинолита

Ферропаргасит (Gilbert, 1966)		Ферропаргасит		Феррогастингсит		Феррозеденит		Ферроактинолит	
I	$\frac{d\alpha}{n}$	I	$\frac{d\alpha}{n}$	I	$\frac{d\alpha}{n}$	I	$\frac{d\alpha}{n}$	I	$\frac{d\alpha}{n}$
100	8,50	10	8,5	10	8,5	10	8,5	10	8,5
10	4,54	4	4,8	3	4,7	3	4,8	2	4,9
25	3,396	7	3,40	7	3,40	6	3,42	5	3,49
20	3,298	6	3,31	6	3,29	5	3,30	6	3,28
—	—	—	—	—	—	—	—	4	3,16
80	3,154	10	3,15	10	3,15	10	3,16	10	3,08
—	—	6	2,96	5	2,94	6	2,96	8	3,00
—	—	7	2,83	7	2,83	6	2,80	—	—
—	—	5	2,77	5	2,76	6	2,79	—	—
60	2,718	9	2,72	9	2,72	9	2,73	9	2,78
40	2,607	8	2,61	8	2,61	7	2,63	7	2,66
35	2,570	8	2,57	8	2,57	8	2,58	9	2,54
25	2,360	7	2,37	7	2,37	7	2,40	—	—
—	—	5	2,34	4	2,35	4	2,34	2	2,32
—	—	1	2,22	1	2,25	3	2,21	4	2,24
—	—	8	2,17	8	2,17	7	2,19	8	2,21
—	—	5	2,06	4	2,08	4	2,09	4	2,10
—	—	6	2,02	5	2,03	3	2,03	2	2,04
—	—	8	1,658	8	1,664	7	1,668	6	1,668
—	—	4	1,625	4	1,628	4	1,630	4	1,635
—	—	4	1,605	3	1,611	2	1,614	2	1,601
—	—	5	1,591	5	1,589	4	1,592	—	—
—	—	6	1,544	5	1,567	3	1,552	1	1,563
—	—	3	1,530	2	1,530	2	1,534	3	1,532
—	—	5	1,513	5	1,512	5	1,510	3	1,508
—	—	2	1,480	2	1,476	3	1,479	5	1,483
—	—	7	1,458	7	1,460	6	1,461	5	1,459
—	—	1	1,405	—	—	—	—	7	1,412
—	—	6	1,374	5	1,380	3	1,378	2	1,373

лезистых роговых обманок от общего содержания глинозема, можно сделать некоторые заключения в этом отношении.

Максимальные значения показателей преломления роговых обманок приходятся на составы, близкие к теоретическому феррогастингситу. Это логично увязывается с верхним пределом содержания алюминия в четверной координации и трехвалентного железа в шестерной (Винчелл, Винчелл, 1953; Дир и др., 1965).

Понижение показателей преломления роговых обманок в области составов 20—27,5 мол. % глинозема происходит, очевидно, вследствие вытеснения трехвалентного железа алюминием в шестерной координации. Количество алюминия в четверной координации при этом остается на верхнем пределе. Максимально глиноземистая роговая обманка (27,5 мол. %

Таблица 8
 Параметры элементарной ячейки синтетических железистых роговых обманок и ферроактинолита

Минерал	$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	β	$a \cdot \sin \beta$	$V, \text{Å}^3$	Примечание
Ферропаргасит $\text{NaCa}_2\text{Fe}_4^{2+}\text{Al} [\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{22}] (\text{OH})_2$	9,95	18,14	5,33	$105,3^0$	9,60	928	(Gilbert, 1966)
Гастинсит $\text{NaCa}_2\text{Fe}_4^{2+}\text{Fe}^{3+} [\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{22}] (\text{OH})_2$	$9,979 \pm$ $\pm 0,027$	$18,152 \pm$ $\pm 0,063$	$5,325 \pm$ $\pm 0,027$	$105,2 \pm$ $\pm 0,34$	9,58	$930,8 \pm$ $\pm 5,97$	(Colville et al., 1966)
Ферроэдентит $\text{NaCa}_2\text{Fe}_3^{2+} [\text{AlSi}_7\text{O}_{22}] (\text{OH})_2$	$9,999 \pm$ $\pm 0,010$	$18,217 \pm$ $\pm 0,021$	$5,314 \pm$ $\pm 0,014$	$105,5 \pm$ $\pm 0,17$	9,59	$932,8 \pm$ $\pm 3,0$	(Colville et al., 1966)
Ферротремолит $\text{Ca}_2\text{Fe}_2^{2+} [\text{Si}_8\text{O}_{22}] (\text{OH})_2$	9,87	18,34	5,30	$104,5$	9,59	939	(Ernst, 1966)

Al_2O_3), вероятно, соответствует теоретическому ферропаргаситу не только по общему содержанию алюминия, но и по характеру распределения его в соответствующих позициях.

Труднее судить о характере изоморфизма в малоглиноземистых роговых обманках, так как зависимость оптических свойств от распределения алюминия здесь не столь очевидна.

Результаты рентгеновского анализа железистых роговых обманок представлены в табл. 7. Общее количество рефлексов в рентгенограммах обычно достигает 56—60, в таблице приведены основные из них. Полученная нами рентгенограмма ферропаргасита очень хорошо совпадает с данными М. Джилберта (Gilbert, 1966). Сравнение рентгенограмм ферропаргасита, феррогастинсита и ферроэдентита показывает их большое сходство. Различия в межплоскостных расстояниях и интенсивностях основных рефлексов большей частью лежат в пределах точности наших измерений. Это, в общем, хорошо согласуется с данными П. Колвилла и др. (Colville et al., 1966), по которым параметры элементарных ячеек ферропаргасита, феррогастинсита и ферроэдентита очень близки между собой (табл. 8).

Ферроактинолит образуется, как правило, в виде тонкоигловчатых и волокнистых кристаллов. Даже при наиболее высоких для него температурах синтеза ($550\text{—}575^\circ\text{C}$) призматические кристаллы играют резко подчиненную роль. Иголь-

чатые кристаллы характерны для объема, занятого шихтой. В свободном же пространстве вкладыша развивается волокнистый ферроактинолит белого цвета, скопления которого имеют вид ваты. По длине игольчатые кристаллы обычно не превышают 0,02—0,1 мм, волокнистые достигают 5—7 мм. В поперечнике они измеряются несколькими микронами.

Оптические свойства ферроактинолита следующие: $N_g = 1,705 \pm 0,003$; $N_p = 1,682 \pm 0,003$; $c : N_g = 12-14^\circ$; $-2V = 65-70^\circ$. По величине показателей преломления и угла оптических осей он отчетливо отличается от железистых роговых обманок (см. табл. 6). В ассоциациях с другими силикатами (фаялитом, феррианнитом, геденбергитом, аннитом) отклонения оптических констант от отмеченных выше не выходят за пределы точности измерений.

В исследованных условиях возможное содержание глинозема в ферроактинолите (по крайней мере, при 400—475° С) не превышает 1—2 мол. %. При большем содержании глинозема наряду с ферроактинолитом появляются биотит и геденбергит (гл. V, п. 1). Не отмечаются сколько-нибудь значительные отклонения состава ферроактинолита и в сторону обеднения кальцием, характерного для рихтеритовых амфиболов (гл. V, п. 1).

Результаты рентгеновского анализа ферроактинолита приведены в табл. 7. Рентгенограмма его в основном подобна рентгенограммам железистых роговых обманок. Вместе с тем имеются существенные отличия как по величине межплоскостных расстояний ряда соответствующих рефлексов, так и по их интенсивности. По данным П. Колвилла и др. (Colville et al., 1966), для ферроактинолита характерны меньшие значения параметра a и большие — параметра b (в сравнении с роговыми обманками) (см. табл. 8).

3. ПИРОКСЕНЫ

Пироксены в исследованной системе представлены геденбергитом и щелочными железистыми пироксенами (эгирином, эгирин-геденбергитом). Совместно они не образуются. Определяющим фактором их устойчивости является режим парциального давления кислорода. Геденбергит характерен для восстановительных условий, охватывающих большую часть области устойчивости магнетита, вюститита и железа (гл. VI, п. 2). Щелочные пироксены образуются в более окислительной обстановке, соответствующей области гематита и магнетит-гематитового перехода (гл. IV, п. 2, 6).

Геденбергит образуется обычно в виде призматических кристаллов размером около 0,02—0,2 мм, иногда достигающих 1,0—1,5 мм по удлинению. Часто они сростаются в радиально-

лучистые и сноповидные агрегаты. Изредка отмечаются тонкоиглочатые формы. Морфология и размеры кристаллов не проявляют отчетливой зависимости от температуры и давления, хотя, в общем, с ростом температуры синтеза размеры их несколько увеличиваются. Более или менее крупные кристаллы окрашены в темно-зеленый, зеленый цвет, тонкоиглочатые — бесцветны. Плеохроизм выражен очень слабо.

В исследованном интервале температур 400—700° С при режимах парциального давления кислорода магнетит-железного (-вюститового) и никель-бунзенитового буферов оптические константы геденбергита весьма стабильны: $N_g = 1,756 \pm 0,003$; $N_p = 1,730 \pm 0,003$; $c : N_g = 44-46^\circ$; $+2V = 60-65^\circ$.

Практически такими же оптическими свойствами геденбергит обладает и в ассоциациях с другими силикатами: ферроактинолитом, фаялитом, кварцем, биотитами, роговыми обманками, гранатами. На отсутствие заметных колебаний состава пироксена указывают также фазовые соотношения в точках системы, близких к стехиометрическому составу геденбергита (гл. V, п. 1). Так, даже незначительный избыток кремнезема (около 3 мол. %) ведет к появлению (наряду с геденбергитом) фаялита или ферроактинолита, что исключает возможность сколько-нибудь значительного содержания эгиринового или ферросилитового компонентов в составе пироксена (Ernst, 1966). Добавление к шихте состава геденбергита 2,5—5,0 мол. % глинозема ведет к появлению биотитов, роговых обманок, гранатов, что весьма ограничивает возможное содержание алюминия в пироксене.

Щелочные пироксены получены только при режиме парциального давления кислорода, соответствующем гематит-магнетитовому буферу.

В бескальциевых системах образуется чистый эгирин. Призматические кристаллы его достигают 0,2—1,0 мм по удлинению и имеют темно-зеленый цвет. Плеохроизм очень интенсивный — от изумрудно-зеленого по N_p до желтовато-зеленого по N_g . Оптические характеристики: $N_g = 1,834 \pm 0,003$; $N_p = 1,775 \pm 0,003$; удлинение отрицательное; $c : N_p = 8-10^\circ$.

Щелочные пироксены, ассоциирующие с андрадитом, принадлежат к эгирин-геденбергитовой серии. По морфологии и цвету кристаллов они не отличаются от эгирина, но характеризуются другими оптическими свойствами: $N_g = 1,820 \pm 0,003$; $N_p = 1,768 \pm 0,003$; $c : N_p = 0-2^\circ$. Если исходить из линейной зависимости показателей преломления пироксенов эгирин-геденбергитового ряда от состава, то содержание эгиринового компонента в описанных пироксенах должно достигать 80 мол. %.

В ассоциациях с калиевым полевым шпатом и андрадитовым гранатом оптические свойства щелочного пироксена соот-

ветствуют тому же эгирин-геденбергиту с содержанием около 80 мол. % эгирина. Возможное содержание глинозема в составе этих пироксенов, видимо, очень ограничено.

4. ГРАНАТЫ

Для исследованной системы характерны только кальциевые гранаты. Вместо алмандина устойчивой фазой является железистый биотит, содержащий около 75% сидерофиллитовой составляющей. Кальциевые гранаты образуют полную серию от андрадита до гроссуляра. Состав их определяется соотношением $\text{CaO} : \text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2$ в исходной шихте и не зависит от избыточного магнетита.

Андрадит образуется обычно в виде мелких изометричных зерен размером 0,03—0,3 мм и более крупных (до 0,2—0,8 мм) ромбоэдрических кристаллов. Они нередко насыщены мельчайшими включениями главным образом магнетита. Цвет буровато-красный, светло-красный. Гранат изотропный, показатели преломления $N = 1,886 \pm 0,003$ и параметры элементарной ячейки $a_0 = 12,05 \text{ \AA}$ отвечают чистому андрадиту.

Гроссуляр образуется также в виде зерен изометричной формы и идиоморфных кристаллов, но, как правило, более мелких, чем андрадит. Количество включений магнетита обычно невелико. Гранат бесцветный, прозрачный, изотропный. Показатели преломления $N = 1,734 \pm 0,003$ и параметры элементарной ячейки $a_0 = 11,85 \text{ \AA}$ соответствуют чистому гроссуляру. Возможное содержание гидрогроссулярового компонента (Yoder, 1950) практически не ощущается. По данным Б. В. Милля, Д. В. Калинина (1966), в гранатах, синтезированных в растворах хлористого натрия при 500—550°С, количество гидрогранатового компонента не превышает 2 мол. % и уменьшается с повышением температуры.

Гранаты промежуточного состава по морфологии и размерам кристаллов подобны крайним членам гроссуляр-андрадитовой серии. Окраска их изменяется от буровато-красной через медово-желтую до бесцветной. Характерной особенностью этих гранатов является значительная анизотропия, достигающая в средних членах серии 0,010—0,012. Под микроскопом в скрещенных николях кристаллы имеют обычно секториальное строение. Двупреломление гранатов не проявляет сколько-нибудь определенной зависимости от температуры или других условий образования. По мнению Д. В. Калинина (1967а), анизотропия гранатов промежуточного состава скорее всего связана с кинетикой кристаллизации в хлоридных растворах.

Возможные примеси алмандинового компонента в гранатах, очевидно, незначительны, так как из составов, соответ-

вующих содержанию 10—15 мол. % альмандина, наряду с гранатом образуется значительное количество других силикатных фаз: биотитов, амфиболов, геденбергита (гл. V, п. 1).

В исследованных условиях оптические и другие свойства гранатов не испытывают заметных изменений в зависимости от температуры, давления воды и парциального давления кислорода.

5. ПРОЧИЕ ТВЕРДЫЕ ФАЗЫ

Остальные минералы, полученные при данном исследовании, характеризуются относительным постоянством состава. Некоторые из них (щелочные полевые шпаты, нефелин, плагиоклазы, шпинели) относятся к минералам переменного состава, но в исследованных условиях состав их колеблется в очень узких пределах. Краткую минералогическую характеристику начнем с магнетита, который в соответствии с поставленной задачей нашего исследования является фазой, присутствующей во всех ассоциациях данной системы.

Магнетит обычно образует мелкозернистые агрегаты черного цвета, состоящие из октаэдрических кристаллов и более или менее изометричных зерен размером 0,01—0,1 мм. По величине параметра элементарной ячейки a_0 (8,38—8,40 Å), вычисленной по рентгенограммам, минерал отвечает практически чистому магнетиту. В ассоциациях с герцинитом отмечается некоторое уменьшение параметра a_0 до 8,36—8,38 Å, что, в общем, хорошо согласуется с данными А. Тарнока и Г. Эгстера (Turnock, Eugster, 1962), по которым при температурах 400—600°С магнетит может содержать до 5—10 мол. % герцининового компонента.

Гематит образуется совместно с магнетитом только при режиме парциального давления кислорода, соответствующем гематит-магнетитовому буферу. Гексагональные пластинчатые кристаллы его в сильном проходящем свете имеют характерную кроваво-красную окраску и легко диагностируются под микроскопом. Показатели преломления очень высокие, намного выше 2,05.

Фаялит характерен для восстановительных условий в области составов системы, пересыщенной кремнеземом. Образуется он, как правило, в виде пластинчатых кристаллов с сильно развитым вторым пинакоидом. Размеры пластинок колеблются от 0,03—0,1 до 1,0—2,0 мм, толщина обычно не превышает нескольких сотых долей миллиметра. Вместе с тем наблюдаются и более или менее изометричные кристаллы с хорошо развитыми гранями призмы (110). Они образуются главным образом в свободном пространстве вкладыша, нарастая на стенках и

пробке. Независимо от формы кристаллы обладают характерной медово-желтой окраской и только в очень тонких пластинках почти бесцветны. Показатели преломления $N_g=1,878\pm 0,003$; $N_m=1,870\pm 0,003$; $N_p=1,828\pm 0,003$ и рентгенограмма отвечают чистому фаялиту. Такими же свойствами характеризуется фаялит и в ассоциациях с другими силикатами, в частности с геденберgitом, что весьма ограничивает возможность вхождения кальция в состав оливина.

Кварц в парагенезисе с магнетитом образуется в более окислительных условиях (режим P_{O_2} никель-бунзенитового буфера), когда неустойчив фаялит. Представлен он обычно мелкими зернами и призматическими кристаллами с пирамидальным окончанием размером около 0,01—0,2 мм. Минерал прозрачный, бесцветный, уверенно диагностируется по морфологии кристаллов и оптическим свойствам ($N_e=1,553\pm 0,003$; $N_o=1,544\pm 0,003$; удлинение положительное).

Калиевый полевой шпат появляется, когда неустойчивы железистые биотиты. Обычно он образуется в виде мелких кристаллов размером до 0,01—0,02 мм. Двупреломление на таких кристаллах едва заметно, средний показатель преломления равен $1,522\pm 0,003$. Вместе с тем изредка отмечаются довольно крупные кристаллы размером до 0,1—0,2 мм, вполне пригодные для оптического исследования. На втором пинакоиде кристаллы имеют отрицательное удлинение с погасанием около $4-6^\circ$, $N_g=1,526\pm 0,003$; $N_p=1,520\pm 0,003$. По этим данным минерал с уверенностью может быть отнесен к калиевым полевым шпатам. Судя по характеру удлинения и величине угла погасания, он принадлежит к серии ортоклаза (Трегер, 1958; Дир и др., 1965). Показатели преломления, согласно диаграмме О. Таттла (Tuttle, 1952) для серии ортоклаз — низкотемпературный альбит, соответствуют калиевому полево му шпату с содержанием около 20 мол. % альбита.

Существенно калиевый состав щелочного полевого шпата, образующегося в растворах $2m \text{ NaCl} + 2m \text{ KCl}$, хорошо объясняется закономерностью, выявленной П. Орвиллом (Orville, 1963) при исследовании зависимости состава калинатровых полевых шпатов от соотношения концентраций NaCl и KCl в растворе. В нашем случае отношение калия к натрию, равное 1 : 1 в исходном растворе, в течение опыта несколько изменяется в сторону относительного обогащения натрием. В зависимости от количества раствора (согласно коэффициенту заполнения при $450-650^\circ \text{C}$ и давлении 1000 атм) доля калия в равновесном растворе колеблется от 42 до 48 мол. %. По данным П. Орвилла, в равновесии с таким раствором находится калиевый полевой шпат, содержащий около 20 мол. % альбита.

Содалит, как и калиевый полевой шпат, образуется, когда неустойчивы железистые биотиты, а также в системах без

калия в растворах хлористого натрия. Представлен он обычно округлыми зернами и идиоморфными кристаллами, размеры которых колеблются в широких пределах и нередко достигают 1,0—1,5 мм. Более или менее крупные кристаллы, как правило, мутные, насыщены множеством мелких включений магнетита, захваченных во время роста. Интересно отметить, что с кристаллами кубического габитуса встречаются кристаллы содалита в виде гексагональных призм, очень похожих на кристаллы нефелина. Независимо от морфологии минерал изотропный, $N = 1,486 \pm 0,003$, имеет рентгенограмму, соответствующую содалиту. Гексагонально-призматические кристаллы, возможно, представляют собой псевдоморфозы содалита по нефелину или натровину.

Нефелин в исследуемой системе образуется совместно с содалитом или без него в окислительных условиях, соответствующих магнетит-гематитовому переходу. Представлен преимущественно идиоморфными гексагонально-призматическими кристаллами размером около 0,03—0,2 мм (реже до 1,0 мм) по удлинению. Минерал бесцветен, прозрачен, по нередко насыщен мельчайшими включениями магнетита и гематита и имеет серую или красную окраску.

Таблица 9

Результаты рентгеновского анализа нефелина

I	$\frac{d\alpha}{n}$	I	$\frac{d\alpha}{n}$	I	$\frac{d\alpha}{n}$	I	$\frac{d\alpha}{n}$
5	4,35	8	2,33	4	1,601	2	1,239
7	4,21	5	2,32	6	1,565	2	1,221
1	4,01	(3)	(2,21)	1	1,527	3	1,206
10	3,86	1	2,17	(4)	(1,486)	4	1,182
1	3,70	2	2,13	2	1,472	4	1,140
2	3,31	6	2,10	(4)	(1,455)	1	1,132
9	3,28	1	1,987	3	1,433	3	1,102
1	3,08	3	1,936	5	1,388	1	1,086
10	3,02	2	1,887	3	1,376	1	1,071
7	2,89	(6)	(1,843)	1	1,349	3	1,056
(6)	(2,70)	2	1,801	2	1,315	4	1,024
6	2,59	(5)	(1,696)	4	1,284	2	1,018
(5)	(2,53)	2	1,636	1	1,271	3	0,9949
2	2,52	4	1,620	3	1,259	2	0,9886

Примечание. В скобках рефлексы, не характерные для нефелина.

Оптические свойства нефелина в бескальциевых системах следующие: $N_e = 1,532 \pm 0,003$; $N_o = 1,536 \pm 0,003$, удлинение отрицательное. Рентгенограмма (табл. 9) аналогична рентгенограмме нефелина, приведенной у В. И. Михеева (1957). Ряд рефлексов, не характерных для нефелина (в таблице отмечены скобками), несомненно принадлежит гематиту (Михеев, 1957), от которого не удастся избавиться при подготовке препарата. Параметры элементарной ячейки $a = 10,00 \pm 0,02$; $c = 8,38 \pm 0,02$, согласно диаграмме Дж. Смита и О. Таттла (Smith, Tuttle, 1957), соответствуют нефелину с содержанием около 20 мол. % калсилитового компонента. Таким образом, в противоположность щелочным полевым шпатам в исследованных условиях в растворах с равным соотношением натрия и калия образуется существенно натровый алюмосиликат — нефелин, а не калсилит.

В ассоциации с кальциевыми гранатами нефелин характеризуется более высокими показателями преломления: $N_e = 1,538 \pm 0,003$; $N_o = 1,544 \pm 0,003$, что связано, очевидно, с наличием некоторого количества кальция в составе нефелина. Увеличение светопреломления нефелинов в результате образования твердых растворов с анортитом отмечали Н. Боуэн (Bowen, 1912), а также Дж. Гольдсмит (Goldsmith, 1949) в системе нефелин — монокальциевый алюминат. По их данным, с увеличением содержания кальция показатель преломления N_e растет быстрее, чем N_o , вследствие чего двупреломление уменьшается, достигая нуля в области составов около 20 мол. % анортита (или $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$), и затем минерал становится оптически положительным. Однако, как отмечали А. Винчелл, Г. Винчелл. (1953), подобные изменения оптических свойств не характерны для природных кальцийсодержащих нефелинов. В нашем случае нефелин, образующийся в кальциевых системах, обладает не только большими показателями преломления, но и более высоким двупреломлением, оставаясь оптически отрицательным. Содержание кальция в нефелине неопределенно, но, по-видимому, невелико.

Канкринит образуется в тех же условиях, что и нефелин. По морфологическим признакам он очень похож на последний: такие же совершенные гексагональные призматические кристаллы, нередко насыщенные включениями магнетита и гематита. Но по величине показателей преломления ($N_e = 1,503 \pm 0,003$; $N_o = 1,526 \pm 0,003$) он ясно отличается от нефелина. Канкринит характерен для ассоциаций с кальцитом.

Плагиоклаз получен при исследовании устойчивости ферропаргасита в воде, без хлоридов натрия и калия (гл. V, п. 5), образуется он в виде очень мелких (порядка 0,01 мм) призматических кристаллов со слабым двупреломлением. Замеры на более или менее крупных кристаллах, когда по очертаниям различим второй пинакоид, дают значение $N_p = 1,555 \pm 0,003$,

что по диаграмме Ф. Чейза (Chayes, 1952) соответствует плагиоклазу с содержанием около 50 мол. % анортита.

Герцинит характерен для относительно восстановительных условий в области составов системы, пересыщенной глиноземом. Обычно он образует кайму вокруг зерен магнетита. Вместе с тем нередко встречаются отдельные зерна и октаэдрические кристаллы герцинита размером около 0,02—0,1 мм, иногда до 0,5—0,8 мм. Мелкие зерна и кристаллы в сильном проходящем свете имеют характерную темно-зеленую окраску. Минерал изотропный, показатель преломления герцинита, полученного при $T=400^{\circ}\text{C}$, $N=1,860\pm 0,010$, а при $T=600^{\circ}\text{C}$ $N=1,900\pm 0,010$, что по диаграмме В. Трегера (1958), У. Дири и др. (1965) отвечает содержанию магнетитового компонента около 5 и 10 мол. % соответственно. Эти данные находятся в хорошем соответствии с результатами исследований А. Тарнока и Г. Эгстера (Tarnock, Eugster, 1962).

Корунд совместно с магнетитом образуется в более окислительной обстановке, чем герцинит. В исследованной системе он получен при $T=500^{\circ}\text{C}$ в режиме парциального давления кислорода никель-бунзенитового буфера. Представлен очень мелкими (менее 0,01 мм) зернами и кристаллами с едва заметным двупреломлением, $N_{\text{ср}}=1,765\pm 0,003$.

Ильваит образуется, по-видимому, когда неустойчив геденбергит (гл. IV, п. 2). Представлен идиоморфными кристаллами с хорошо развитыми гранями призмы (110), размеры которых обычно около 0,03—0,3 мм, иногда до 1,0 мм по удлинению. Цвет минерала черный, плеохроизм очень сильный, от желтокоричневого по N_p до непрозрачного по N_g . Только в очень

мелких кристаллах и осколках удается измерить оба показателя преломления: $N_p=1,878\pm 0,003$; $N_g=1,930\pm 0,010$, удлинение положительное.

Рентгенограмма приведена в табл. 10. Она в общем подобна рентгенограммам природных ильваитов (Генкин 1953; Горбунов, Корнилов, 1954; Овчинников, 1960; Клемперт, Суровкин, 1966), но не вполне с ними совпадает. Впрочем, и отмеченные выше рентгенограммы природных ильваитов не отличаются хорошим совпадением между собой, в особенности по интенсивностям соответствующих рефлексов. Кроме ошибок измерения, различия могут быть связаны со

Таблица 10

Результаты рентгеновского анализа ильваита

l	$\frac{d\alpha}{n}$	l	$\frac{d\alpha}{n}$
2	4,56	4	2,43
2	3,88	6	2,17
4	3,61	7	2,11
4	3,51	2	1,953
2	3,21	2	1,888
5	2,94	6	1,825
10	2,83	5	1,775
2	2,77	4	1,706
8	2,72	3	1,626
7	2,66	5	1,599
4	2,59	3	1,524
3	2,56	6	1,464
5	2,50		

значительными колебаниями содержания марганца, достигающего в отдельных образцах 10—12%. Наш ильваит, естественно, относится к безмарганцевым.

Кальцит образуется в широкой области составов системы, пересыщенных кальцием, в ассоциациях с гранатами и герцинитом или корундом, а когда гранаты неустойчивы, с геденбергитом, биотитами и герцинитом. Представлен он мелкими округлыми зернами и идиоморфными кристаллами, размеры которых обычно не превышают 0,03—0,2 мм, но иногда 1,0—1,5 мм. Крупные кристаллы, как правило, мутные, молочно-белого цвета. Судя по оптическим свойствам ($N_e = 1,488 \pm 0,003$; $N_o = 1,660 \pm 0,003$), минерал отвечает практически чистому кальциту.

УСТОЙЧИВОСТЬ ОСНОВНЫХ МИНЕРАЛОВ

В данной главе приводится и обсуждается фактический материал по стабильности основных минералов, образующихся в исследованной системе. Устойчивость гидратных фаз (биотитов, амфиболов) исследовалась в интервале давлений воды 300—1000 атм, безводных фаз — только при 1000 атм. Температурный интервал составлял 400—700° С, а окислительно-восстановительные условия охватывали область устойчивости магнетита. Полученные результаты отражены на $T-P$, $T-X$, $T-lgP_{O_2}$ -диаграммах и сравниваются с данными других исследователей.

1. ГРАНАТЫ ГРОССУЛЯР-АНДРАДИТОВОЙ СЕРИИ

Гроссуляр-андрадитовые гранаты неоднократно синтезировались в различных растворах в широком интервале температур (Michel — Levy, 1956; Jagitsch, 1956; D. M. Roy, R. Roy, 1957; Милль, Калинин, 1966; Коляго, Калинин, 1967; и др.). В связи с вопросом устойчивости гранатов в исследуемой системе для нас наиболее интересны данные по температурным границам синтеза гранатов в растворах солей-минерализаторов.

Верхний температурный предел синтеза андрадита и гроссуляра в растворах Na_2CO_3 и $CaCl_2$ исследовали С. С. Коляго и Д. В. Калинин (1967). Согласно их данным, оба граната образуются до 950° С. Выше этой температуры исследования не проводились.

Б. В. Милль и Д. В. Калинин (1966) исследовали нижние температурные границы синтеза андрадита и гроссуляра в растворах $CaCl_2$, Na_2CO_3 , $Na_2B_4O_7$, NH_4Cl . По их данным, андрадит может быть синтезирован до 270—280° С. Однако нижняя граница синтеза сильно зависит от состава исходной шихты и растворов. При замене $Ca(OH)_2$ на $CaCO_3$ в исходной шихте эта граница поднимается до 400—450° С. Нижняя граница синтеза гроссуляра в меньшей степени зависит от такой замены и колеблется в интервале температур 500—550° С. К сожалению

нию, авторы ограничились констатированием факта образования или отсутствия гранатов и не рассматривали продукты, образующиеся вместо них. Не контролировалось также парциальное давление кислорода, которое должно оказывать существенное влияние на устойчивость андрадитовых гранатов. Использование окиси железа в исходной шихте при экспериментировании в стальных или титановых вкладышах неизбежно вело к нарушению стабильности P_{O_2} в течение опытов.

Таким образом, хотя имеющиеся данные и позволяют составить некоторое представление о температурном интервале образования гранатов, необходимость детального исследования их устойчивости в конкретных условиях очевидна.

При парциальном давлении кислорода, соответствующем магнетит-железному (-вюститовому) буферу, исследования проведены в интервале температур 400—600°С при давлении 1000 атм. Условия и результаты экспериментов представлены в табл. 11 и на рис. 8, а. Источником железа служил магнетит. Наряду с опытами в точках системы, соответствующих гранатам, использован ряд точек, не попадающих в сечение андрадит—гроссуляра, но непосредственно характеризующих устойчивость гранатов.

Из полученных результатов следует, что в данных условиях нижняя граница устойчивости гранатов проходит в интервале температур 475—500°С и, по-видимому, расположена ближе к 500°С, так как в ряде экспериментов при этой температуре совместно с гранатами присутствуют и продукты разложения. Возможен некоторый наклон границы внутри этого интервала, вероятно, с повышением в сторону гроссуляра.

Выше этой границы образуются гранаты всей серии от андрадита до гроссуляра. Максимальная температура нашего исследования не превышала 700°С, но, очевидно, гранаты устойчивы и при более высоких температурах.

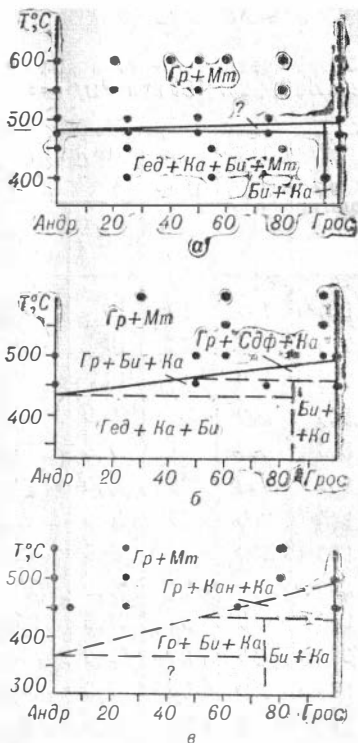


Рис. 8. Устойчивость гранатов андрадит-гроссуляровой серии в присутствии магнетита в растворах $2m NaCl + 2m KCl$ при $P_{H_2O} = 1000$ атм и режимах, соответствующих: а) магнетит-железному (-вюститовому), б) никель-бузенитовому, в) гематит-магнетитовому буферам.

Устойчивость гранатов гроссуляр-андрадитовой серии в растворах $2m \text{ NaCl} + 2m \text{ KCl}$ при $P_{\text{H}_2\text{O}} = 1000$ атм и P_{CO_2} магнетит-железного (-вюститового) буфера

№ опыта	T, °C	Про-долж., сут.	Состав шихты, мол. %			Твердые фазы
			CaCO ₃	1/2 Al ₂ O ₃	SiO ₂	
631*	700	10	18	27,3	54,7	Би ₅₀ +Гр ₆₅ +Мт
779*	650	14	18	27,3	54,7	Би ₅₀ +Гр ₆₅ +Мт
783*	650	14	18	27,3	54,7	Би ₅₀ +Гр ₆₅ +Мт
944	600	31	50,0	—	50,0	Андр+Мт
806	600	31	47,5	5,0	47,5	Гр ₂₀ +Мт
807	600	31	45,0	10,0	45,0	Гр ₄₀ +Мт
945	600	31	43,5	12,5	44,0	Гр ₅₀ +Мт
808	600	31	42,5	15,0	42,5	Гр ₆₀ +Мт
809	600	31	40,0	20,0	40,0	Гр ₈₀ +Мт
946	600	31	37,5	25,0	37,5	Грос+Мт
904	550	25	50,0	—	50,0	Андр+Мт
294	550	30	47,5	5,0	47,5	Гр ₂₀ +Мт
284	550	30	43,5	12,5	44,0	Гр ₅₀ +Мт
275	550	28	40,0	20,0	40,0	Гр ₈₀ +Мт
905	550	25	37,5	25,0	37,5	Грос+Мт
920	500	30	50,0	—	50,0	Андр+(Гед+Ка?) + Мт
210	500	31	47,0	6,0	47,0	Гр ₂₅ +Мт
922	500	30	43,5	12,5	44,0	Гр ₅₀ + (Би ₆₅ +Ка+Гед?) + Мт
212	500	31	40,5	19,0	40,5	Гр ₇₅ + (Би ₆₅ +Ка+Гед?) + Мт
921	500	30	37,7	25,0	37,5	Грос+ (Би ₇₅ +Ка) + Мт
1136	500	25	Гед+Ка+Мт			Андр+(Гед+Ка) + Мт
1137	500	25	Би ₇₅ +Ка+Мт			Грос+(Би ₇₅ +Ка) + Мт
525	475	34	50,0	—	50,0	Гед+Ка+Мт
526	475	34	47,0	6,0	47,0	Гед+Ка+Би ₆₅ +Мт
527	475	34	43,5	12,5	44,0	Гед+Би ₆₅ +Ка+Мт
528	475	34	40,5	19,0	40,5	Би ₆₅ +Ка+Гед+Мт
529	475	34	37,5	25,0	37,5	Би ₇₅ +Ка+Мт
574	450	38	50,0	—	50,0	Гед+Ка+Мт
580	450	38	33,0	8,1	56,9	Гед+Би ₆₅ +Ка+Мт
760	450	42	20,0	20,0	60,0	Гед+Би ₆₅ +Ка+Мт
763	450	42	18,0	27,3	54,7	Гед+Би ₆₅ +Ка+Мт

№ опыта	T, °C	Продолж., сут.	Состав шихты, мол. %			Твердые фазы
			CaCO ₃	1/2 Al ₂ O ₃	SiO ₂	
576	450	38	37,5	25,0	37,5	Би ₇₅ +Ка+Мт
1103	450	28	Андр+Мт			Гед+Ка+(Андр)+Мт
1104	450	28	Грос+Мт			Би ₇₅ +Ка+(Грос)+Мт
320	400	61	50,0	—	50,0	Гед+Ка+Мт
324	400	61	33,0	8,1	56,9	Гед+Би ₆₅ +Ка+Мт
328	400	61	33,0	16,3	48,7	Би ₆₅ +Ка+Гед+Мт
336	400	61	38,5	23,0	38,5	Би ₇₅ +Ка+Мт

* Опыты 631, 779 и 783 проведены при $P_{H_2O}=400, 300$ и 200 атм соответственно.

При температуре 475°С и ниже вместо андрадита образуются геденбергит+кальцит+магнетит. Вместо гроссуляра с магнетитом — биотит₇₅+кальцит. Биотит содержит около 75% сидерофиллитового компонента.

Общее положение нижней температурной границы устойчивости андрадита и гроссуляра контролировалось экспериментами по методу взаимного перехода. С одной стороны, при $T=500^{\circ}\text{C}$ из смеси геденбергит+кальцит+магнетит (из опыта 574) кристаллизуется андрадит, а из смеси биотит₇₅+кальцит+магнетит (из опыта 576) образуются кристаллы гроссуляра. С другой стороны, при $T=450^{\circ}\text{C}$ андрадит (из опыта 904) и гроссуляр (из опыта 905) разлагаются с образованием соответствующих продуктов. Источником CO₂, необходимого для образования кальцита, в последних опытах служил оксалат железа.

Фазовые соотношения непосредственно ниже границы устойчивости гранатов промежуточного состава могут быть довольно сложными. Это связано с тем, что в том же интервале температур (475—500°С) находится и нижняя граница устойчивости железистых роговых обманок. Если последняя расположена несколько ниже границы гранатов, что кажется более вероятным, то следует ожидать разложения гранатов с образованием следующих ассоциаций: гранат менее глиноземистый+роговая обманка+кальцит; роговая обманка+кальцит; роговая обманка+биотит+кальцит; биотит+кальцит. При температурах 475°С и ниже роговые обманки неустойчивы и фазовые соотношения значительно упрощаются. Вместо большей части гранатов промежуточного состава образуются ге-

Устойчивость гранатовgrossуляр-андрадитовой серии в растворах
 $2m \text{ NaCl} + 2m \text{ KCl}$ при $P_{\text{H}_2\text{O}} = 1000 \text{ атм}$

№ опыта	T, °C	Про- долж., сут.	Состав шихты, мол. %			Твердые фазы
			CaCO ₃	1/2 Al ₂ O ₃	SiO ₂	
Буфер NB						
1191	600	20	30,0	10,0	60,0	Гед+Анн+Гр ₃₀ +Мт
1188	600	20	18,0	27,3	54,7	Би ₅₅ +Гр ₆₀ +Мт
1189	600	20	28,5	28,5	43,0	Гр ₉₅ +Би ₉₀ +Мт
1151	550	25	18,0	27,3	54,7	Би ₅₅ +Гр ₆₀ +Мт
1156	550	25	28,5	28,5	43,0	Гр ₉₅ +Би ₉₀ +Мт
1124	500	27	50,0	—	50,0	Андр+Мт
1125	500	27	43,5	12,5	44,0	Гр ₅₀ +Мт
1129	500	27	18,0	27,3	54,7	Би ₅₅ +Гр ₆₀ +Мт
1135	500	27	28,5	28,5	43,0	Гр ₉₅ +Би ₉₀ +Мт
1126	500	27	37,5	25,0	37,5	Грос+(Би ₇₅ +Ка)+Мт
1089	450	28	50,0	—	50,0	Андр+(Исх)+Мт
1090	450	28	47,0	6,0	47,0	Гр ₂₅ +(Исх)+Мт
1091	450	28	43,5	12,5	44,0	Гр ₃₀ +Би ₅₀ +Ка+(Исх)+Мт
1092	450	28	40,5	19,0	40,5	Би ₅₀ +Ка+Гр ₃₀ +(Исх)+Мт
1093	450	28	37,5	25,0	37,5	Би ₇₅ +Ка+(Исх)+Мт
Буфер НМ						
1192	650	6	Гед+Мт			Андр+Эг-Гед+Мт+Гем
1198	650	6	20,0	10,0	70,0	Гр ₅ +Кпш+Эг-Гед+Гем
1195	650	6	18,0	27,3	54,7	Гр ₂₅ +Не+Кпш+Мт+Гем
1196	650	6	28,5	28,5	43,0	Гр ₈₀ +Не+Мт+Гем
1163	550	25	33,0	—	67,0	Андр+Эг-Гед+Мт+Гем
1164	550	25	18,0	27,3	54,7	Гр ₂₅ +Сод+Не+Кпш+Мт+Гем
1167	550	25	28,5	28,5	43,0	Гр ₈₀ +Сод+Не+Мт+Гем
1116	500	27	50,0	—	50,0	Андр+Мт+Гем
1143	500	27	18,0	27,3	54,7	Гр ₂₅ +Сод+Не?+Кпш+Мт+Гем
1147	500	27	28,5	28,5	43,0	Гр ₈₀ +Не+Сод+Мт+Гем
1118	500	27	37,5	25,0	37,5	Грос+Мт+Гем

№ опыта	T, °C	Продолж., сут.	Состав шихты, мол. %			Твердые фазы
			CaCO ₃	1/2 Al ₂ O ₃	SiO ₂	
1084	450	28	50,0	—	50,0	Андр+(Исх)+Мт+Гем
1108	450	28	20,0	10,0	70,0	Гр ₇₅ +Кпш+Эг-Гед+(Исх)+Мт+Гем
1110	450	28	18,0	27,3	54,7	Гр ₂₅ +Сод+Не ² +Кпш+(Исх)+Мт+Гем
1114	450	28	28,5	28,5	43,0	Гр ₆₅ +Кан+Не ² +(Исх)+Мт+Гем
1086	450	28	37,5	25,0	37,5	Гр ₆₅ +Кан+Ка+(Исх)+Мт+Гем

денбергит+биотит₆₅+кальцит. Состав биотита постоянный (около 65% сидерофиллита), относительное количество его возрастает от 0 до 40%, а геденбергита — убывает от 75 до 0% в сторону высокоглиноземистых составов. В области крайних гроссуляровых составов (более 95%) вместо гранатов образуются биотит+кальцит. Содержание сидерофиллитового компонента в биотите изменяется от 65 до 75%.

Среди продуктов разложения гранатов промежуточного состава и гроссуляра присутствуют гидратные фазы (биотиты, амфиболы). Поэтому следует ожидать, что нижняя граница их устойчивости зависит от давления воды. Однако наклон ее в интервале P_{H_2O} 500—1000 атм, очевидно, невелик, так как при 500 атм гранат не образуется вплоть до температуры 475°С (гл. IV, п. 5).

Определенное влияние на положение нижней границы устойчивости всех гранатов должно оказывать парциальное давление углекислоты, так как в реакциях разложения гранатов участвует кальцит. В наших экспериментах оно не превышало 1—2 атм.

При парциальном давлении кислорода, соответствующем никель-бунзенитовому буферу, исследование устойчивости гранатов проведено в интервале температур 450—600°С и давления 1000 атм. Условия и результаты экспериментов представлены в табл. 12 и отражены на рис. 8, б. Железо в исходную шихту вводилось в виде магнетита.

При $T=500^\circ\text{C}$ устойчивы гранаты всего гроссуляр-андрадитового ряда. При $T=450^\circ\text{C}$ вместо гроссуляра образуется биотит₇₅+кальцит, а нижняя граница устойчивости андрадита не достигается. Крайний, устойчивый при данной температуре гранат содержит около 30% гроссуляра. Вместо более глино-

земистых гранатов образуются гранат₃₀+биотит₅₀+кальцит. Нижняя граница устойчивости гроссуляра, по-видимому, расположена вблизи 500° С. Экстраполируя имеющиеся данные, можно ожидать, что андрадит устойчив до температур 420—430° С.

В интервале температур между границами устойчивости гроссуляра и андрадита гранаты промежуточного состава разлагаются на гранат (менее глиноземистый)+биотит₅₀+кальцит. Состав граната определяется температурой; биотит содержит около 50% сидерофиллита. В области высокоглиноземистых составов вместо этого биотита, вероятно, образуется сидерофиллит (гл. V, п. 2).

При температурах ниже границы устойчивости андрадита фазовые соотношения, по-видимому, подобны описанным для более восстановительных условий: геденбергит+биотит₅₀+кальцит; биотит₅₀₋₇₅+кальцит, но биотиты здесь несколько более железистые. Геденбергит, по данным В. Эрнста (Ernst, 1966), устойчив, по крайней мере, до 350° С.

При режиме парциального давления кислорода, соответствующем гематит-магнетитовому буферу, исследование проведено в интервале температур 450—650° и давлении воды 1000 атм. Условия и результаты экспериментов представлены в табл. 12 и на рис. 8, в.

При температуре 500° С устойчивы гранаты всего гроссуляр-андрадитового ряда. При 450° С вместо гроссуляра образуются гранат₆₅+канкринит+кальцит. Состав крайнего устойчивого граната гораздо более глиноземистый (до 65% гроссуляра), чем при той же температуре в предыдущем случае. Следовательно, нижняя граница устойчивости андрадита в данных условиях должна располагаться еще ниже. По линейной экстраполяции имеющихся данных ее следует ожидать в области температур 350—375° С. При температурах ниже 410—420° С становятся устойчивыми железистые биотиты (гл. IV, п. 3), которые, вероятно, вытесняют канкринит из отмеченной выше ассоциации. Каковы будут продукты разложения гранатов при температурах ниже границы андрадита, судить трудно, так как геденбергит в данных условиях неустойчив (гл. IV, п. 2).

$T-\lg P_{O_2}$ -диаграммы для валовых составов андрадита и гроссуляра с избытком магнетита представлены на рис. 9 и 10. Андрадит устойчив в широком интервале окислительно-восстановительных условий, охватывающем область устойчивости магнетита и гематита. Нижняя температурная граница устойчивости андрадита значительно снижается с повышением парциального давления кислорода. Ниже ее вместо андрадита устойчива ассоциация геденбергит+кальцит+магнетит.

Нижняя граница устойчивости гроссуляра, по-видимому, почти не зависит от парциального давления кислорода, однако его влияние сказывается на фазовых соотношениях ниже этой

границы. При режиме парциального давления кислорода магнетит-железного буфера гроссуляр разлагается непосредственно на биотит с кальцитом. В менее восстановительной области, возможно, сначала образуется ассоциация гранат (менее глиноземистый) + сидерофиллит + кальцит. В наиболее окислительных условиях, когда неустойчивы железистые биотиты, гроссуляр разлагается с образованием канкринита.

2. ГЕДЕНБЕРГИТ

Количество экспериментальных работ, касающихся гидротермального исследования геденбергита, невелико. Первое упоминание о синтезе геденбергитового пироксена в растворах CaCl_2 относится к 1914 г. (Morey, Utngerson, 1937). Но только в последние годы появились сообщения о более или менее детальных исследованиях, характеризующих устойчивость геденбергита в воде и различных растворах (Ernst, 1966; Калинин, 1966, 1967).

Наиболее интересные и полные результаты получены В. Эрнстом (Ernst, 1966) при исследовании стабильности ферроактинолита, разлагающегося за пределами своего поля устойчивости с образованием геденбергитового пироксена. Согласно его данным, граница устойчивости геденбергита в координатах $T - P_{\text{O}_2}$ проходит между линиями, соответствующими режи-

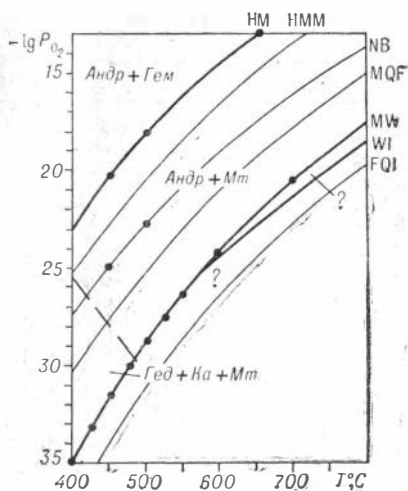


Рис. 9. $T - \lg P_{\text{O}_2}$ -диаграмма для состава андрадита с избытком магнетита в растворах $2m \text{NaCl} + 2m \text{KCl}$ при $P_{\text{H}_2\text{O}} = 1000$ атм.

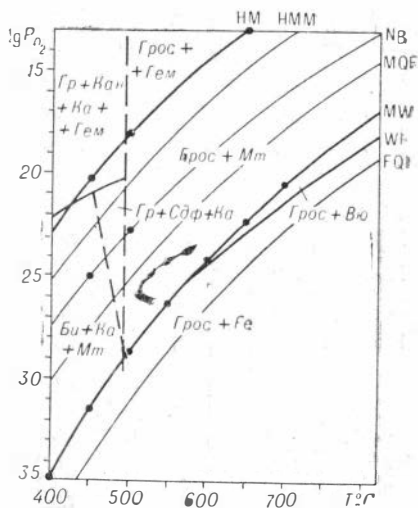


Рис. 10. $T - \lg P_{\text{O}_2}$ -диаграмма для состава гроссуляра с избытком магнетита в растворах $2m \text{NaCl} + 2m \text{KCl}$ при $P_{\text{H}_2\text{O}} = 1000$ атм.

Устойчивость геденбергита в растворах $2m \text{ NaCl} + 2m \text{ KCl}$ при $P_{\text{H}_2\text{O}} = 1000 \text{ атм}$

№ опыта	T, °C	Про- долж., сут.	Состав ших- ты, мол. %		Твердые фазы
			CaCO ₃	SiO ₂	
Буфер MW					
675	700	10	20,0	80,0	Гед+Фа+Мт
767	650	14	20,0	80,0	Гед+Фа+Мт
963	600	25	33,0	67,0	Гед+Мт
Буфер MI					
1051	550	28	33,0	67,0	Гед+Мт
660	500	31	33,0	67,0	Гед+Мт
574	450	38	50,0	50,0	Гед+Ка+Мт
319	400	61	33,0	67,0	Гед+Мт
Буфер NB					
1187	650	6	33,0	67,0	Гед+Мт
1150	550	25	33,0	67,0	Гед+Мт
1128	500	27	33,0	67,0	Гед+Мт
1095	450	28	33,0	67,0	Гед+(Исх)+Мт
Буфер NM					
1192	650	6	Гед+Мт	Андр+Эг-Гед+Мт+Гем	
1163	550	25	33,0	67,0	Андр+Эг-Гед+Мт+Гем
1142	500	27	33,0	67,0	Андр+Эг-Гед+Мт+Гем
1109	450	28	33,0	67,0	Андр+Эг-Гед+(Исх)+Мт+Гем
Буфер NM — MI					
420	575	10	20,0	80,0	Гед+Кв+Ил+Факт?+(Исх)+Мт
419	550	10	20,0	80,0	Гед+Кв+Ил+Факт+(Исх)+Мт
840	525	28	20,0	80,0	Ил+Гед+Кв+Мт
308	400	30	33,0	67,0	Гед+Ил+(Исх)+Мт

мам парциального давления кислорода никель-бунзенитового и гаусманит-манганозитового буферов. В более восстановительной области (ниже этой границы) геденбергит устойчив вплоть до режима P_{O_2} , соответствующего железо-кварц-фаялитовому буферу. В более окислительных условиях вместо

геденбергита образуется андрадит+кварц. В отношении нижних температур образования геденбергита показательны данные при режиме P_{O_2} , никель-бунзенитового буфера, при котором геденберgit образуется до 350°C .

По данным Д. В. Калинина (1967 б), нижняя температурная граница синтеза геденбергита в растворах FeCl_2 и NaCl расположена вблизи 430°C .

В наших исследованиях геденберgit как мономинеральный (только с магнетитом), так и в ассоциации с другими минералами (гранатами, амфиболами, биотитами, кальцитом) синтезировался неоднократно. Имеющийся материал дает возможность сделать некоторые выводы относительно устойчивости геденбергита в растворах хлоридов натрия и калия в зависимости от температуры и парциального давления кислорода. Условия и результаты наиболее показательных экспериментов приведены в табл. 13.

При режимах парциального давления кислорода, соответствующих магнетит-железному (-вюститовому) и никель-бунзенитовому буферам, геденберgit образуется во всем исследованном интервале температур ($400\text{—}700^\circ\text{C}$) и давлений ($200\text{—}1000$ атм). Границы устойчивости его, очевидно, выходят за эти пределы. В упомянутой выше работе В. Эрнста (Ernst, 1966) отмечается, что с повышением температуры геденберgitовый пироксен обогащается ферросилитовой составляющей. В нашем случае такая зависимость не наблюдалась. В изученном интервале температур геденберgit даже в ассоциациях с фаялитом или кварцем и магнетитом не испытывает скольконибудь заметных изменений оптических свойств и состава (гл. III, п. 3).

При парциальном давлении кислорода, отвечающем гематит-магнетитовому буферу, геденберgit оказывается неустойчивым. Как при синтезах из окислов, так и при разложении синтетического геденбергита вместо него образуются андрадит+эгирин-геденберgitовый пироксен. Последний содержит до 80% эгириновой составляющей (гл. III, п. 3). Эгириновый компонент образуется за счет кварца, освобождающегося при разложении геденбергита, избытка железа в шихте и натрия в растворе.

$T - \lg P_{O_2}$ -диаграмма, представленная на рис. 11, носит предварительный характер и требует дальнейших уточнений и детализации. Но и в таком виде она дает представление об основных фазовых соотношениях для валового состава геденбергита с избытком магнетита в растворах хлоридов натрия и калия.

Со стороны наиболее восстановительных условий поле геденберgit+магнетит ограничено линиями перехода магнетита в железо и вюстит. Со стороны окислительных условий, учиты-

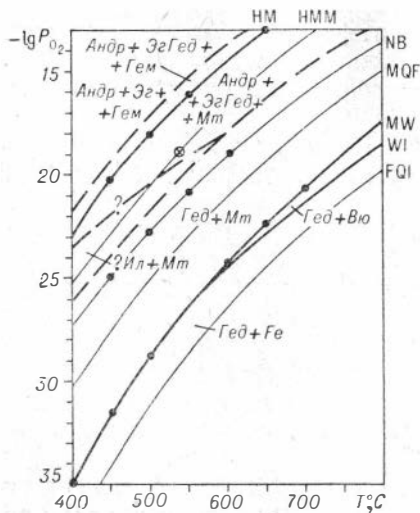


Рис. 11. $T - \lg P_{O_2}$ -диаграмма для состава геденбергита с избытком магнетита в растворах $2m NaCl + 2m KCl$ при $P_{H_2O} = 1000$ атм.

геденбергит+гематит, на верхней границе которого количество геденбергитовой составляющей в пироксене должно равняться нулю. Выше располагается поле андрадит+эгирин+гематит.

На этой же диаграмме, вероятно, должно найти свое место поле ильваита. В табл. 13 приведен ряд экспериментов с образованием ильваита в довольно широком интервале температур (400—575° С). Характерной особенностью этих опытов является нестабильность парциального давления кислорода. Так как опыты проводились в стальных вкладышах, а в исходную шихту железо вводилось в виде гематита, режим P_{O_2} с течением времени изменялся от гематит-магнетитового до магнетит-железного буфера. Поэтому при синтезах из шихты состава ферроактинолита ильваит образуется в ассоциации с геденбергитом, кварцем, магнетитом, а иногда и ферроактинолитом. Вполне очевидно, что в целом такие ассоциации неравновесны. Поле ильваита, по-видимому, расположено выше поля геденбергита, как это схематически показано на диаграмме (рис. 11).

3. БИОТИТЫ АННИТ-СИДЕРОФИЛЛИТОВОЙ СЕРИИ

Из всей серии железистых биотитов к настоящему времени экспериментально исследован только аннит. Сидерофиллит и биотиты промежуточного состава не были синтезированы и

вая данные В. Эрнста (Ernst, 1966) по неустойчивости геденбергита при $T = 548^\circ C$ и $\lg P_{O_2} = -19,0$, границу следует провести между линиями, соответствующими никель-бунзенитовому и гаусманитовому буферам. Выше этой границы расположено поле андрадит+эгирин-геденбергитовый пироксен+магнетит. С повышением парциального давления кислорода состав пироксена в пределах этого поля должен изменяться в сторону обогащения эгириновым компонентом. На границе перехода магнетита в гематит количество эгириновой составляющей в пироксене достигает 80 мол. %. Далее следует поле андрадит+эгирин-

Устойчивость железистых биотитов в растворах $2m \text{NaCl} + 2m \text{KCl}$ при P_{O_2} , соответствующем магнетит-железному (-вюститовому) буферу

№ опыта	T, °C	P H ₂ O, атм	Продолж., сут.	Состав шихты, мол. %			Твердые фазы
				CaCO ₃	1/2 Al ₂ O ₃	SiO ₂	
1000	700	1000	7	20,0	10,0	70,0	Анн+Гед+Мт
659	700	1000	10	20,0	4,0	76,0	Гед+Фа+Анн+Мт
631	700	400	10	18,0	27,3	54,7	Би ₅₀ +Гр ₆₅ +Мт
626	700	300	10	—	25,0	75,0	Анн+Мт
989	650	1000	10	20,0	6,0	74,0	Анн+Гед+Фа+Мт
779	650	300	14	18,0	27,3	54,7	Би ₅₀ +Гр ₆₅ +Мт
349	650	200	14	—	25,0	75,0	Анн+Мт
978	600	1000	31	—	25,0	75,0	Анн+Мт
977	600	1000	31	—	12,5	87,5	Анн+Фа+Мт
979	600	1000	31	—	30,0	70,0	Би ₂₅ +Мт
980	600	1000	31	—	35,0	65,0	Би ₅₀ +Мт
981	600	1000	31	—	40,0	60,0	Би ₇₅ +Мт
982	600	1000	31	—	45,0	55,0	Сдф+Мт
858	575	80—100	22	—	12,5	87,5	Фа+Би ₈₅ +Мт
859	575	80—100	22	—	25,0	75,0	Би ₈₅ +Фа+Мт
860	575	80—100	22	—	30,0	70,0	Би ₈₅ +Фа+Мт
861	575	80—100	22	—	35,0	65,0	Би ₈₅ +Фа+Мт
862	575	80—100	22	—	40,0	60,0	Би ₈₅ +Фа+Мт
863	575	80—100	22	—	45,0	55,0	Сдф+Мт
266	550	500	18	—	15,0	85,0	Анн+Фа
755	450	1000	42	20,0	10,0	70,0	Гед+Анн+Мт
829	550	200	18	18,0	27,3	54,7	Би ₅₀ +Гр ₆₅ +Мт
763	450	1000	42	18,0	27,3	54,7	Би ₆₅ +Гед+Ка+Мт
576	450	1000	38	37,5	25,0	37,5	Би ₈₀ +Ка+Мт
586	450	500	38	20,0	10,0	70,0	Анн+Гед+Мт
325	400	500	61	—	25,0	75,0	Анн+Мт
329	400	500	61	—	31,3	68,7	Би ₃₃ +Мт
332	400	500	61	—	37,5	62,5	Би ₆₇ +Мт
337	400	500	61	—	45,0	55,0	Сдф+Мт

стабильность их не изучена. Устойчивость аннита в зависимости от температуры, давления воды и парциального давления кислорода исследована Г. Эгстером и Д. Уонсом (Eugster, Wones, 1962). На примере аннита было экспериментально доказано очень сильное влияние парциального давления кислорода на устойчивость железистых силикатов (рис. 12). Наше исследование характеризует устойчивость железистых биотитов с избытком магнетита в растворах хлоридов натрия и калия.

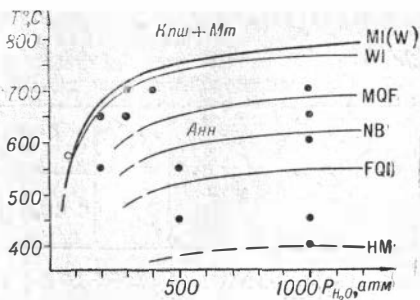


Рис. 12. Верхние границы устойчивости аннита при различных режимах P_{O_2} по данным Г. Эгстера и Д. Уонса (Eugster, Wones, 1962). Верхняя линия — граница в растворах $2m NaCl + 2m KCl$ при P_{O_2} магнетит-железного (-вюститового) буфера.

При режиме парциального давления кислорода, соответствующем магнетит-железному (-вюститовому) буферу, в интервале температур 400—700° С и давлений воды 200—1000 атм возможно образование полной серии биотитов от аннита до сидерофиллита. При этом состав образующегося биотита непосредственно определяется соотношением глинозема и кремнезема в исходной шихте. Условия и результаты экспериментов приведены в табл. 14 и на рис. 12. Железо вводилось в исходную шихту в виде магнетита, а в опытах 858—863 — в виде железа восстановленного.

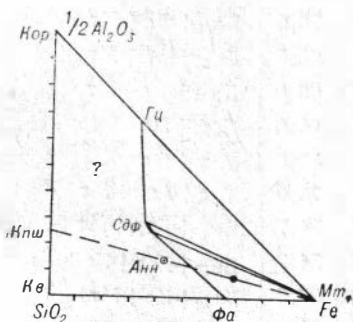


Рис. 13. Фазовые соотношения в бескальциевой части исследуемой системы при $T = 575^\circ C$, $P_{H_2O} = 80-100$ атм и режиме P_{O_2} магнетит-железного буфера.

Мы не располагали возможностью исследовать верхние границы устойчивости аннита и сидерофиллита в области интересующих нас давлений воды 500—1000 атм, так как при данном режиме P_{O_2} они расположены выше 700° С. Но некоторое представление об относительной устойчивости этих биотитов можно составить по результатам экспериментов в области низких давлений (опыты 858—863). Все шесть опытов проводили одновременно в одном автоклаве, используя вкладыши. Давление воды, очевидно, не превышало 80—100 атм, так как аннит при заданной температуре

Устойчивость железистых биотитов в растворах 2m NaCl+2m KCl
при $P_{H_2O} = 1000$ атм

№ опыта	T, °C	Про- долж., сут.	Состав шихты, мол. %		Твердые фазы
			1/2Al ₂ O ₃	SiO ₂	
Буфер NB					
1170	600	20	25,0	75,0	Анн+Мт
1171	600	20	35,0	65,0	Би ₅₀ +Мт
1172	600	20	45,0	55,0	Сдф+Мт
1173	600	20	Анн+Мт		Анн+Мт
1174	600	20	Би ₃₃ +Мт		Би ₃₃ +Мт
1175	600	20	Би ₆₇ +Мт		Би ₆₇ +Мт
1176	600	20	Сдф+Мт		Сдф+Мт
1153	550	25	25,0	75,0	Анн+Мт
1154	550	25	35,0	65,0	Би ₅₀ +Мт
1155	550	25	45,0	55,0	Сдф+Мт
1132	500	27	25,0	75,0	Анн+Мт
1133	500	27	35,0	65,0	Би ₅₀ +Мт
1134	500	27	45,0	55,0	Сдф+Мт
1099	450	28	25,0	75,0	Анн+(Исх)+Мт
1100	450	28	35,0	65,0	Би ₅₀ +(Исх)+Мт
1101	450	28	45,0	55,0	Сдф+(Исх)+Мт
Буфер НМ					
1193	650	6	25,0	75,0	Кпш+Гем+Мт
1194	650	6	45,0	55,0	Не+Кпш+Гем+Мт
1165	550	25	25,0	75,0	Кпш+Мт+Гем
1166	550	25	45,0	55,0	Не+Сод+Кпш+Мт+Гем
1144	500	27	25,0	75,0	Кпш+Мт+Гем
1145	500	27	45,0	55,0	Не+Сод+Кпш+Мт+Гем
1111	450	28	25,0	75,0	Кпш+((Исх)+Мт+Гем
1112	450	28	45,0	55,0	Не+Сод+Кпш?+(Исх)+ +Мт+Гем

(575°С) оказывается неустойчивым. Вместо него и биотитов промежуточного состава образовались высокоглиноземистый биотит, фаялит и магнетит. Состав биотита ($Ng=1,670 \pm 0,003$) близок к сидерофиллиту, а количество фаялита быстро уменьшается от опыта 858 к опыту 862. В последнем опыте 863 фаялит отсутствует, а Ng биотита ($1,666 \pm 0,003$) отвечает чистому сидерофиллиту. Фазовые соотношения, соответствующие данному случаю, отражены на рис. 13. Образование фаялита, характерное, согласно Г. Эгстеру и Д. Уонсу (Eugster, Wones, 1962), для области, прилегающей к линии равновесия магнетит — железо со стороны более восстановительных условий, связано с использованием железа восстановленного, а не магнетита в исходной шихте. Отсутствие лейцита и калснлита в продуктах, образующихся вместо аннита и биотитов промежуточного состава, не должно удивлять, так как мы исследовали составы (на рис. 13 помечены черным кружком) со значительным избытком железа. Этот пример свидетельствует о более высокой устойчивости сидерофиллита в данных условиях по сравнению с аннитом.

В отличие от данных Г. Эгстера и Д. Уонса (Eugster, Wones, 1962), согласно которым избыток кварца при режиме P_{O_2} , соответствующем магнетит-вюститовому буферу, снижает верхнюю границу устойчивости аннита более чем на 200°С, мы не отмечали (по крайней мере, до $T=700^\circ\text{C}$) влияния избыточного кремнезема в виде фаялита на устойчивость аннита. Такое расхождение, вероятно, связано с тем, что в системе аннит+кварц, исследованной Г. Эгстером и Д. Уонсом, фаялит образуется за счет железа биотита, а в нашем случае — за счет избыточного магнетита. В этом отношении показательно, что избыток кварца, согласно данным того же исследования (Eugster, Wones, 1962), не оказывает влияния на стабильность аннита при режиме P_{O_2} гематит-магнетитового и кварц-магнетит-фаялитового буферов, когда фаялит не образуется.

При режиме парциального давления кислорода, отвечающем никель-бунзенитовому буферу, в изученном интервале температур (450—600°С) при давлении воды 1000 атм также образуются биотиты всего аннит-сидерофиллитового ряда (табл. 15), а состав их определяется соотношением глинозема и кремнезема в шихте. Стабильность биотитов при $T=600^\circ\text{C}$ контролировалась устойчивостью синтетического аннита, сидерофиллита и двух биотитов промежуточного состава (опыты 1173—1176). Биотиты не претерпели существенных изменений, новые силикатные фазы отсутствуют. Поэтому можно думать, что и в этих условиях верхняя граница устойчивости сидерофиллита не ниже границы аннита.

При парциальном давлении кислорода, соответствующем магнетит-гематитовому буферу, в интервале температур 450—

650°С и давлении воды 1000 атм биотиты не были получены (табл. 15). Вместо аннита образуется калиевый полевой шпат+магнетит+гематит. Как отмечалось ранее (гл. III, п. 5), калиевый полевой шпат относится к серии ортоклаза и содержит не более 20 мол. % альбитовой составляющей.

Вместо сидерофиллита образуются нефелин+содалит+калиевый полевой шпат+магнетит+гематит. Нефелин характерен для опытов с гематитом в исходной шихте, а содалит — с магнетитом. Подобная закономерность наблюдалась и при исследовании фазовых соотношений для валовых составов ферропаргасита и эпидота (гл. IV, п. 5; гл. V, п. 3). Характерно, что в противоположность калинатовым полевым шпатам в тех же растворах с равным соотношением калия и натрия (1:1) образуется существенно натровая фаза — нефелин, а не калсилит (гл. III, п. 5).

Образование нефелина в растворах со значительным избытком хлор-иона, необходимого для образования содалита, несколько неожиданно. В более восстановительных условиях (при режимах магнетит-вюститового, магнетит-железного буферов) в растворах NaCl в том же интервале температур образуется содалит. Но как влияет режим парциального давления кислорода на стабильность содалита и нефелина, не совсем ясно. Возможно, это каким-то образом связано с падением химического потенциала хлора в результате повышения щелочности раствора под влиянием высокого парциального давления кислорода (Коржинский, 1963б, 1964), являющегося в нашем случае независимым параметром системы. Кстати, отметим, что включения (даже трехфазные) концентрированных растворов хлористого натрия нередко встречаются в нефелинах щелочных пород (Костюк, Базарова, 1966).

Отсутствие биотитов при температуре 450°С и выше хорошо согласуется с данными Г. Эгстера и Д. Уонса (Eugster, Wones, 1962) по стабильности аннита и ограничивает поле устойчивости сидерофиллита сверху.

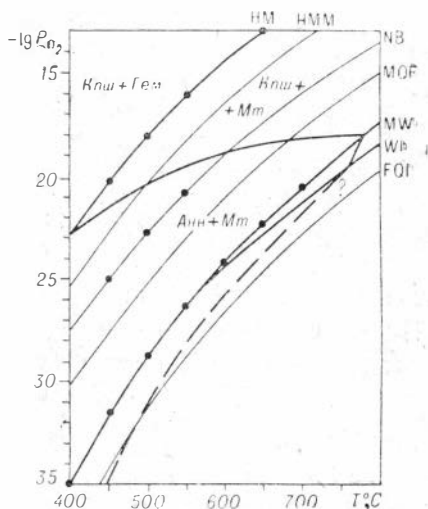


Рис. 14. $T - \lg P_{O_2}$ -диаграмма для состава аннита с избытком магнетита в растворах $2m \text{ NaCl} + 2m \text{ KCl}$ при $P_{H_2O} = 1000$ атм.

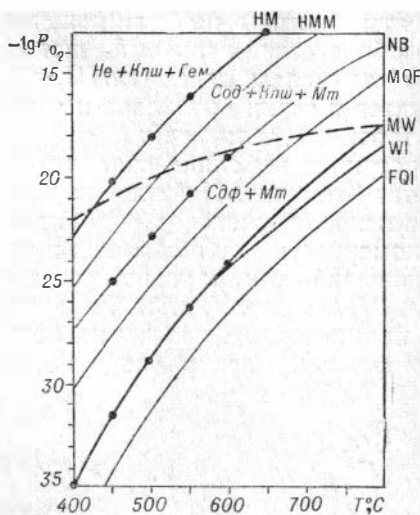


Рис. 15. $T - \lg P_{O_2}$ -диаграмма для состава сидерофиллита с избытком магнетита в растворах $2m NaCl + 2m KCl$ при $P_{H_2O} = 1000$ атм.

тит или нефелин + калиевый полевой шпат + гематит. Смена содалита нефелином, по-видимому, приурочена к границе магнетит-гематитового перехода.

4. ФЕРРОАКТИНОЛИТ

Имеющиеся в настоящее время данные по устойчивости ферроактинолита разноречивы. Наиболее полное исследование проведено В. Эрнстом (Ernst, 1966). Им была изучена верхняя температурная граница стабильности ферротремолита* в зависимости от давления воды и парциального давления кислорода. Обращает на себя внимание, что граница устойчивости ферротремолита при режиме P_{O_2} , соответствующем магнетит-железному буферу, по данным В. Эрнста, практически совпадает с границей при кварц-магнетит-фаялитовом буфере ($T = 460^\circ C$; $P_{H_2O} = 1000$ бар). Это несколько настораживает, так как для ряда других железистых гидросиликатов разница между соответствующими границами при $P_{H_2O} = 1000$ атм обычно составляет $150 - 200^\circ C$ (Eugster, Wones, 1962; Wones, 1963; Wise, Eugster, 1964; Gilbert, 1966).

Почти одновременно с работой В. Эрнста появилось краткое сообщение Э. Хельнера и К. Шурмана (Hellner, Schürmann,

* В отечественной литературе больше укрепился эквивалентный термин «ферроактинолит».

$T - \lg P_{O_2}$ -диаграмма для аннита (рис. 14), отстроенная на основании наших данных с учетом данных Эгстера и Д. Уонса (Eugster, Wones, 1962), в области устойчивости магнетита и гематита отличается простотой фазовых соотношений. Выше поля аннита располагается область калиевого полевого шпата с магнетитом или гематитом.

Соответствующая диаграмма для сидерофиллита представлена на рис. 15. Верхняя граница поля сидерофиллита, очевидно, расположена несколько выше границы аннита. Выше этой границы вместо сидерофиллита образуются содалит + калиевый полевой шпат + магнетит

Устойчивость ферроактинолита в растворах 2*m* NaCl+2*m* KCl

№ опыта	<i>T</i> , °C	<i>P</i> _{H₂O} , атм	Продолж., сут	Твердые фазы
Буфер MW				
657	700	1000	10	Гед+Фа+Мт
767	650	1000	14	Гед+Фа+Мт
669	600	1000	31	Гед+Фа+Мт
687	600	500	31	Гед+Фа+Мт
Буфер MI				
947	575	1000	22	Факт+(Фа)+Мт
943	575	500	22	Гед+Фа+Мт
886	550	1000	25	Факт+Мт
901	550	500	25	Факт+(Гед+Фа)+Мт
906	500	1000	30	Факт+(Гед)+Мт
650	500	500	30	Факт+Мт
758	450	1000	42	Факт+Мт
554	450	500	30	Факт+(Фа)+Мт
318	400	1000	61	Факт+Мт
205	400	500	30	Факт+(Фа+Исх)+Мт
Буфер NB				
1131	500	1000	27	Гед+Кв+Мт
1098	450	1000	28	Гед+Кв+Мт
Буфер НМ — MI				
420	575	500	10	Гед+Кв+Ил+Факт+(Исх)+Мт
419	550	500	10	Гед+Кв+Ил+Факт+(Исх)+Мт
840	525	1000	28	Ил+Гед+Кв+Мт

1966) о результатах исследования амфиболов ряда тремолит — ферротремолит. По их данным, при $P_{H_2O} = 1000$ бар, $P_{CO_2} = 50-75$ бар и P_{O_2} , близких к режиму магнетит-вюститового (-железного) буфера, верхняя граница устойчивости ферротремолита проходит между температурами 550—600°С, т. е. почти на 100° выше, чем у В. Эрнста. Нижняя граница стабильности ферротремолита установлена ими между 420—430°С.

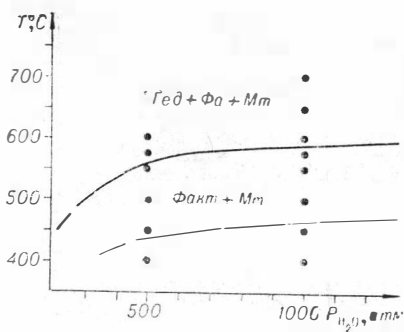


Рис. 16. Устойчивость ферроактинолита в растворах $2m$ NaCl + $2m$ KCl при P_{O_2} магнетит-железного (-вюститового) буфера. Тонкая линия — верхняя граница, по данным В. Эрнста (Ernst, 1966).

экспериментов представлены в табл. 16.

При режиме парциального давления, соответствующем магнетит-железному (-вюститовому) буферу, верхняя граница синтеза ферроактинолита в области давлений воды 500—1000 атм имеет небольшой положительный наклон и расположена в интервале температур 550—600°С (рис. 16), что согласуется с данными Э. Хельнера, К. Шурмана (Hellner, Schürmann, 1966) и Д. В. Калинина, Н. Д. Денискиной (1968). Выше этой границы вместо ферроактинолита образуется геденбергит + фаялит + магнетит. По нашим данным, поле ферроактинолита простирается до температуры 400°С. Несколько более высокое расположение нижней границы устойчивости ферроактинолита, установленное Э. Хельнером и К. Шурманом, очевидно, связано с повышенным парциальным давлением углекислоты. В наших экспериментах давление CO_2 обычно не превышало 1—2 атм.

По ряду причин нам не удалось проконтролировать границу, установленную по синтезам из окислов, какими-либо другими методами.

О синтезе ферроактинолита в растворах $CaCl_2$, $FeCl_2$ в интервале температур 320—550°С при $P_{H_2O} = 600$ атм сообщалось И. А. Киселевой (1966). По данным Д. В. Калинина и Н. Д. Денискиной (1968), в растворах NaCl, $FeCl_2$ ферроактинолит синтезируется при температурах 400—550°С, но при 600°С получить не был.

Наше исследование устойчивости ферроактинолита проведено в растворах хлоридов натрия и калия. Условия и результаты

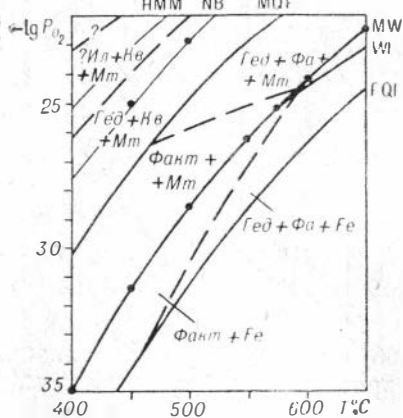


Рис. 17. $T - \lg P_{O_2}$ -диаграмма для состава ферроактинолита с избытком магнетита в растворах $2m$ NaCl + $2m$ KCl при $P_{H_2O} = 1000$ атм с учетом данных В. Эрнста.

Однако, как показывает опыт исследований в хлоридных растворах, разница между границами синтеза и разложения незначительна. Обычно невелика она и по данным других исследователей, изучавших стабильность гидросиликатов (Eugster, Wones, 1962; Ernst, 1962; Wones, 1963; Gilbert, 1966; и др.). Это склоняет автора принять границу, установленную по синтезам, за границу устойчивости ферроактинолита или, по крайней мере, близкую к ней.

При парциальном давлении кислорода, соответствующем никель-бунзенитовому буферу, в интервале температур 450—500°С и давлении воды 1000 атм ферроактинолит не был получен. Вместо него образуется геденбергит+кварц+магнетит. Судя по оптическим свойствам ($N_g = 1,755 \pm 0,003$; $c : N_g = 44-46^\circ$), эгириновый компонент не входит в состав пироксена.

$T - \lg P_{O_2}$ -диаграмма для валового состава ферроактинолита в растворах хлоридов натрия и калия (рис. 17) весьма схематична. Отстроена она с учетом данных В. Эрнста (Ernst, 1966) и общих представлений о зависимости фазовых соотношений для составов геденбергита и ферроактинолита от парциального давления кислорода (рис. 18). Не имея основания сомневаться в положении границ, установленных В. Эрнстом при режиме P_{O_2} , соответствующем кварц-магнетит-фаялитовому буферу, мы использовали эти данные для построения поля ферроактинолита. Влияние натрия и калия как дополнительных компонентов, очевидно, не должно сказываться, так как они не входят в состав продуктов разложения ферроактинолита. В области повышенных температур и парциальных давлений кислорода вместо ферроактинолита с магнетитом устойчивы ассоциации геденбергит+кварц+магнетит.

Часть диаграммы, отвечающая наиболее окислительным условиям, отстроена на основании экспериментов с гематитом в исходной шихте (табл. 13) и фазовых соотношений для валового состава геденберги-

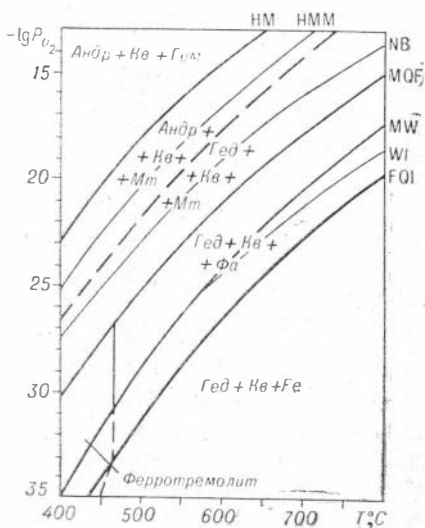


Рис. 18. $T - \lg P_{O_2}$ -диаграмма для состава ферроактинолита при $P_{H_2O} = 1000$ атм, по данным В. Эрнста.

та, которые обсуждались в данной главе. Таким образом, поле ферроактинолита приурочено к узкой области наиболее восстановительных условий, довольно редко реализуемых в природе.

5. ФЕРРОПАРГАСИТ

Детальное исследование верхней температурной границы устойчивости ферропаргасита в воде (без хлоридов) в зависимости от давления воды и парциального давления кислорода проведено М. Джилбертом (Gilbert, 1966). Как отмечалось выше (гл. II, п. 4), его данные послужили «эталонном» для экспериментальной проверки режима парциального давления кислорода при гидротермальных исследованиях в стальных автоклавах (вкладышах) без применения специальных буферных систем.

Здесь приводится фактический материал, на основании которого было сделано соответствующее заключение. Наше исследование в основном подобно исследованию М. Джилберта с той лишь разницей, что проведено оно в стальных вкладышах без использования специальных устройств, буферирующих парциальное давление кислорода. Условия и результаты экспериментов приведены в табл. 17 и на рис. 19. Магнетит вводился в избытке.

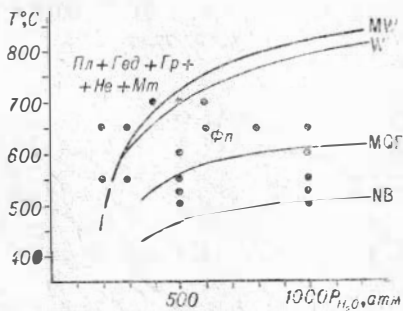


Рис. 19. Устойчивость ферропаргасита по данным исследований в стальных автоклавах. Тонкие линии — верхние границы устойчивости при различных режимах P_{O_2} по данным М. Джилберта (Gilbert, 1966).

разложению синтетического ферропаргасита. Выше этой границы при температуре $650^{\circ}C$ ферропаргасит разлагался полностью, при $550^{\circ}C$ значительная его часть сохранялась, но отчетливо фиксировались и продукты разложения. Вместо ферропаргасита образуется ассоциация плагиоклаз+пироксен+нефелин+магнетит. Судя по оптическим свойствам, составы этих минералов не претерпевают заметных изменений в интервале температур $500—700^{\circ}C$: плагиоклаз содержит 50% анортита, пироксен — практически чистый геденбергит,

Устойчивость ферропаргасита с избытком магнетита в воде (без хлоридов) в стальных автоклавах и вкладышах

№ опыта	T, C	P, H ₂ O, атм	Продолж., сут	Исходн. вещества	Твердые фазы
644	700	600	10	Окислы	Фп+Мт
638	700	500	10	»	Фп+(Пл ₅₀ +Гед+Гр ₅₀ +Не?) +Мт
632	700	400	10	»	Пл ₅₀ +Гед+Гр ₅₀ +Не+Мт
746	650	1000	14	»	Фп+Мт
741	650	800	14	»	Фп+Мт
735	650	600	14	»	Фп+Мт
729	650	400	14	»	Фп+Мт
780	650	300	14	»	Пл ₅₀ +Гед+Гр ₅₀ +(Гп)+Не?+ +(Фп+Мт)
784	650	200	14	»	Пл ₅₀ +Гед+Гр ₅₀ +Не+Мт
731	650	400	14	Фп+Мт	Фп+Мт
782	650	300	14	Фп+Мт	Пл ₅₀ +Гед+Гр ₅₀ +Не?+Мт
786	650	200	14	Фп+Мт	Пл ₅₀ +Гед+Гр ₅₀ +Не?+Мт
683	600	1000	25	Окислы	Фп+Мт
232	600	500	25	»	Фп+Мт
814	550	1000	25	»	Фп+Мт
820	550	500	25	»	Фп+(Исх)+Мт
824	550	300	25	»	Фп+(Исх)+Мт
830	550	200	25	»	Пл ₅₀ +Гед+Гр ₅₀ +Не?+(Исх)+Мт
826	550	300	25	Фп+Мт	Фп+Мт
832	550	200	25	Фп+Мт	(Фп)+Пл?+Гед+Гр ₅₀ +Не?+Мт
849	525	1000	30	Окислы	Фп+(Исх)+Мт
852	525	500	30	»	Фп+(Исх)+Мт
655	500	1000	31	»	Фп+(Исх)+Мт
651	500	500	31	»	Фп+(Исх)+Мт

гранат содержит около 50% гроссуляра. Нефелин очень мелкокристаллический, двупреломление едва заметно, $N_{cp} = 1,533 \pm 0,003$, не всегда диагностируется вполне достоверно. Положение изученного нами участка верхней температурной границы стабильности ферропаргасита, ассоциация и состав минералов, образующихся выше этой границы, хорошо согласуются с данными М. Джилльберта (Gilbert, 1966), полученными при использовании магнетит-вюститового буфера.

Наличие в растворах хлористого натрия и, в особенности, калия вносит существенные изменения в фазовые соотноше-

Устойчивость ферропаргасита в растворах $2m \text{ NaCl} + 2m \text{ KCl}$ при PO_2 , соответствующем магнетит-вюститовому (-железному) буферу

№ опыта	T, °C	$P_{\text{H}_2\text{O}}$, атм	Про- дольк., сут.	Исходн. ве- щества	Твердые фазы
1008	700	1000	10	Окислы	Фп+Мт
643	700	600	10	»	Фп+Мт
637	700	500	10	»	Би ₅₀ +Гр ₆₅ +Мт
631	700	400	10	»	Би ₅₀ +Гр ₆₅ +Мт
727	650	1000	14	»	Фп+Мт
740	650	800	14	»	Фп+Мт
734	650	600	14	»	Фп+Мт
728	650	400	14	»	Фп+Мт
779	650	300	14	»	Би ₅₀ +Гр ₆₅ +Мт
783	650	200	14	»	Би ₅₀ +Гр ₆₅ +Мт
730	650	400	14	Фп+Мт	Фп+Мт
781	650	300	14	Фп+Мт	Би ₅₀ +Гр ₆₅ +Мт
785	650	200	14	Фп+Мт	Би ₅₀ +Гр ₆₅ +Мт
682	600	1000	25	Окислы	Фп+Мт
231	600	500	25	»	Фп+Мт
800	550	1000	25	»	Фп+Мт
819	550	500	25	»	Фп+Мт
823	550	300	25	»	Фп+Мт
829	550	200	25	»	Би ₅₀ +Гр ₆₅ +Мт
1241	550	1000	29	Би ₆₅ +Гед+ +Ка+Мт	Фп+(Би ₆₅ +Гед+Ка?) + Мт
825	550	300	25	Фп+Мт	Фп+Мт
831	550	200	25	Фп+Мт	(Фп)+Би ₅₀ +Гр ₆₅ +Мт
848	525	1000	30	Окислы	Фп+Мт
850	525	500	30	»	Фп+Мт
668	500	1000	31	»	Фп+Мт
652	500	500	31	»	Фп+Мт
1213	500	1000	29	Би ₆₅ +Гед+ +Ка+Мт	Фп+(Би ₆₅ +Гед+Ка) + Мт
923	500	1000	31	Фп+Мт	Фп+Мт
925	500	500	31	Фп+Мт	Фп+Мт
512	475	1000	30	Окислы	Би ₆₅ +Гед+Ка+Мт
505	475	500	30	»	PO ¹⁵ +Би ₆₅ +Гед+Ка+Мт
940	475	1000	30	Фп+Мт	Би ₆₅ +Гед+Ка+(Фп)+Мт

№ опыта	$T, ^\circ\text{C}$	$P_{\text{H}_2\text{O}}, \text{атм}$	Про- долж., сут.	Исходн. ве- щества	Твердые фазы
763	450	1000	42	Окислы	Би ₆₅ +Гед+Ка+Мт
551	450	500	42	»	Би ₆₅ +Гед+Ка+Мт
761	450	1000	42	Фп+Мт	Би ₆₅ +Гед+Ка+Мт
764	450	500	42	Фп+Мт	Би ₆₅ +Гед+Ка+(Фп)+Мт
538	425	1000	40	Окислы	Би ₆₅ +Гед+Ка+Мт
531	425	500	40	»	Би ₆₅ +Гед+Ка+Мт
331	400	1000	61	»	Би ₆₅ +Гед+Ка+Мт
342	400	500	61	»	Би ₆₅ +Гед+Ка+Мт

ния для валового состава ферропаргасита за пределами поля устойчивости этой роговой обманки. Влияние хлоридов сказывается и на скорости реакций синтеза и превращения силикатов. В растворах они протекают значительно быстрее, чем в воде, облегчая тем самым исследования в области низких температур.

При режиме парциального давления кислорода, соответствующем магнетит-железному (-вюститовому) буферу, устойчивость ферропаргасита исследована в интервале температур 400—700° С и давлений воды 200—1000 атм. Условия и результаты экспериментов приведены в табл. 18 и на рис. 20. Установлены верхняя и нижняя границы устойчивости ферропаргасита, которые пересекаются при $T \approx 440^\circ\text{C}$ и $P_{\text{H}_2\text{O}} \approx 200$ атм. Участок верхней температурной границы стабильности ферропаргасита в области низких давлений (200—500 атм) в пределах точности совпадает с границей, установленной в воде. Выше этой границы из шихты, соответствующей составу ферропаргасит+магнетит, образуется ассоциация биотит₅₀+гранат₆₅+магнетит. В исследованной области температур (550—700° С) составы этих минералов не испытывают заметных изменений. Биотит ($N_g = 1,678 \pm 0,003$) содержит около 50% сидерофиллитовой составляющей. В состав граната ($N_{\text{ср}} = 1,786 \pm 0,005$) входит до 65% гроссулярового компонента. Для граната характерна значительная (около 0,010) анизотропия. Положение границы контролировалось исследованиями устойчивости синтетического ферропаргасита (см. табл. 18). Полученные результаты согласуются с данными синтезов. Составы биотита и граната, образующихся при разложении ферропаргасита, аналогичны вышеописанному.

Такой характер разложения ферропаргасита сохраняется до тех пор, пока устойчивость биотитов выше устойчивости ферропаргасита. Ориентируясь на имеющиеся данные по ста-

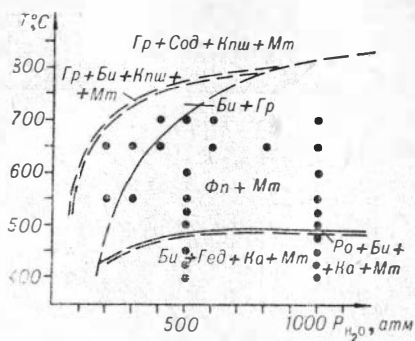


Рис. 20. Устойчивость ферропаргасита с избытком магнетита в растворах $2m$ NaCl + $2m$ KCl при режиме PO_2 , соответствующем магнетит-железному (-виюститовому) буферу.

равновесию ферропаргасит + магнетит \rightleftharpoons биотит₅₀ + гранат₆₅, вероятно, можно рассматривать как линию экстремумов (гл. V, п. 1).

Нижняя температурная граница устойчивости ферропаргасита в области давлений воды 500—1000 атм расположена между 475—500° С. При температурах 475° С и ниже из шихты, соответствующей составу ферропаргасит + магнетит, образуется биотит₆₅ + геденбергит + кальцит + магнетит. Биотит характеризуется постоянством состава и содержит около 65% сидерофиллитовой составляющей ($N_g = 1,774 \pm 0,003$). Оптические свойства геденбергита и кальцита отвечают чистым разновидностям этих минералов.

Общее положение нижней границы, установленное по синтезам, контролировалось по методу «взаимного перехода». С одной стороны, исследовалась устойчивость синтетического ферропаргасита: при температуре 500—550° С он сохраняется, другие силикатные фазы отсутствуют; при 450—475° С ферропаргасит разлагается с образованием той же ассоциации (биотит₆₅ + геденбергит + кальцит), которая характерна для синтезов. Возможность образования кальцита обеспечивалась добавлением соответствующего количества оксалата железа, легко разлагающегося в гидротермальных условиях на магнетит и CO_2 (Hellner et al., 1965, 1966). С другой стороны, ассоциация биотит₆₅ + геденбергит + кальцит + магнетит, полученная при 450° С из шихты состава ферропаргасита, при температурах 500—550° С реагирует с образованием ферропаргасита.

Мы не располагаем какими-либо определенными данными о характере разложения ферропаргасита в пределах интервала

бильности ферропаргасита (Gilbert, 1966) и биотитов (гл. VI, п. 3; Eugster, Wones, 1962), при давлениях воды около 800 атм следует ожидать инверсии относительной устойчивости этих минералов. В области более высоких давлений ферропаргасит разлагается, по-видимому, на гранат + калиевый полевой шпат + содалит + магнетит.

Участок верхней температурной границы устойчивости ферропаргасита, отвечающей

Устойчивость ферропаргасита в растворах $2m \text{ NaCl} + 2m \text{ KCl}$
при $P_{\text{H}_2\text{O}} = 1000 \text{ атм}$

№ опыта	$T, ^\circ\text{C}$	Продолж., сут.	Исходные вещества	Твердые фазы
Буфер NB				
1188	600	20	Оксиды	$\text{Bi}_{55} + \text{Gr}_{60} + \text{Mt}$
1151	550	25	»	$\text{Bi}_{55} + \text{Gr}_{60} + \text{Mt}$
1129	500	27	»	$\text{Bi}_{55} + \text{Gr}_{60} + \text{Mt}$
1130	500	27	$\text{Bi}_{65} + \text{Гед} + \text{Ка} + \text{Mt}$	$\text{Bi}_{55} + \text{Gr}_{60} + \text{Mt}$
941	475	20	Оксиды	$\text{Фп} + (\text{Исх}) + \text{Mt}$
1097	450	28	»	$\text{Bi}_{50} + \text{Gr}_{30} + \text{Ка} + (\text{Исх}) + \text{Mt}$
1088	450	28	$\text{Bi}_{65} + \text{Гед} + \text{Ка} + \text{Mt}$	$\text{Bi}_{50} + \text{Gr}_{30} + \text{Ка} + (\text{Гед}) + \text{Mt}$
Буфер NM				
1195	650	6	Оксиды + Гем	$\text{Gr}_{25} + \text{He} + \text{Кпш} + \text{Гем} + \text{Mt}$
1164	550	25	Оксиды + Mt	$\text{Gr}_{25} + \text{Сод} + \text{He} + \text{Кпш} + \text{Mt} + \text{Гем}$
1143	500	27	»	$\text{Gr}_{25} + \text{Сод} + \text{He} + \text{Кпш} + \text{Mt} + \text{Гем}$
1110	450	28	»	$\text{Gr}_{25} + \text{Сод} + \text{Кпш} + (\text{Исх}) + \text{Mt} + \text{Гем}$

475—500° С. Однако не исключена возможность, что разложение его происходит не непосредственно на биотит₆₅ + геденберgit + кальцит, а с образованием роговой обманки (менее глиноземистой), биотита и кальцита. Из общих представлений об относительной устойчивости ряда роговых обманок (гл. V, п. 1) этот вариант, на наш взгляд, кажется более вероятным. В связи с этим интересно отметить наличие роговой обманки наряду с биотитом, геденберgitом и кальцитом в опыте 505 при $T = 475^\circ \text{C}$, $P_{\text{H}_2\text{O}} = 500 \text{ атм}$. По оптическим свойствам ($N_g = 1,728 \pm 0,003$; $N_p = 1,704 \pm 0,003$) она определенно отличается от ферропаргасита и отвечает роговой обманке с содержанием около 15 мол. % глинозема. Границы, соответствующие превращениям биотит + геденберgit + кальцит \rightleftharpoons роговая обманка + биотит + кальцит \rightleftharpoons ферропаргасит + магнетит, должны иметь некоторый положительный наклон, так как они отвечают реакциям относительной дегидратации. На положение нижней границы устойчивости ферропаргасита определенное влияние должно оказывать также парциальное давление углекислоты. В наших экспериментах оно не превышало 1—2 атм.

При парциальном давлении кислорода, соответствующем никель-бунзенитовому буферу, исследован интервал температур 450—600° С при давлении воды 1000 атм. Условия и результаты экспериментов приведены в табл. 19. Наряду с синтезами из окислов при температурах 450 и 500° С проведены опыты со смесью биотит₆₅+геденбергит+кальцит+магнетит, полученной из шихты состава ферропаргасита при 450° С и режиме P_{O_2} , соответствующем магнетит-железному буферу.

Ферропаргасит в данных условиях получен только при 475° С. При более высоких температурах (500—600° С) вместо него образуются биотит₅₅+гранат₆₀+магнетит. В состав биотита ($N_g = 1,676 \pm 0,003$) входит до 55% сидерофиллитовой составляющей. Гранат ($N_{cp} = 1,794 \pm 0,005$) содержит около 60% гроссуляра и имеет значительное двупреломление (до 0,010). При 450° С вместо ферропаргасита образуются биотит₅₀+гранат₃₀+кальцит+магнетит. В этом случае биотит ($N_g = 1,678 \pm 0,003$) содержит около 50% сидерофиллита, а гранат ($N_{cv} = 1,840 \pm 0,005$) очень обеднен гроссуляровым компонентом (около 30%).

При режиме парциального давления кислорода, соответствующем гематит-магнетитовому буферу, в исследованной области температур (450—650° С) при давлении воды 1000 атм ферропаргасит не был получен (табл. 19). Отсутствуют здесь также и биотиты. Из шихты состава ферропаргасита образуются гранат₂₅+нефелин+содалит+калиевый полевой шпат+магнетит+гематит. Гранат ($N_{cp} = 1,850 \pm 0,005$) существенно андрадитовый, содержит не более 25% гроссуляра. Нефелин и содалит образуют довольно крупные (до 0,5—1,0 мм) идиоморфные кристаллы. Соотношения нефелин—содалит подобны описанным в разделе биотитов (гл. IV, п. 3). Содалит появляется и преобладает, когда в шихту вводится магнетит, а не гематит. Калиевый полевой шпат очень мелкокристаллический, не всегда диагностируется вполне достоверно.

$T - \lg P_{O_2}$ -диаграмма. Имеющийся в нашем распоряжении материал недостаточен для построения кондиционной диаграммы такого типа, но позволяет составить общее представление об основных фазовых соотношениях для валового состава ферропаргасита в зависимости от температуры и парциального давления кислорода.

Верхняя граница поля ферропаргасита (рис. 21) отстроена с учетом данных М. Джилльберта (Gilbert, 1966) и незначительного влияния растворов хлоридов натрия и калия на ее положение (рис. 22). Выше границы находится поле биотит+гранат+магнетит. В пределах этого поля до $T = 500^\circ \text{C}$ глиноземистость сопряженных граната и биотита изменяется незначительно. Ниже 500° С глиноземистость граната, очевидно, быстро снижается под влиянием температуры. Непосредствен-

но над полем биотит+гранат+магнетит должно находиться узкое поле биотит+калиевый полевой шпат+гранат+магнетит, где глиноземистость биотита быстро увеличивается с повышением парциального давления кислорода. Характер изменения состава граната при этом предвидеть трудно. В более окислительных условиях железистые биотиты неустойчивы. Вместо них образуются калиевый полевой шпат и содалит или нефелин. Эксперименты с магнетитом в исходной шихте и содалитом в конечных продуктах, по-видимому, могут характеризовать область, расположенную правее линии перехода магнетита в гематит, поле гранат+содалит+калиевый полевой шпат+магнетит. Левее этой линии, очевидно, находится поле гранат+нефелин+калиевый полевой шпат+гематит.

Нижняя температурная граница поля ферропаргасита несколько понижается с увеличением парциального давления кислорода. Под ней, вероятно, расположено поле роговая обманка (менее глиноземистая)+биотит+кальцит. В области еще более низких температур при режиме P_{O_2} , соответствующем магнетит-железному буферу, расположено поле биотит+геденбергит+кальцит+магнетит. Но в более окислительной обстановке становится возможным образование гранатов за

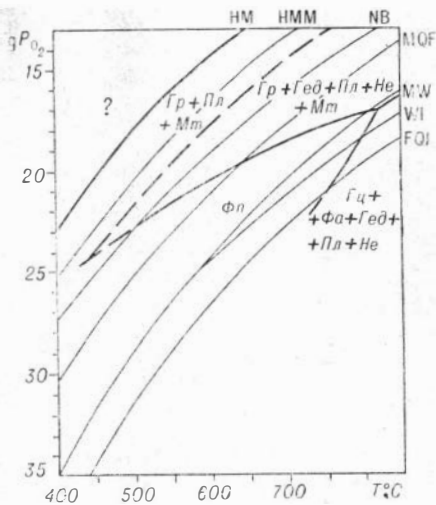


Рис. 21. $T - \lg P_{O_2}$ -диаграмма для состава ферропаргасита при $P_{H_2O} = 1000$ атм, по данным М. Джилберта (Gilbert, 1966).

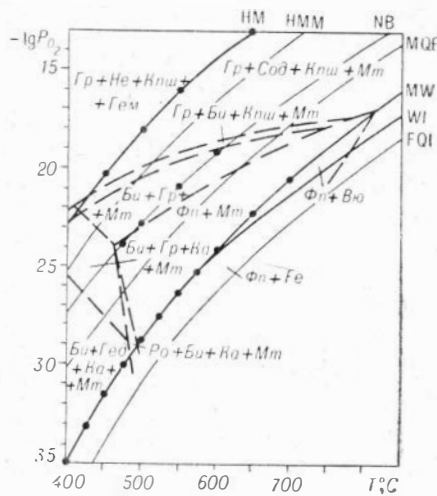


Рис. 22. $T - \lg P_{O_2}$ -диаграмма для состава ферропаргасита с избытком магнетита в растворах $2m$ NaCl+ $2m$ KCl при $P_{H_2O} = 1000$ атм.

счет геденбергита. Поэтому появляется поле гранат+биотит+кальцит+магнетит. Состав граната здесь изменяется с повышением парциального давления кислорода от чистого андрадата на границе с полем биотит+геденбергит+кальцит+магнетит до гранатов, соответствующих границе с полем биотит+гранат+магнетит.

Таким образом, в исследуемой системе поле устойчивости ферропаргасита в основном тяготеет к области восстановительных условий. Для реакций разложения ферропаргасита характерны существенно биотитовые ассоциации с гранатами или геденбергитом.

Таблица 20

Фазовые соотношения для состава кремнезем+избыток магнетита в растворах $2m \text{ NaCl} + 2m \text{ KCl}$ при $P_{\text{H}_2\text{O}} = 1000$ атм

№ опыта	T, °C	Продолж., сут.	Состав шихты, мол. %		Твердые фазы
			CaCO ₃	SiO ₂	
Буфер MW					
657	700	10	20	80	Гед+Фа+Мт
767	650	14	20	80	Гед+Фа+Мт
971	600	31	—	100	Фа+Мт
Буфер M1					
903	550	25	—	100	Фа+Мт
924	500	30	—	100	Фа+Мт
591	450	28	—	100	Фа+(Исх)+Мт
316	400	61	—	100	Фанн+Мт
Буфер NB					
1173	600	20	—	100	Кв+Мт
1159	550	25	—	100	Кв+Мт
1131	500	27	20	80	Гед+Кв+Мт
1098	450	28	20	80	Гед+Кв+Мт
Буфер NM					
1199	650	6	—	100	Эг+Мт+Гем
1160	550	25	—	100	Эг+Мт+Гем
1138	450	28	—	100	Эг+Мт+Гем
1105	450	28	—	100	Эг+Мт+Гем

6. КРЕМНЕЗЕМ С ИЗБЫТКОМ МАГНЕТИТА

Ориентируясь на данные В. Эрнста (Ernst, 1962) и Д. Уонса (Wones, 1963), при исследовании составов кремнезема с избытком магнетита в присутствии натрия и калия можно было ожидать широкого развития щелочных амфиболов рибекит-арфведсонитовой серии и эгирина или феррианнита и железистого санидина. Однако в растворах хлоридов натрия и калия получилась совершенно иная картина. В широкой области температур и парциальных давлений кислорода совместно с магнетитом образуются фаялит или кварц, а натрий и калий остаются в растворе. Силикатные фазы, содержащие металлы, имеют подчиненное значение.

В табл. 20 подобран ряд экспериментов, характеризующих фазовые соотношения для составов кремнезем+магнетит (избыток) в растворах $2m \text{ NaCl} + 2m \text{ KCl}$ в зависимости от температуры и парциального давления кислорода.

При режиме парциального давления кислорода, соответствующем магнетит-вюститовому (-железному) буферу, в интервале температур $400\text{--}700^\circ\text{C}$ образуется фаялит с магнетитом. При $T=400^\circ\text{C}$ вместо фаялита получен безглиноземистый биотит — феррианнит. Так как этот редкий в природе минерал не представлял для нас большого интереса, мы не уточняли верхнюю границу его устойчивости в данных условиях. Но следует отметить, что она более чем на 350°C ниже границы феррианнит \rightleftharpoons железистый санидин+магнетит, установленной Д. Уонсом (Wones, 1963) для валового состава феррианнита в воде.

При режиме парциального давления кислорода, соответствующем никель-бунзенитовому буферу, в исследованном интервале температур $450\text{--}600^\circ\text{C}$ из составов кремнезем+магнетит образуется кварц с магнетитом, из составов ферроактинолита — геденбергит + кварц+магнетит.

При режиме парциального давления кислорода, соответствующем гематит-магнетитовому буферу, и температурах $450\text{--}650^\circ\text{C}$ образуется эгирин+магнетит+

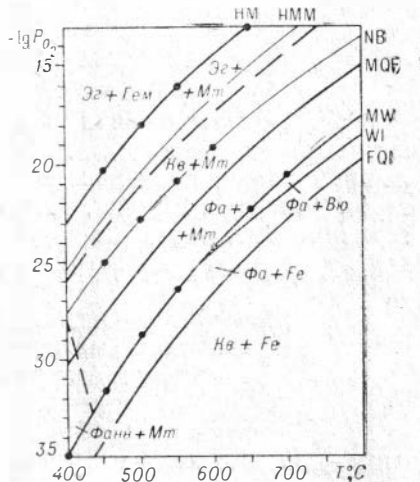


Рис. 23. $T - \lg P_{O_2}$ -диаграмма для состава кремнезем+избыток магнетита в растворах $2m \text{ NaCl} + 2m \text{ KCl}$ при $P_{H_2O} = 1000$ атм.

+гематит. По данным В. Эрнста (Ernst, 1962), из валового состава рибекита при $P_{\text{H}_2\text{O}} = 1000$ бар до температуры 496°C образуется амфибол, который при более высоких температурах разлагается с образованием ассоциации эгирин+кварц+магнетит+гематит. Очевидно, что кварц с магнетитом (гематитом) не дают дополнительного количества эгирина вследствие недостатка натрия в системе данного состава. В нашем случае имеется значительный избыток натрия, что, по-видимому, и приводит к расширению поля эгирина за счет области рибекита.

T — $\lg P_{\text{O}_2}$ -диаграмма для составов кремнезем+избыток магнетита (рис. 23) в исследованных условиях характеризуется относительной простотой фазовых соотношений. С повышением парциального давления кислорода поле фаялит+магнетит сменяется полем кварц+магнетит. Граница поля феррианнита на диаграмме отмечена условно. Далее следует поле эгирин+магнетит, нижняя граница которого должна проходить где-то между линиями, соответствующими никель-бунзенитовому и гематит-магнетитовому буферам. Выше границы магнетит-гематитового перехода расположено поле эгирин+гематит.

Таким образом, фазовые соотношения для составов кремнезем с избытком магнетита в растворах хлоридов натрия и калия определяются в основном окислительно-восстановительными условиями.

7. ГЛИНОЗЕМ С ИЗБЫТКОМ МАГНЕТИТА

Фазовые соотношения в системе Fe—Al — окислы в зависимости от температуры, давления воды и парциального давления кислорода детально исследованы А. Тарноком и Г. Эгстером (Turnock, Eugster, 1962). Ими были изучены магнетит-герцинитовые, герцинит-корундовые, гематит-корундовые и другие серии твердых растворов, образующихся в данной системе.

Нас интересует главным образом область составов со значительным избытком магнетита (более 60—70 мол. %), где возможно образование герцинит-магнетитовых ассоциаций с преобладанием последнего. Этой области уделено большое внимание и в работе А. Тарнока и Г. Эгстера. По их данным, основным определяющим фактором устойчивости магнетита с герцинитом или корундом является режим парциального давления кислорода. Соответствующие фазовые соотношения отражены на рис. 24.

Поле стабильности магнетита с герцинитом значительно уже поля магнетита и приурочено к области более восстано-

вительных условий. С понижением температуры верхняя граница герцинита приближается к линии железомагнетитового перехода. При температурах выше $858 \pm 8^\circ \text{C}$ образуется непрерывный ряд шпинелей герцинит-магнетитовой серии. Состав субсолидусной точки отвечает содержанию 55 мол. % герцинита и 45 мол. % магнетита. При более низких температурах твердые растворы распадаются на магнетит и герцинит, взаимная растворимость которых быстро падает с понижением температуры. Изменение состава твердых растворов магнетита и герцинита отчетливо фиксируется по размерам элементарной ячейки. Увеличение давления воды до 4 кбар и парциальное давление кислорода практически не оказывают влияния на состав сосуществующих фаз.

Поле стабильности магнетита с корундом расположено непосредственно над полем магнетит+герцинит и сверху ограничено линией магнетит-гематитового перехода. Даже при высоких температурах взаимная растворимость магнетита с корундом очень ограничена. Характер изменения предельного содержания глинозема в магнетите (в пересчете на герцинитовый компонент в мол. %) в зависимости от температуры и парциального давления кислорода показан с помощью изолиний на рис. 24. Давление $P_{\text{H}_2\text{O}}$ (до 4 кбар), как и в случае с герцинитом, практически не оказывает влияния на состав сосуществующих фаз.

В нашем исследовании герцинит с магнетитом был получен в интервале температур $400\text{--}650^\circ \text{C}$ при режиме парциального давления кислорода, соответствующем магнетит-железному (-вюститовому) буферу. При режиме P_{O_2} , соответствующем никель-бунзенитовому буферу, и температуре 500°C образуется магнетит с корундом. Эти данные и составы сосуществующих фаз (гл. III, п. 5) хорошо согласуются с результатами исследований А. Тарнока и Г. Эгстера (Turnock, Eugster, 1962). Поэтому можно заключить, что растворы хлоридов натрия и калия не оказывают существенного влияния на фазовые соотношения в системе глинозем+избыток магнетита.

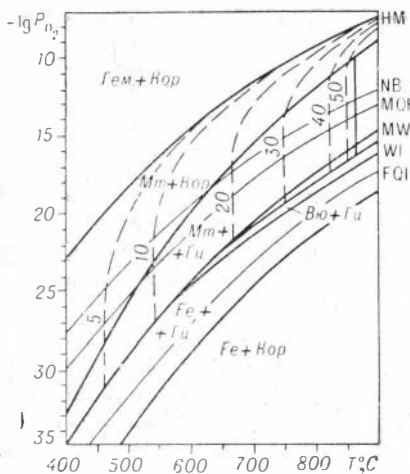


Рис. 24. $T - \lg P_{\text{O}_2}$ -диаграмма для состава глинозем+избыток магнетита, по данным А. Тарнока и Г. Эгстера (Turnock, Eugster, 1962).

СИСТЕМА $\text{CaCO}_3\text{—Al}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2\text{—Fe}_3\text{O}_4$ В РАСТВОРАХ ХЛОРИДОВ НАТРИЯ И КАЛИЯ

В этой главе изложены и обобщены основные материалы и результаты исследования системы $\text{CaCO}_3\text{—Al}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2\text{—Fe}_3\text{O}_4$ (избыток) в растворах $2m \text{NaCl} + 2m \text{KCl}$ в зависимости от температуры и парциального давления кислорода. Исследования проведены главным образом при давлении воды 1000 атм. Но с определенными поправками, основанными на данных по стабильности основных минералов, они вполне могут характеризовать фазовые соотношения в системе в широком интервале давлений: 300—1500 атм. Зависимость от окислительно-восстановительных условий изучена при трех основных режимах парциального давления кислорода, охватывающих область устойчивости магнетита.

Детальность исследований неодинакова для разных условий и областей составов системы. Это связано главным образом с различной степенью сложности фазовых соотношений в отдельных частях системы и важностью их в геологическом аспекте. Основное внимание было уделено области с содержанием кремнезема более 50 мол. %, к которой приурочены основные минеральные ассоциации, характерные для железорудных месторождений метасоматического типа. На детальности, естественно, отразилась и степень сложности технического выполнения исследований в тех или иных условиях.

В заключительных разделах главы обсуждаются характерные особенности исследованной системы, проводится сопоставление с данными других исследований, показательные в отношении влияния отдельных факторов на фазовые соотношения в системе.

1. ФАЗОВЫЕ СООТНОШЕНИЯ В СИСТЕМЕ ПРИ РЕЖИМЕ P_{O_2} , СООТВЕТСТВУЮЩЕМ МАГНЕТИТ-ЖЕЛЕЗНОМУ (-ВЮСТИТОВОМУ) БУФЕРУ

При режиме парциального давления кислорода, соответствующем магнетит-железному (-вюститовому) буферу, исследуемая система характеризуется наиболее сложными фазовыми

Фазовые соотношения в исследуемой системе при режиме P_{O_2} , соответствующем магнетит-железному буферу ($T=400^\circ\text{C}$, $P_{H_2O}=1000$ атм)

№ опыта	Про- долж., сут.	Состав шихты, мол. %			Твердые фазы
		CaCO_3	$1/2\text{Al}_2\text{O}_3$	SiO_2	
316	61	—	—	100,0	Фанн+Мт
321	61	—	12,5	87,5	Фанн+Анн+Мт
325	61	—	25,0	75,0	Анн+Мт
613*	30	—	25,0	75,0	Анн+Мт
329	61	—	31,3	68,7	Би ₃₅ + Мт
332	61	—	37,5	62,5	Би ₆₅ +Мт
337	61	—	43,5	56,5	Сдф+Мт
341	61	—	50,0	50,0	Сдф+Гц+Мт
344	61	7,5	65,0	27,5	Сдф+Гц+Мт
317	61	10,0	—	90,0	Фанн+Факт+Мт
322	61	10,0	11,5	78,5	Анн+Факт+Мт
326	61	10,0	22,5	67,5	Би ₃₅ +Гед+Мт
330	61	10,0	28,1	61,9	Би ₆₅ +Гед+Ка?+Мт
333	61	10,0	33,7	56,3	Би ₆₅ +Ка+Мт
338	61	10,0	39,1	50,9	Сдф+Ка+Мт
605*	30	15,0	—	85,0	Факт+Фанн+Мт
318	61	20,0	—	80,0	Факт+Мт
603*	30	20,0	2,0	78,0	Факт+Гед+Анн+М.
602*	30	20,0	4,0	76,0	Факт+Гед+Анн+Мт
601*	30	20,0	6,0	74,0	Факт+Гед+Анн+Мт
600*	30	20,0	8,0	72,0	Гед+Анн+Факт+Мт
323	61	20,0	10,0	70,0	Гед+Анн+Мт
599*	30	20,0	14,0	66,0	Гед+Би ₅₀ +Мт
598*	30	20,0	18,0	62,0	Гед+Би ₆₅ +Ка?+Мт
610*	30	20,0	20,0	60,0	Гед+Би ₆₅ +Ка+Мт
327	61	20,0	20,0	60,0	Гед+Би ₆₅ +Ка+Мт
331	61	18,0	27,3	54,7	Би ₆₅ +Гед+Ка+Мт
334	61	20,0	30,0	50,0	Би ₆₅ +Ка+Мт
339	61	20,0	35,8	44,2	Сдф+Ка+Мт
342	61	20,0	40,0	40,0	Сдф+Ка+Гц?+Мт
606*	30	30,0	—	70,0	Гед+Факт+Мт
335	61	30,0	26,3	43,7	Би ₆₅ +Ка+Мт

№ опыта	Про- долж., сут.	Состав шихты, мол. %			Твердые фазы
		CaCO ₃	1/2Al ₂ O ₃	SiO ₂	
340	61	30,0	31,4	38,6	Сдф+Ка+Мт
343	61	30,0	35,0	35,0	Сдф+Ка+Гц?+Мт
319	61	33,0	—	67,0	Гед+Мт
324	61	35,0	8,1	56,9	Гед+Би ₆₅ +Ка+Мт
328	61	35,0	16,3	48,7	Би ₆₅ +Ка+Гед+Мт
607*	30	40,0	—	60,0	Гед+Ка+Мт
336	61	38,5	23,0	38,5	Би ₆₅ +Ка+Мт
320	61	50,0	—	50,0	Гед+Ка+Мт

* Железо вводилось в исходную шихту в виде магнетита.

соотношениями в связи с широким развитием кальциевых амфиболов. Для выяснения этих соотношений детально изучены два изотермических сечения: $T=400^\circ$ и $T=600^\circ$ С и сечение кальциевых амфиболов.

Изотерма $T=400^\circ$ С. Условия и результаты экспериментов приведены в табл. 21. Исследования при столь низких температурах требуют значительной продолжительности опытов. При выдержках в один месяц сохраняется большая часть исходного материала (до 50—80%). И только при двухмесячной выдержке шихта реагирует практически полностью. В

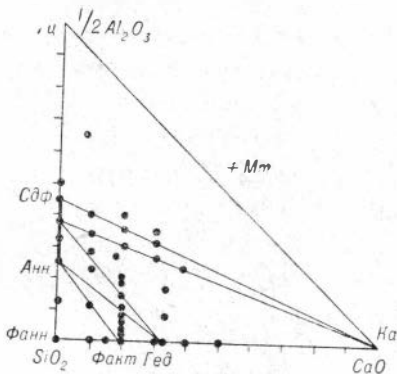


Рис. 25. Фазовые соотношения в исследуемой системе при $T=400^\circ$ С, $P_{H_2O}=1000$ атм и режиме P_{O_2} , соответствующем магнетит-железному буферу.

большинстве опытов источником железа служил гематит. Для контроля был проведен ряд дублирующих опытов с магнетитом в исходной шихте. Результаты не имеют принципиальных отличий. При низких температурах скорость восстановления гематита до магнетита, очевидно, намного больше скоростей силикатных реакций, вследствие чего образование основной массы силикатных фаз происходит уже в отсутствие гематита. Поэтому период нестабильного режима P_{O_2} , практически не сказывается на результатах экспериментов.

Фазовые соотношения в системе при данной температуре представлены на рис. 25. Устойчивыми твердыми фазами являются: кальцит, геденбергит, ферроактинолит, феррианнит, биотиты аннит-сидерофиллитовой серии, герцинит и магнетит. Они образуют следующие ассоциации:

1. Феррианнит+аннит+ферроактинолит+магнетит. Характерной особенностью этой ассоциации является сосуществование двух железистых биотитов. Судя по оптическим свойствам (аннит: $N_g = 1,694 \pm 0,003$; феррианнит: $N_g = 1,738 \pm 0,005$) и количественному соотношению фаз в опыте 321, взаимная растворимость этих биотитов весьма ограничена. Ферроактинолит не испытывает значительных отклонений состава в сторону обеднения кальцием, характерного для рихтеритовых амфиболов, так как в опыте 605 наряду с амфиболом имеются заметные количества феррианнита.

2. Аннит+ферроактинолит+геденбергит+магнетит. Возможное содержание алюминия в ферроактинолите незначительно, так как даже при 2 мол. % глинозема в системе появляются биотит и геденбергит (опыт 603). Оптические свойства пироксена отвечают чистому геденбергиту. На отсутствие заметных отклонений состава пироксена в сторону обогащения кремнеземом (вследствие вхождения эгиринового или ферросиллитового компонентов) указывает также появление ферроактинолита в опыте 606.

3. Биотит₀₋₆₅+геденбергит+магнетит. Состав биотита, сосуществующего только с геденбергитом и магнетитом, может изменяться от чистого аннита до биотита, содержащего около 65% сидерофиллитового компонента.

4. Геденбергит+биотит+кальцит+магнетит. Возможное содержание глинозема в пироксене должно быть несущественным, так как в опыте 324 (8 мол. % Al_2O_3) совместно с геденбергитом образуется значительное количество биотита и кальцита. По оптическим константам пироксен и в этой ассоциации отвечает чистому геденбергиту. Биотит постоянного состава, содержит около 65% сидерофиллита.

5. Биотит₆₅₋₁₀₀+кальцит+магнетит. Состав биотита, сосуществующего только с кальцитом и магнетитом, с увеличением количества глинозема в системе изменяется от биотита, содержащего около 65% сидерофиллитовой составляющей, до чистого сидерофиллита.

6. Сидерофиллит+кальцит+герцинит+магнетит. По оптическим свойствам биотитов, ассоциирующих с герцинитом и кальцитом, можно заключить, что биотиты, более глиноземистые, чем сидерофиллит, в системе отсутствуют.

Характерной особенностью фазовых соотношений в исследуемой системе в данных условиях является широкое развитие биотитовых ассоциаций. При этом глиноземистость биоти-

Фазовые соотношения в исследуемой системе при режиме P_{O_2} , соответствующем магнетит-вюститовому буферу ($T=600^\circ\text{C}$, $P_{H_2O}=1000\text{ атм}$)

№ опыта	Состав шихты, мол. %			Твердые фазы
	CaCO ₃	1/2Al ₂ O ₃	SiO ₂	
976	—	—	100,0	Фа+Мт
694	—	5,0	95,0	Фа+Анн+Мт
699	—	20,0	80,0	Анн+Фа+Мт
978	—	25,0	75,0	Анн+Мт
979	—	30,0	70,0	Би ₂₅ +Мт
980	—	35,0	65,0	Би ₅₀ +Мт
981	—	40,0	60,0	Би ₇₅ +Мт
982	—	45,0	55,0	Сдф+Мт
804	—	50,0	50,0	Сдф+Гц [?] +Мт
878	—	60,0	40,0	Сдф+Гц+Мт
879	—	80,0	20,0	Гц+Сдф+Мт
880	—	100,0	—	Гц+Мт
684	5,0	—	95,0	Фа+Гед+Мт
988	10,0	10,0	80,0	Фа+Анн+Гед+Мт
695	10,0	17,5	72,5	Анн+Гед+Мт
868	10,0	22,5	67,5	Би ₂₅ +Ро ¹⁵ +Мт
869	10,0	27,5	62,5	Би ₅₅ +Ро ¹⁸ +Мт
870	10,0	32,5	57,5	Би ₈₀ +Ро ²⁴ +Мт
711	10,0	37,5	52,5	Сдф+Фп+Грос+Мт
716	10,0	42,5	47,5	Сдф+Грос+Гц [?] +Мт
805	10,0	50,0	40,0	Сдф+Грос+Гц+Мт
983	10,0	60,0	30,0	Сдф+Гц+Грос+Мт
669	20,0	—	80,0	Гед+Фа+Мт
670	20,0	2,0	78,0	Гед+Фа+Анн+Мт
671	20,0	4,0	76,0	Гед+Фа+Анн+Мт
672	20,0	6,0	74,0	Гед+Анн+Фа+Мт
673	20,0	8,0	72,0	Гед+Анн+Фа+Мт
674	20,0	10,0	70,0	Гед+Анн+(Фа)+Мт
675	20,0	12,0	68,0	Ро ¹² + (Гед) +Мт
676	20,0	14,0	66,0	Ро ¹⁴ +Мт
677	20,0	16,0	64,0	Ро ¹⁶ +Мт
678	20,0	18,0	62,0	Ро ¹⁸ +Мт
679	20,0	20,0	60,0	Фг+Мт

№ опыта	Состав шихты, мол. %			Твердые фазы
	CaCO ₃	1/2Al ₂ O ₃	SiO ₂	
680	19,5	22,0	58,5	Рo ²² +Мт
681	19,0	24,0	57,0	Рo ²⁴ +Мт
682	18,0	27,3	54,7	Фп+Мт
975	17,5	30,0	52,5	Фп+Сдф+Грос+Мт
709	20,0	30,0	50,0	Фп+Грос+Сдф+Мт
713	20,0	35,0	45,0	Грос+Сдф+Гц?+Мт
715	20,0	40,0	40,0	Грос+Сдф+Гц+Мт
961	30,0	—	70,0	Гед+Фа+Мт
972	27,5	27,5	45,0	Грос+Фп+Сдф+Мт
963	33,0	—	67,0	Гед+Мт
964	33,0	2,5	64,5	Гед+Гр ₄₀ +Рo ² +Мт
965	33,0	5,0	62,0	Гед+Гр ₄₀ +Рo ¹⁵ +Мт
967	33,0	10,0	57,0	Гр ₄₀ +Рo ¹⁵ +Гед+Мт
969	33,0	15,0	52,0	Гр ₅₀ +Рo ¹⁸ +Мт
970	33,0	20,0	47,0	Гр ₇₅ +Рo ²² +Мт
876	33,0	25,0	42,0	Грос+Фп+Мт
962	36,0	—	64,0	Гед+Андр+Мт
973	42,5	2,5	55,0	Гр ₁₅ +Гед+Мт
974	42,5	5,0	52,5	Гр ₃₀ +Гед+Мт
704	42,5	7,5	50,0	Гр ₄₀ +Гед+Мт
944	50,0	—	50,0	Андр+Мт
806	47,5	5,0	47,5	Гр ₂₀ +Мт
807	45,0	10,0	45,0	Гр ₄₀ +Мт
945	43,5	12,5	44,0	Гр ₅₀ +Мт
808	42,5	15,0	42,5	Гр ₆₀ +Мт
809	40,0	20,0	40,0	Гр ₈₀ +Мт
946	37,5	25,0	37,5	Грос+Мт
810	55,0	—	45,0	Гр ₄₀ +Ка+Мт
811	55,0	12,5	32,5	Андр+Ка+Мт
304	70,0	5,0	25,0	Грос+Ка+Гц+Мт
301	100,0	—	—	Ка+Мт
812	50,0	25,0	25,0	Грос+Ка+Гц+Мт
882	45,0	40,0	15,0	Гц+Грос+Ка+Мт
881	30,0	60,0	10,0	Ка+Гц+Мт
312	50,0	50,0	—	

тов возрастает с увеличением содержания кальция в ассоциирующих с ними кальциевых минералах. Так, с ферроактинолитом сосуществует только аннит, с геденберgitом — биотиты, содержащие до 65% сидерофиллитового компонента, с кальцитом ассоциируют наиболее глиноземистые биотиты, вплоть до чистого сидерофиллита.

Изотерма $T=600^{\circ}\text{C}$. Данное изотермическое сечение намного сложнее предыдущего. Здесь появляются две большие группы минералов переменного состава: кальциевые амфиболы и гранаты. Это вызвало необходимость более тщательного исследования и большего количества экспериментов. Продолжительность опытов, необходимая для завершения реакций в исходной шихте (0,3—0,5 г), в данных условиях не превышает 15—18 суток. Однако большая часть опытов выдерживалась в течение месяца, чтобы получить лучшую раскристаллизацию фаз и более убедительные результаты.

Условия и результаты экспериментов приведены в табл. 22. В качестве источника железа использовался магнетит. Фазовые соотношения в системе при данной температуре представлены на рис. 26. Устойчивыми твердыми фазами являются: кальцит, гранаты андрадит-гроссуляровой серии, геденберgit, роговые обманки, фаялит, биотиты аннит-сидерофиллитовой серии, герцинит и магнетит. В системе образуются следующие ассоциации:

1. Фаялит+аннит+геденберgit+магнетит. На отсутствие сколько-нибудь значительных отклонений состава пироксена в сторону обогащения кремнеземом вследствие примесей ферросиллитового или эгиринового компонентов указывает появление фаялита в опыте 961. Оптические свойства пироксена отвечают чистому геденбергиту. Составы фаялита и аннита, судя по их оптическим свойствам и количественному соотношению силикатных фаз в опытах 684, 694, 699, также не испытывают заметных отклонений.

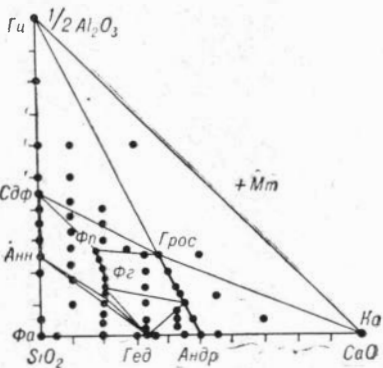


Рис. 26. Фазовые соотношения в исследуемой системе при $T=600^{\circ}\text{C}$, $P_{\text{H}_2\text{O}}=1000$ атм и режиме P_{O_2} , соответствующем магнетит-вюститовому буферу.

2. Аннит+геденберgit+роговая обманка¹²+магнетит. Состав роговой обманки постоянный, по содержанию глинозема (около 12 мол. %) близок к составу ферроэденита.

3. Биотит₀₋₁₀₀+роговая обманка¹²⁻²⁷+магнетит. Для ассоциации характерно сопряженное изменение составов биотита и

роговой обманки. При этом составы биотитов изменяются в пределах всего аннит-сидерофиллитового ряда, а роговых обманок — от роговой обманки, содержащей около 12 мол. % глинозема, до ферропаргасита. Основные конноды связывают следующие пары: сидерофиллит — ферропаргасит, биотит₆₀ — феррогастингсит, аннит — роговая обманка¹².

4. Роговая обманка¹⁵⁻²⁷ + гранат₄₀₋₁₀₀ + магнетит. Здесь происходит сопряженное изменение составов роговой обманки и гранатов. Составы роговых обманок колеблются в пределах от роговой обманки с содержанием глинозема около 15 мол. % до ферропаргасита, а составы гранатов — от граната, содержащего около 40% гроссулярового компонента, до чистого гроссуляра. Основными коннодами являются: ферропаргасит — гроссуляр, феррогастингсит — гранат₆₅, роговая обманка¹⁵ — гранат₄₀. Оптические свойства гранатов, ассоциирующих с роговыми обманками, и количественные соотношения этих фаз в опытах 878, 969, 970 показывают, что возможное содержание альмандинового компонента в гранатах в данных условиях не превышает 5 мол. %.

5. Сидерофиллит + ферропаргасит + гроссуляр + магнетит. Ассоциация представлена крайними глиноземистыми членами биотитов, роговых обманок и гранатов. Образование значительного количества сидерофиллита и гроссуляра в опытах 975 и 709 свидетельствует о том, что ферропаргасит — это практически предельно глиноземистая роговая обманка.

6. Роговая обманка¹⁵ + геденбергит + гранат₄₀ + магнетит. Роговая обманка постоянного состава, содержит около 15 мол. % глинозема. Возможное содержание алюминия в пироксене весьма ограничено, так как уже при 2,5—5,0 мол. % глинозема в системе (опыты 964, 965) присутствуют заметные количества граната и роговой обманки. Оптические константы пироксена отвечают чистому геденбергиту. Состав граната постоянный, около 40% гроссуляра.

7. Геденбергит + роговая обманка¹²⁻¹⁵ + магнетит. Роговая обманка переменного состава, с содержанием от 12 до 15 мол. % глинозема.

8. Геденбергит + гранат₀₋₄₀ + магнетит. Для ассоциации характерны существенно андрадитовые гранаты. В зависимости от содержания глинозема состав их колеблется от чистого андрадита до граната, содержащего 40% гроссуляра.

9. Гранат₀₋₁₀₀ + кальцит + магнетит. С кальцитом могут сосуществовать гранаты всей гроссуляр-андрадитовой серии. Состав гранатов при этом всецело определяется соотношением глинозема и кремнезема в системе.

10. Кальцит + гроссуляр + герцинит + магнетит. Ассоциация характеризует широкую область составов системы, наиболее богатых глиноземом и кальцием.

11. Гроссуляр + герцинит + сидерофиллит + магнетит. Образуются в наиболее глиноземистой части системы, ненасыщенной кальцием. Оптические свойства биотитов и количественное соотношение фаз в опытах 804 и 878 показывают, что в данных условиях сидерофиллит является биотитом, предельно насыщенным глиноземом.

В заключение отметим ряд общих особенностей фазовых соотношений в исследуемой системе в данных условиях. С избытком кремнезема (в виде фаялита) могут сосуществовать только аннит и геденбергит. Железистые роговые обманки относятся к числу фаз, ненасыщенных кремнеземом. Основными парагенезисами роговых обманок являются их ассоциации с глиноземистыми гранатами и биотитами. Только наименее глиноземистые роговые обманки входят в ассоциации с геденбергитом. Для гранат-геденбергитовых ассоциаций характерны существенно андрадитовые гранаты. Наименее насыщенной кремнеземом фазой в системе является гроссуляр. Парагенезисы кальцита ограничены ассоциациями с гранатами и герцинитом.

Сечение кальциевых амфиболов. При исследовании фазовых соотношений в сечении, соответствующем кальциевым амфиболам, предстояло выяснить ряд таких важных вопросов, как пределы и непрерывность изменения состава железистых роговых обманок, их основные свойства и температурные границы устойчивости. Следовало также решить вопрос о взаимоотношениях между ферроактинолитом и роговыми обманками, поля устойчивости которых в значительной мере перекрываются.

Исследование проведено при температурах 400—700°C и давлении воды 1000 атм. Основные интервалы исследования: по составу — 2 мол. % глинозема, по температуре — 25—50°C. Условия и результаты экспериментов приведены в табл. 23 и на рис. 27.

При температурах 500—575°C железистые роговые обманки образуют непрерывный ряд от феррозеденита до ферропаргасита включительно. Основные оптические свойства их также изменяются непрерывно, достигая

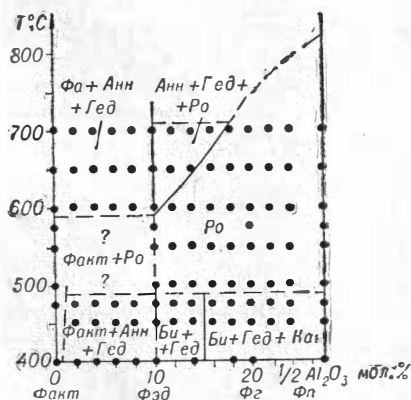


Рис. 27. Фазовые соотношения в сечении кальциевых амфиболов при $P_{H_2O}=1000$ атм и режиме P_{O_2} , соответствующем магнетит-железному (-вюститовому) буферу.

Фазовые соотношения в сечении кальциевых амфиболов при режиме P_{O_2} , соответствующем магнетит-железному (-вюститовому) буферу ($P_{H_2O} = 1000$ атм)

№ опыта	T, °C	Продолж., сут.	$1/2Al_2O_3$, мол. %	Твердые фазы
657	700	10	—	Гед+Фа+Мт
658	700	10	2,0	Гед+Фа+Анн+Мт
659	700	10	4,0	Гед+Фа+Анн+Мт
660	700	10	6,0	Гед+Анн+Фа+Мт
999	700	7	8,0	Гед+Анн+Фа+Мт
1000	700	7	10,0	Гед+Анн+Мт
1001	700	7	12,0	Гед+Анн+Ро ¹⁸ +Мт
1002	700	7	14,0	Гед+Ро ¹⁸ +Анн+Мт
1003	700	7	16,0	Ро ¹⁸ +Гед+Анн+Мт
1004	700	7	18,0	Ро ¹⁸ +(Анн)+Мт
1005	700	7	20,0	Фг+Мт
1006	700	7	22,0	Ро ²² +(Гед)+Мт
1007	700	7	24,0	Ро ²⁴ +Мт
1008	700	7	27,3	Фп+Мт
767	650	14	—	Гед+Фа+Мт
768	650	14	2,0	Гед+Фа+Анн+Мт
769	650	14	4,0	Гед+Фа+Анн+Мт
989	650	10	6,0	Гед+Анн+Фа+Мт
771	650	14	8,0	Гед+Анн+Фа+Мт
990	650	10	10,0	Гед+Анн+(Фа)+Мт
991	650	10	12,0	Гед+Анн+Ро ¹⁵ +Мт
992	650	10	14,0	Ро ¹⁵ +Гед+Анн+Мт
993	650	10	16,0	Ро ¹⁶ +(Гед+Анн)+Мт
994	650	10	18,0	Ро ¹⁸ +Мт
995	650	10	20,0	Фг+Мт
996	650	10	22,0	Ро ²² +Мт
997	650	10	24,0	Ро ²⁴ +Мт
998	650	10	27,3	Фп+Мт
669	600	31	—	Гед+Фа+Мт
670	600	31	2,0	Гед+Фа+Анн+Мт
671	600	31	4,0	Гед+Фа+Анн+Мт
672	600	31	6,0	Гед+Анн+Фа+Мт
673	600	31	8,0	Гед+Анн+Фа+Мт

№ опыта	T, °C	Продолж., сут.	1/2Al ₂ O ₃ , мол. %	Твердые фазы
674	600	31	10,0	Гед+Анн+(Фа)+Мт
675	600	31	12,0	Ро ¹² + (Гед)+Мт
676	600	31	14,0	Ро ¹⁴ +Мт
677	600	31	16,0	Ро ¹⁶ +Мт
678	600	31	18,0	Ро ¹⁸ +Мт
679	600	31	20,0	Фг+Мт
680	600	31	22,0	Ро ²² +Мт
681	600	31	24,0	Ро ²⁴ +Мт
682	600	31	27,3	Фп+Мт
947	575	22	—	Факт+Мт
952	575	22	10,0	Ро ¹⁰ +Мт
957	575	22	20,0	Фг+Мт
960	575	22	27,3	Фп+Мт
886	550	25	—	Факт+Мт
891	550	25	10,0	Ро ¹⁰ +Мт
892	550	25	12,0	Ро ¹² +Мт
893	550	25	14,0	Ро ¹⁴ +Мт
894	550	25	16,0	Ро ¹⁶ +Мт
895	550	25	18,0	Ро ¹⁸ +Мт
896	550	25	20,0	Фг+Мт
897	550	25	22,0	Ро ²² +Мт
898	550	25	24,0	Ро ²⁴ +Мт
899	550	25	27,3	Фп+Мт
906	500	30	—	Факт+Мт
911	500	30	10,0	Ро ¹⁰ +Мт
912	500	30	12,0	Ро ¹² +Мт
913	500	30	14,0	Ро ¹⁴ +Мт
914	500	30	16,0	Ро ¹⁶ +Мт
915	500	30	18,0	Ро ¹⁸ +Мт
916	500	30	20,0	Фг+Мт
917	500	30	22,0	Ро ²² +Мт
918	500	30	24,0	Ро ²⁴ +Мт
919	500	30	27,3	Фп+Мт
926	475	31	27,3	Факт+Мт
927	475	31	2,0	Факт+Гед+Анн?+Мт
928	475	31	4,0	Факт+Гед+Анн+Мт

№ опыта	T, °C	Продолж., сут.	$t/2Al_2O_3$, мол. %	Твердые фазы
929	475	31	6,0	Гед+Анн+Факт+Мт
930	475	31	8,0	Гед+Анн+Факт?+Мт
931	475	31	10,0	Гед+Анн+Мт
932	475	31	12,0	Гед+Би+Мт
933	475	31	14,0	Гед+Би+Мт
934	475	31	16,0	Гед+Би+Ка?+Мт
935	475	31	18,0	Гед+Бт+Ка+Мт
936	475	31	20,0	Би+Гед+Ка+Мт
937	475	31	22,0	Би+Гед+Ка+Мт
938	475	31	24,0	Би+Гед+Ка+Мт
939	475	31	27,3	Би+Гед+Ка+Мт
750	450	42	—	Факт+Мт
751	450	42	2,0	Факт+Гед+Анн+Мт
752	450	42	4,0	Факт+Гед+Анн+Мт
753	450	42	6,0	Факт+Гед+Анн+Мт
754	450	42	8,0	Гед+Анн+Факт+Мт
755	450	42	10,0	Гед+Анн+Мт
756	450	42	12,0	Гед+Би+Мт
757	450	42	14,0	Гед+Би+Мт
758	450	42	16,0	Гед+Би+Ка?+Мт
759	450	42	18,0	Гед+Би+Ка+Мт
760	450	42	20,0	Би+Гед+Ка+Мт
761	450	42	22,0	Би+Гед+Ка+Мт
762	450	42	24,0	Би+Гед+Ка+Мт
763	450	42	27,3	Би+Гед+Ка+Мт
318	400	61	—	Факт+Мт
603	400	30	2,0	Факт+Гед+Анн+Мт
602	400	30	4,0	Факт+Гед+Анн+Мт
601	400	30	6,0	Гед+Анн+Факт+Мт
600	400	30	8,0	Гед+Анн+Факт+Мт
323	400	61	10,0	Гед+Анн+Мт
599	400	30	14,0	Гед+Би+Мт
598	400	30	18,0	Гед+Би+Ка?+Мт
327	400	61	20,0	Би+Гед+Ка+Мт
331	400	61	27,3	Би+Гед+Ка+Мт

максимума при составах, соответствующих феррогастингситу (гл. III, п. 2).

Верхняя температурная граница устойчивости роговых обманок непрерывно повышается по мере увеличения содержания глинозема. Ферроэденит устойчив до температуры $585 \pm \pm 10^\circ \text{C}$, феррогастингсит — выше 700°C , а ферропаргасит — почти до 820°C (гл. IV, п. 5) (Gilbert, 1966). Нижняя температурная граница устойчивости роговых обманок расположена в неожиданно узком интервале температур: $475\text{—}500^\circ \text{C}$. Возможен некоторый наклон ее в пределах указанного интервала.

Выше области роговых обманок (см. рис. 27) находится поле ассоциации аннит+геденбергит+роговая обманка+магнетит. Состав роговой обманки здесь является функцией температуры. При этом глиноземистость ее возрастает с повышением температуры. В изотермических условиях соотношение фаз с ростом содержания глинозема в системе смещается в сторону увеличения количества роговой обманки постоянной глиноземистости.

Ниже поля железистых роговых обманок расположено два поля. Одно из них, где содержание глинозема в системе превышает 15 мол. %, представлено ассоциацией биотит₆₅+геденбергит+кальцит+магнетит. Биотит имеет постоянный состав, содержит около 65% сидерофиллита. С увеличением содержания глинозема от 15 до 27,3 мол. % относительное количество геденбергита уменьшается, а количество биотита и кальцита возрастает. Второе поле охватывает интервал содержаний глинозема от 10 до 15 мол. % и представлено ассоциацией биотит₆₅₋₁₀₀+геденбергит+магнетит. Состав биотита здесь изменяется от аннита до биотита, содержащего 65% сидерофиллитового компонента, а соотношение между силикатными фазами постоянно (3:2).

В области составов с содержанием глинозема менее 10 мол. % при температурах $400\text{—}475^\circ \text{C}$ образуются ферроактинолит+геденбергит+аннит+магнетит. Возможное содержание глинозема в ферроактинолите весьма ограничено (не более 1 мол. %), так как уже в ближайших исследованных точках (опыты 603, 751, 927) фиксируется появление других силикатных фаз. С повышением содержания глинозема в системе относительное количество ферроактинолита быстро убывает (от 100% до 0), а количество геденбергита и аннита растет.

Верхние температурные границы ферроактинолита и ферроэденита, по нашим данным, располагаются в интервале температур $575\text{—}600^\circ \text{C}$. Естественно, они не обязательно совпадают, как это показано на диаграмме (см. рис. 27), но, очевидно, близки между собой. К сожалению, мы не располагаем достаточно убедительными экспериментальными данными о взаимоотношениях ферроактинолита с железистыми роговыми обман-

ками в общем для них интервале температур 500—575° С. Но по некоторым косвенным признакам можно заключить, что взаимная растворимость их ограничена. В противном случае нижняя граница устойчивости амфиболов постепенно понижалась бы от ферроэденита к ферроактинолиту и в серии опытов при температурах 450—475° С (751, 753, 927—930) отсутствовали бы пироксен и биотит. При температурах 600° С и выше из составов с содержанием глинозема до 10 мол. % образуются геденбергит + фаялит + аннит + магнетит.

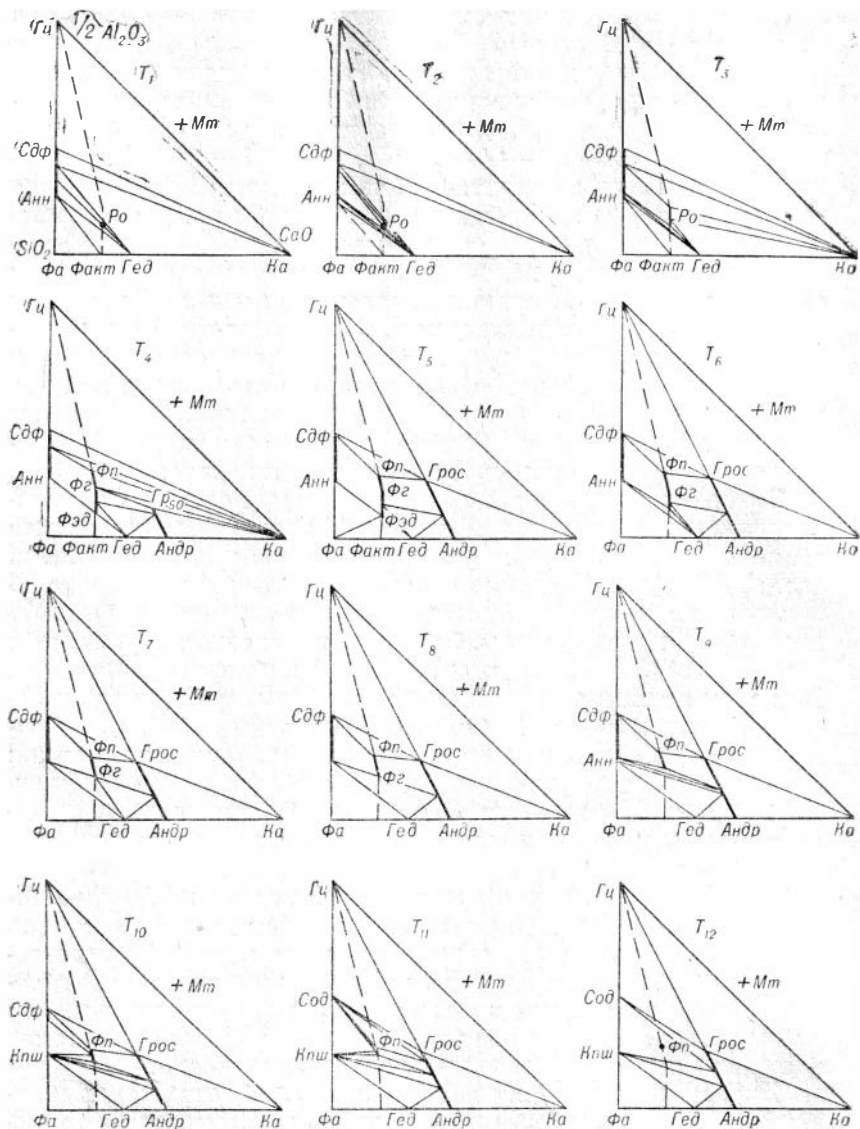
Таким образом, в данных условиях кальциевые амфиболы образуют широкую серию железистых роговых обманок от ферроэденита до ферропаргасита, устойчивых в области средних и высоких температур. В низкотемпературных условиях вместо роговых обманок образуются биотит-геденбергитовые ассоциации. С другой стороны, намечается разрыв в серии кальциевых амфиболов между роговыми обманками, близкими по составу к ферроэдениту, и ферроактинолитом.

Зависимость от температуры. Результаты исследования основных изотерм и сечения кальциевых амфиболов совместно с данными по устойчивости основных минералов (гл. IV) дают возможность составить общее представление об изменении фазовых соотношений в исследуемой системе в зависимости от температуры. Основные изменения приурочены к границам стабильности роговых обманок, гранатов и биотитов. При этом в связи с инверсией относительной устойчивости роговых обманок и биотитов при давлении воды 750—800 атм выделяются два основных типа изменения фазовых соотношений:

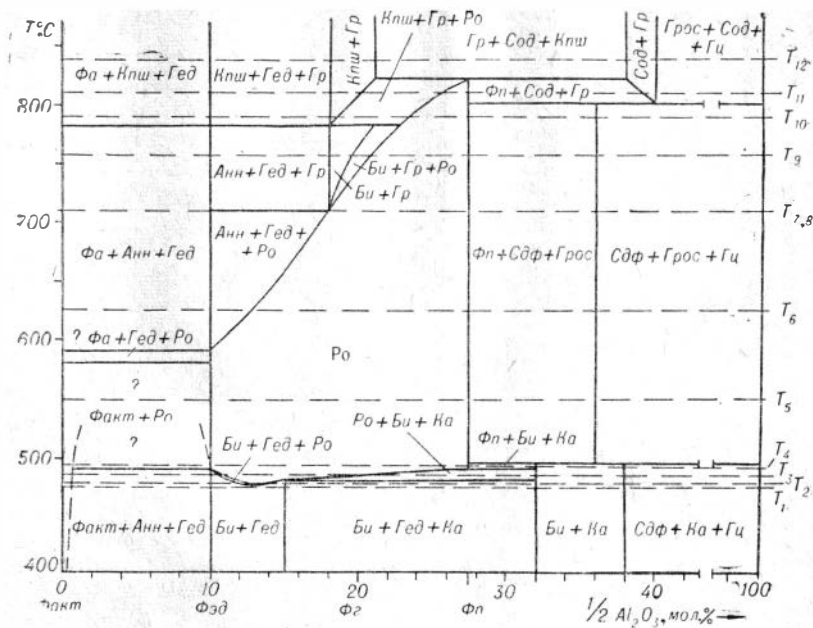
1) со сменой роговообманковых ассоциаций гранат-кальцишпат-содалитовыми — при P_{H_2O} более 800 атм, когда термическая устойчивость роговых обманок выше, чем биотитов;

2) со сменой роговообманковых ассоциаций биотит-гранатовыми — в области относительно низких давлений, когда биотиты обладают большей устойчивостью, чем роговые обманки. Диаграммы, соответствующие этим двум случаям, представлены на рис. 28 и 29. Вследствие недостатка экспериментальных данных диаграммы в значительной мере схематичны. Тем не менее они дают возможность показать общее положение тех элементов, которые установлены экспериментально.

Диаграмма при $P_{H_2O} = 1000$ атм (рис. 28) отражает характер изменения фазовых соотношений в зависимости от температуры, соответствующий первому типу. В низкотемпературных условиях (почти до 500° С) для системы свойственны биотитовые ассоциации с кальцитом, геденбергитом, ферроактинолитом, фаялитом (см. рис. 25). Из алюмосиликатов в данных условиях устойчивы только биотиты аннит-сидерофиллитовой серии. В интервале температур 475—500° С в системе появляются две дополнительные группы алюмосиликатных мине-



ралов: железистые роговые обманки и гранаты гроссуляр-андрадитовой серии. Положение нижней границы устойчивости роговых обманок внутри указанного интервала не определено. Наиболее вероятным представляется некоторый положительный наклон ее в сторону ферропаргасита. При этом разложе-

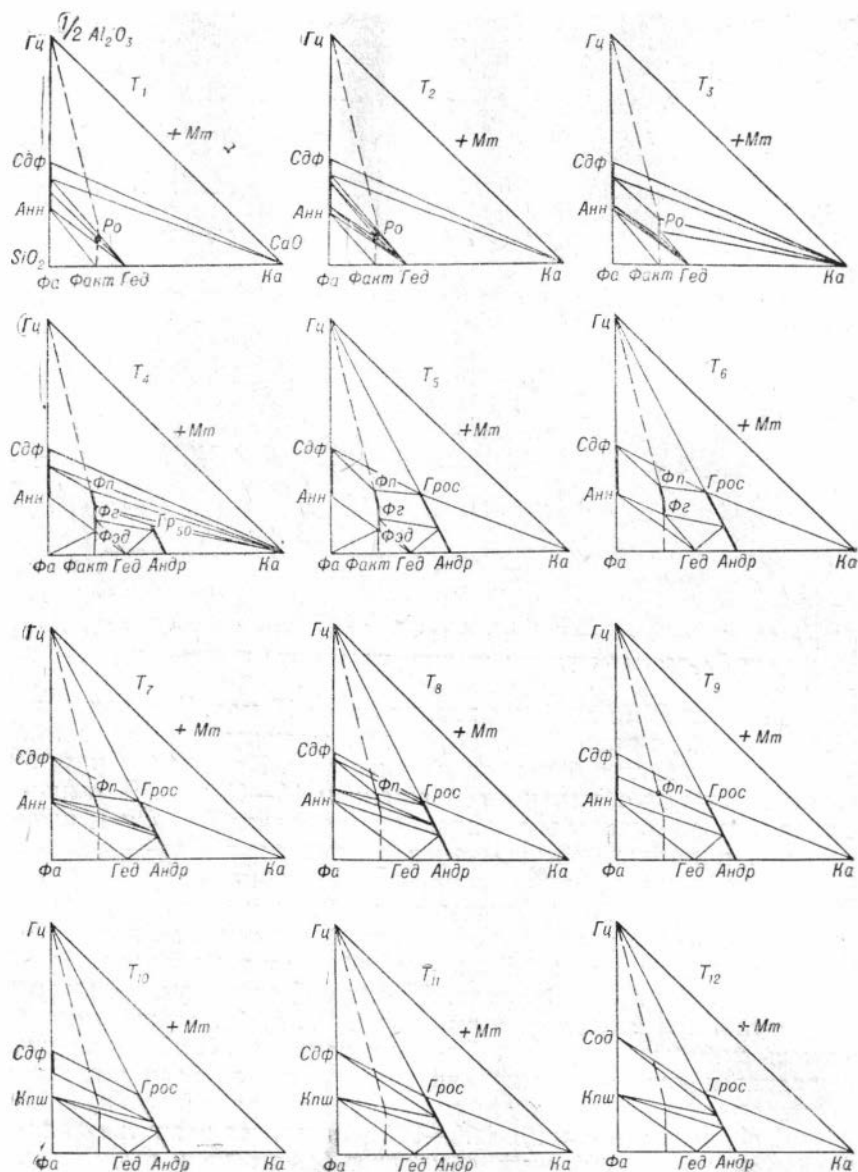


Р и с. 28. Фазовые соотношения в исследуемой системе при $P_{H_2O} = 1000$ атм и режиме P_{O_2} , соответствующем магнетит-железному (-вюститовому) буферу.

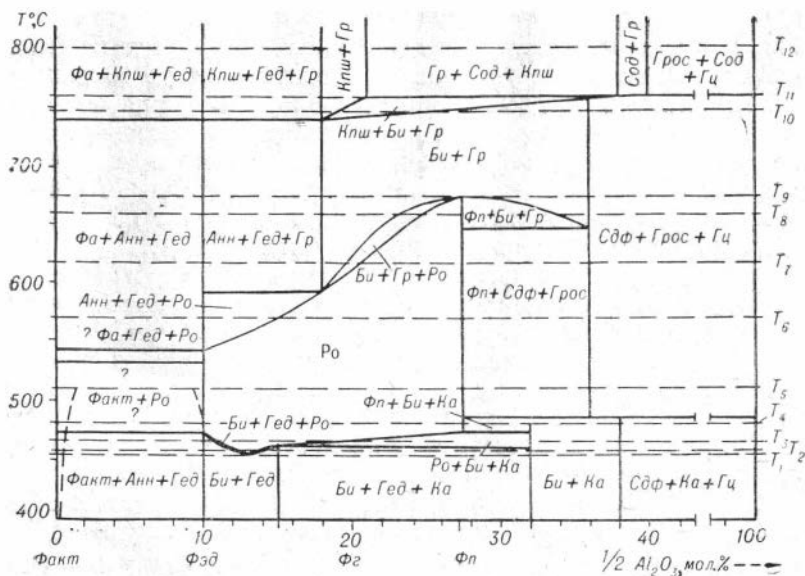
ние роговых обманок, содержащих более 15 мол. % глинозема, происходит, по-видимому, с образованием менее глиноземистой роговой обманки с биотитом и кальцитом. На границе разложения роговых обманок с содержанием 10—15 мол. % глинозема можно ожидать наличия экстремальной точки (минимума), в которой составы трех равновесных фаз — роговая обманка + биотит + геденбергит — ложатся на одну конноду (рис. 28, T_1). Такой вариант изображен на диаграмме (рис. 28, T_1 — T_4) и, на наш взгляд, наиболее естественно объясняет переход из области роговых обманок в биминеральную область биотит + геденбергит. Нижняя граница устойчивости гранатов, как отмечалось выше (гл. IV, п. 1), также может иметь небольшой наклон. Для экспериментальной проверки характера отмеченных границ необходима гораздо большая точность исследования, чем та, которой мы располагали.

В области температур 500—575° С широкое развитие получают ассоциации роговых обманок с биотитами и гранатами, гранатов — с кальцитом и геденбергитом (рис. 28, T_5). Ассоциации ферроактинолита с аннитом, по-видимому, сменяются ассоциациями с роговой обманкой, близкой к ферроэдентиту.

В интервале температур 575—600° С достигается предел устойчивости ферроактинолита и ферроэдентита. При этом, ес-



ли предполагать несколько более высокую устойчивость ферроэденита по сравнению с ферроактинолитом, их совместные ассоциации сменяются ассоциацией ферроэденита с фаялитом и геденбергом.



Р и с. 29. Фазовые соотношения в исследуемой системе при $P_{H_2O} = 400$ атм и режиме P_O , соответствующем магнетит-железному (-виюститовому) буферу.

С дальнейшим повышением температуры глиноземистость крайней устойчивой роговой обманки непрерывно увеличивается. Вместе с тем развивается треугольник геденбергит+аннит+роговая обманка, охватывающий область неустойчивых роговых обманок (рис. 28, T_6 — T_7). Постепенное сокращение ряда роговых обманок ведет к изменению сопряженных составов в ассоциациях их с биотитами и гранатами.

Наше исследование ограничено температурой 700°C , но, исходя из общих представлений и некоторых дополнительных данных, диаграмма (рис. 28) может быть достроена почти до 850°C . При температуре несколько выше 700°C , когда станет возможной коннода аннит—гранат₄₀, следует ожидать смены треугольников аннит+геденбергит+роговая обманка¹⁸ и геденбергит+роговая обманка¹⁸+гранат₄₀ одним треугольником аннит+геденбергит+гранат₄₀ (рис. 28, T_7 — T_8). Начиная с этого момента роговая обманка (с содержанием глинозема более 18 мол. %) будет разлагаться на биотит_{>0}+гранат_{>40}+роговая обманка (относительно более глиноземистая). При этом появляется и расширяется поле биминеральных ассоциаций биотит+гранат (рис. 28, T_9), а общая картина фазовых соотношений будет подобна случаю с наличием экстремума на верхней границе устойчивости роговых обманок (см. рис. 29). Но при достижении предела устойчивости аннита— 785°C (Eugster, Wones, 1962)— характер фазовых соотноше-

ний резко изменяется. Вместо аннита образуется калиевый полевой шпат, а ряд устойчивых биотитов быстро сокращается. Ассоциации роговых обманок с биотитами сменяются ассоциациями с калиевым полевым шпатом и высокоглиноземистыми биотитами (рис. 28, T_{10}), а затем и содалитом (рис. 28, T_{11}). Разложение максимально устойчивой роговой обманки (ферропаргасита), очевидно, происходит на гранат + калиевый полевой шпат + содалит (рис. 28, T_{12}).

Схематическая диаграмма при $P_{H_2O} = 400$ атм (рис. 29) отражает второй случай: когда устойчивость биотитов выше, чем роговых обманок. Характер фазовых соотношений в области относительно низких и высоких температур подобен описанным прежде (рис. 29, $T_1 - T_6, T_{12}$). Принципиальные отличия проявляются в области средних температур, где происходит смена роговых обманок и их ассоциаций с биотитами и гранатами на биотит-гранатовые ассоциации.

Непосредственное разложение целого ряда роговых обманок (18—27,3 мол. % глинозема) на биминеральную (не считая избыточного магнетита) ассоциацию биотит + гранат невозможно. Согласно правилу фаз, в системе с тремя виртуальными компонентами — CaO, Al_2O_3, SiO_2 (концентрация $NaCl$ и KCl постоянна, магнетит в избытке) — при постоянных P_{H_2O}, P_O, P_{CO_2} с областью роговых обманок должна граничить область трехминеральных ассоциаций. Непосредственный контакт с биминеральной областью возможен лишь при наличии экстремальной точки на верхней границе роговых обманок, в которой число степеней свободы сокращается в результате наложения дополнительной связи между виртуальными компонентами (Коржинский, 1958, 1960, 1963а; Маракушев, 1965). При этом составы равновесных фаз; роговой обманки и граната, должны попадать на одну конноду.

Исследование стабильности ферропаргасита (гл. IV, п. 5) показывает, что в области относительно низких давлений воды, в частности при 400 атм, он разлагается на гранат + биотит без образования роговых обманок отличной, более низкой, глиноземистости даже вблизи от границы устойчивости (20—30° С). Поэтому можно ожидать наличия максимума на верхней границе устойчивости роговых обманок при составах, близких к ферропаргаситу. Не исключено, что максимум приходится на сам ферропаргасит. Такой случай, по-видимому, можно рассматривать как предельно смещенный экстремум.

Роговые обманки (содержание глинозема более 18 мол. %), составы которых отличны от экстремального, должны разлагаться на биотит $_{>0}$ + гранат $_{>40}$ + роговая обманка (относительно более глиноземистая). С ростом температуры треугольник, соответствующий этой ассоциации, будет смещаться в сторону

повышения глиноземистости всех трех фаз (рис. 29, T_7). Затем большая сторона треугольника ферропаргасит+биотит+гранат, отрываясь от конноды сидерофиллит—гроссуляр, будет приближаться к точке ферропаргасита (рис. 29, T_8). Таким образом, процесс расширения поля биотит+гранат, прерванный в предыдущем случае появлением калиевого полевого шпата, начавшись с двух сторон, протекает до полного завершения в экстремальной точке (рис. 29, T_9). Такой вариант смены роговых обманок биотит-гранатовыми ассоциациями, на наш взгляд, кажется вполне реальным и наиболее естественным, хотя еще и требует убедительного экспериментального подтверждения.

2. ФАЗОВЫЕ СООТНОШЕНИЯ В СИСТЕМЕ ПРИ РЕЖИМЕ P_{O_2} СООТВЕТСТВУЮЩЕМ НИКЕЛЬ-БУНЗЕНИТОВОМУ БУФЕРУ

Фазовые соотношения в системе при режиме парциального давления кислорода, соответствующем никель-бунзенитовому буферу, исследовались в интервале температур 450—600° С при давлении воды 1000 атм. Условия и результаты экспериментов приведены в табл. 24. Большая часть из них уже обсуждалась в главе IV, посвященной устойчивости основных минералов. Совместно с некоторыми дополнительными опытами они дают возможность охарактеризовать фазовые соотношения в ряде изотермических сечений системы и изменение этих соотношений с температурой.

Изотерма $T=450^\circ\text{C}$. Фазовые соотношения в исследуемой системе при данной температуре отражены на рис. 30. Устойчивыми твердыми фазами являются: кальцит, гранаты (от андрадита до граната, содержащего до 30% гроссуляра), геденберgit, кварц, биотиты а- и нит-сидерофиллитовой серии, корунд и магнетит. Основные ассоциации следующие:

1. Кварц+аннит+геденберgit+магнетит. Оптические свойства силикатов отвечают чистым разностям этих минералов. На отсутствие существенных отклонений состава геденбергита вследствие содер-

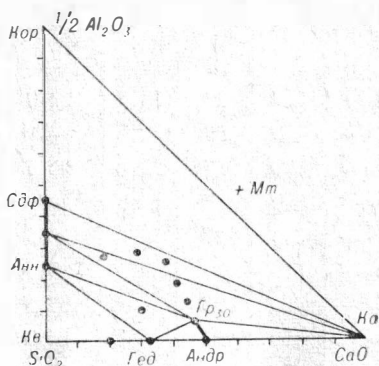


Рис. 30. Фазовые соотношения в исследуемой системе при $T=450^\circ\text{C}$, $P_{H_2O}=1000$ там и режиме P_{O_2} , соответствующем никель-бунзенитовому буферу.

Фазовые соотношения в исследуемой системе при режиме P_{O_2} , соответствующем никель-бунзенитовому буферу ($P_{H_2O} = 1000$ атм)

№ опыта	T, °C	Про- долж., сут.	Состав шихты, мол. %			Твердые фазы
			CaCO ₃	1/2Al ₂ O ₃	SiO ₂	
1173	600	20	—	—	100,0	Кв+Мт
1170	600	20	—	25,0	75,0	Анн+Мт
1171	600	20	—	35,0	65,0	Би ₅₀ +Мт
1172	600	20	—	45,0	55,0	Сдф+Мт
1190	600	20	10,0	10,0	80,0	Анн+Гед+Кв+Мт
1188	600	20	18,0	27,3	54,7	Би ₅₅ +Гр ₆₀ +Мт
1187	600	20	33,0	—	67,0	Гед+Мт
1191	600	20	30,0	10,0	60,0	Гед+Анн+Гр ₃₀ +Мт
1189	600	20	28,5	28,5	43,0	Гр ₉₅ +Би ₉₀ +Мт
1159	550	25	—	—	100,0	Кв+Мт
1153	550	25	—	25,0	75,0	Анн+Мт
1154	550	25	—	35,0	65,0	Би ₅₀ +Мт
1155	550	25	—	45,0	55,0	Сдф+Мт
1151	550	25	18,0	27,3	54,7	Би ₅₅ +Гр ₆₀ +Мт
1150	550	25	33,0	—	67,0	Гед+Мт
1156	550	25	28,5	28,5	43,0	Гр ₉₅ +Би ₉₀ +Мт
1132	500	27	—	25,0	75,0	Анн+Мт
1133	500	27	—	35,0	65,0	Би ₅₀ +Мт
1134	500	27	—	45,0	55,0	Сдф+Мт
1127	500	27	—	100,0	—	Кор+Мт
1131	500	27	20,0	—	80,0	Гед+Ка+Мт
1129	500	27	18,0	27,3	54,7	Би ₅₅ +Гр ₆₀ +Мт
1128	500	27	33,0	—	67,0	Гед+Мт
1135	500	27	28,5	28,5	43,0	Гр ₉₅ +Би ₉₀ +Мт
1124	500	27	50,0	—	50,0	Андр+Мт
1125	500	27	43,5	12,5	44,0	Гр ₅₀ +Мт
1126	500	27	37,5	25,0	37,5	Грос+(Би ₇₅ +Ка)+Мт
1199	450	28	—	25,0	75,0	Анн+(Исх)+Мт
1100	450	28	—	35,0	65,0	Би ₅₀ +(Исх)+Мт
1101	450	28	—	45,0	55,0	Сдф+(Исх)+Мт
1098	450	28	20,0	—	80,0	Гед+Кв+(Исх)+Мт
1196	450	28	18,0	27,3	54,7	Би ₅₀ +Гр ₃₀ +Ка+(Исх)+Мт
1095	450	28	33,0	—	67,0	Гед+(Исх)+Мт

№ опыта	T, °C	Про- долж., сут.	Состав шихты, мол. %			Твердые фазы
			CaCO ₃	1/2Al ₂ O ₃	SiO ₂	
1102	450	28	28,5	28,5	43,0	Бн ₇₅ +Ка+(Исх)+Мт
1089	450	28	50,0	—	50,0	Андр+(Исх)+Мт
1090	450	28	47,0	6,0	47,0	Гр ₂₅ + (Исх)+Мт
1091	450	28	43,5	12,5	44,0	Гр ₃₀ +Бн ₅₀ +Ка+(Исх)+Мт
1092	450	28	40,5	19,0	40,5	Гр ₃₀ +Бн ₅₀ +Ка+(Исх)+Мт
1093	450	28	37,5	25,0	37,5	Бн ₇₅ +Ка+(Исх)+Мт

жания эгиринового или ферросиллитового компонентов указывает также количественное соотношение силикатных фаз в опыте 1098.

2. Аншит+геденбергит+гранат₃₀+магнетит. Гранат в данной ассоциации имеет постоянный состав, содержит около 30%grossуляра.

3. Геденбергит+гранат₀₋₃₀+магнетит. Характерны существенно андрадитовые гранаты: от чистого андрадита до граната с содержанием не более 30%grossуляра.

4. Биотит₀₋₅₀+гранат₃₀+магнетит. Составы биотитов могут изменяться от аннита до биотита, содержащего около 50% сидерофиллита. Состав граната остается постоянным.

5. Гранат₀₋₃₀+кальцит+магнетит. С кальцитом могут существовать все гранаты, устойчивые в данных условиях.

6. Биотит₅₀+гранат₃₀+кальцит+магнетит. Биотит и гранат постоянного состава. Ассоциация охватывает область неустойчивых гранатов (более 30%grossуляра).

7. Биотит₅₀₋₁₀₀+кальцит+магнетит. Характерны высокоглиноземистые биотиты вплоть до чистого сидерофиллита.

8. Сидерофиллит+кальцит+корунд+магнетит. Эта область экспериментально не исследована, но можно думать, что, как и в случае с герцинитом (гл. V, п. 1), в промежутке между сидерофиллитом и корундом какие-либо алюмосиликатные фазы отсутствуют.

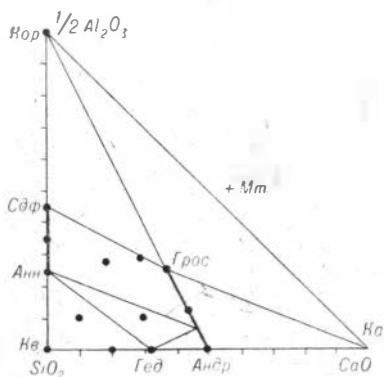


Рис. 31. Фазовые соотношения в исследуемой системе при $T=500, 550, 600^\circ\text{C}$, $P_{\text{H}_2\text{O}}=1000$ атм и режиме P_{O_2} , соответствующем никель-бунзенитовому буферу.

Изотермы $T=500, 550, 600^{\circ}\text{C}$ характеризуются однотипностью фазовых соотношений (рис. 31) и описаны совместно. Устойчивыми твердыми фазами являются: кальцит, гранаты гроссуляр-андраитовой серии, геденберgit, корунд и магнетит. Они образуют следующие ассоциации:

1. Кварц+аннит+геденберgit+магнетит. Повышение температуры вплоть до 600°C не сказывается на оптических свойствах и составе пироксена. Как и в предыдущем случае, это практически чистый геденберgit.

2. Аннит+геденберgit+гранат₃₀+магнетит. Ассоциация аналогична соответствующей ассоциации при $T=450^{\circ}\text{C}$.

3. Геденберgit+гранат₀₋₃₀+магнетит. Данная ассоциация также не претерпевает изменений с повышением температуры.

4. Биотит₀₋₁₀₀+гранат₃₀₋₁₀₀+магнетит. Ассоциация отвечает полю сопряженных составов биотитов и гранатов. В отличие от предыдущего случая ($T=450^{\circ}\text{C}$), здесь расширяются

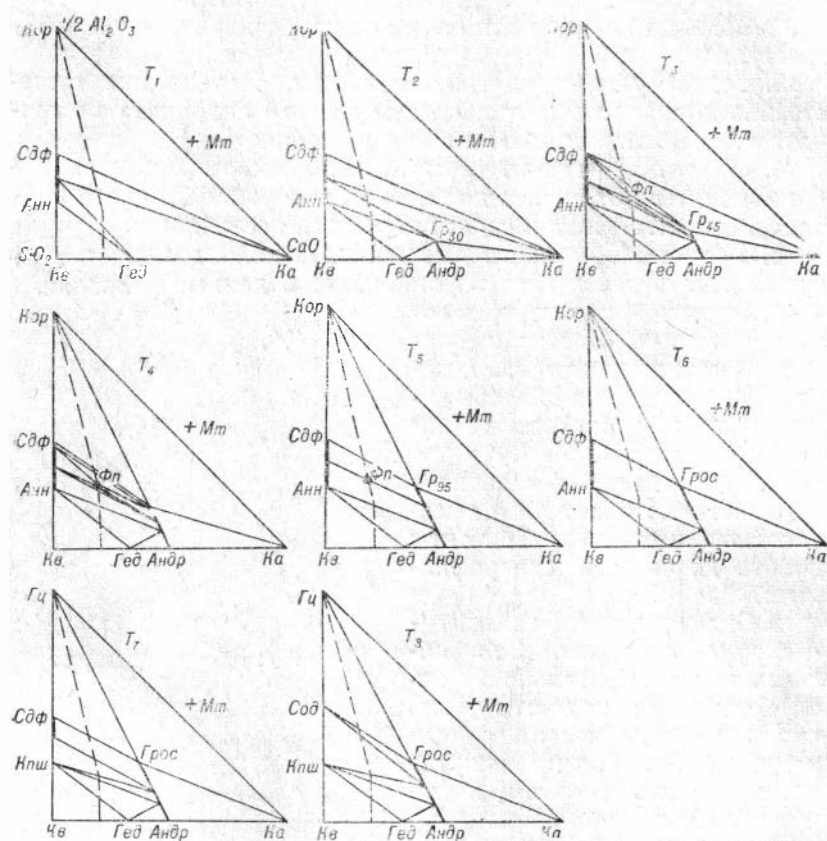


Рис. 32. Фазовые соотношения в исследуемой системе при $P_{\text{H}_2\text{O}} =$

пределы изменения составов как биотитов — от аннита до сидерофиллита, так и гранатов — от 30 до 100% гроссуляра. Ограничивающими коннодами являются: аннит — гранат₃₀ и сидерофиллит — гроссуляр.

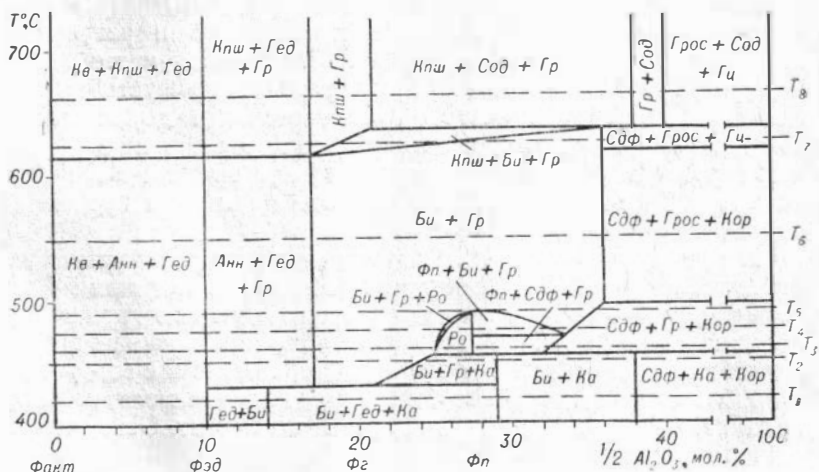
5. Гранат₀₋₁₀₀ + кальцит + магнетит. Совместно с кальцитом могут существовать гранаты всего гроссуляр-андрадитового ряда.

6. Сидерофиллит + гроссуляр + корунд + магнетит.

7. Гроссуляр + корунд + кальцит + магнетит. Последние две ассоциации экспериментально не охарактеризованы. Коннода гроссуляр — корунд проведена по аналогии с коннодой гроссуляр — герцинит.

Зависимость от температуры. Исходя из вышеприведенных данных, можно составить некоторое представление об изменении фазовых соотношений в системе в зависимости от температуры. Схематическая диаграмма, представленная на рис. 32, отражает основные моменты этих изменений и общее положение участков диаграммы, изученных экспериментально.

Как и при более восстановительных условиях, в низкотемпературной области для системы наиболее характерны биотитовые ассоциации (рис. 32, T_1 — T_2). Но в связи с понижением границы устойчивости андрадита здесь раньше появляются гранаты. Интервал составов устойчивых гранатов быстро расширяется с повышением температуры и уже при 450°С достигает граната с содержанием около 30% гроссуляра. Вместе с тем происходит сокращение области ассоциаций биотитов с кальцитом.



= 1000 атм и режиме P_{O_2} , соответствующем никель-бунзенштэвову буферу.

В интервале температур 450—500° С, очевидно, устойчив узкий ряд высокоглиноземистых роговых обманок. При температуре 450° С вместо них еще образуется биотит+гранат+кальцит. Но уже при 475° С возможно образование ферропаргасита. Появление роговых обманок значительно усложняет фазовые соотношения в системе (рис. 32, T_3 — T_4). В данных условиях термическая устойчивость биотитов намного выше, чем роговых обманок, и поэтому случай смены последних с ростом температуры биотит-гранатовыми ассоциациями единственный. В соответствии с этим можно ожидать и наличия экстремальной точки на верхней границе роговых обманок при составах, близких к ферропаргаситу (рис. 32, T_5).

При температурах 500° С и выше устойчивы гранаты всего гроссуляр-андрадитового ряда, а роговые обманки отсутствуют. Широкое развитие получают ассоциации гранатов с биотитами, геденбергитом и кальцитом (рис. 32, T_6). В области температур, превышающих верхние пределы устойчивости биотитов (гл. IV, п. 3; Eugster, Wones, 1962), очевидно, будут иметь место ассоциации гранатов с калиевым полевым шпатом и содалитом, геденбергита и кварца с калиевым полевым шпатом (рис. 32, T_8).

3. ФАЗОВЫЕ СООТНОШЕНИЯ В СИСТЕМЕ ПРИ РЕЖИМЕ P_{O_2} , СООТВЕТСТВУЮЩЕМ ГЕМАТИТ-МАГНЕТИТОВОМУ БУФЕРУ

Исследование фазовых соотношений в системе при парциальном давлении кислорода, соответствующем гематит-магнетитовому буферу, проведено в интервале температур 450—650° С при давлении воды 1000 атм. Источником железа в опытах служили магнетит и гематит. Условия и результаты экспериментов приводятся в табл. 25. Большая часть из них уже фигурировала в главе IV при характеристике устойчивости основных минералов системы. С некоторыми дополнениями эти опыты позволяют составить общее представление о фазовых соотношениях в ряде изотермических сечений в наиболее интересной для нас части системы, где кремнезем преобладает над глиноземом.

Изотерма $T=450^\circ\text{C}$. Соответствующая диаграмма представлена на рис. 33. Основными устойчивыми твердыми фазами являются: кальцит, гранаты (от андрадита до граната, содержащего до 65% гроссуляра), щелочные пироксены эгиригеденбергитовой серии (от эгирина до пироксена с содержанием около 20% геденбергита), калиевый полевой шпат, нефелин, содалит, канкринит, корунд, магнетит и гематит. Основные ассоциации следующие:

1. Эгиригеденбергит+калиевый полевой шпат+магне-

Фазовые соотношения в исследуемой системе при режиме P_{O_2} , соответствующем гематит-магнетитовому буферу ($P_{H_2O} = 1000$ атм)

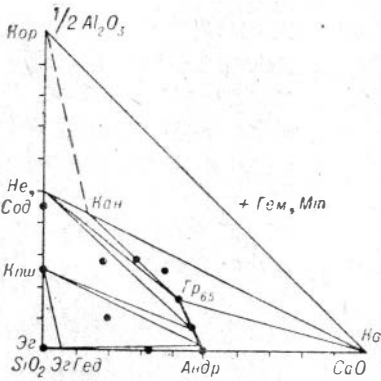
№ опыта	Т, °С	Про- долж., сут.	Состав шихты, мол. %			Твердые фазы
			CaCO ₃	1/2Al ₂ O ₃	SiO ₂	
1199	650	6	—	—	100,0	Эг+Мт+Гем
1193*	650	6	—	25,0	75,0	Кпш+Гем+Мт
1194*	650	6	—	45,0	55,0	Не+Кпш+Гем+Мт
1198а*	650	6	—	50,0	50,0	Не+Гем+Мт
1197*	650	6	5,0	10,0	85,0	Эг-Гед+Кпш+Гр? ² +Гем+Мт
1198*	650	6	20,0	10,0	70,0	Гр ₅ +Кпш+Эг-Гед+Гем+Мт
1195*	650	6	18,0	27,3	54,7	Гр ₂₅ +Не+Кпш+Гем+Мт
1192*	650	6	Гед+Мт			Андр+Эг-Гед+Мт+Гем
1196*	650	6	28,5	28,5	43,0	Гр ₈₀ +Не+Гем+Мт
1160	550	25	—	—	100,0	Эг+Мт+Гем
1165	550	25	—	25,0	75,0	Кпш+Мт+Гем
1166	550	25	—	45,0	55,0	Не+Сод+Кпш+Мт+Гем
1164	550	25	18,0	27,3	54,7	Гр ₂₅ +Сод+Не+Кпш+Мт+Гем
1163	550	25	33,0	—	67,0	Андр+Эг-Гед+Мт+Гем
1167	550	25	28,5	28,5	43,0	Гр ₈₀ +Сод+Не+Мт+Гем
1168*	550	25	28,5	28,5	43,0	Гр ₈₀ +Не+Гем+Мт
1138	500	27	—	—	100,0	Эг+Мт+Гем
1144	500	27	—	25,0	75,0	Кпш+Мт+Гем
1145	500	27	—	45,0	55,0	Не+Сод+Кпш+Мт+Гем
1143	500	27	18,0	27,3	54,7	Гр ₂₅ +Сод+Не? ² +Кпш+Мт+ +Гем
1142	500	27	33,0	—	67,0	Андр+Эг-Гед+Мт+Гем
1147*	500	27	28,5	28,5	43,0	Гр ₈₀ +Не+Сод+Гем+Мт
1116	500	27	50,0	—	50,0	Андр+Мт+Гем
1118	500	27	37,5	25,0	37,5	Грос+Мт+Гем
1105	450	28	—	—	100,0	Эг+Мт+Гем
1111	450	28	—	25,0	75,0	Кпш+(Исх)+Мт+Гем
1112	450	28	—	45,0	55,0	Не+Сод+Кпш? ² +(Исх)+Мт+ +Гем
1108	450	28	20,0	10,0	70,0	Гр ₅ +Кпш+Эг-Гед+(Исх)+ +Мт+Гем
1110	450	28	18,0	27,3	54,7	Гр ₂₅ +Сод+Не? ² +Кпш? ² + +(Исх)+Мт+Гем
1109	450	28	33,0	—	67,0	Андр+Эг-Гед+(Исх)+Мт+ +Гем

№ опыта	Т, °С	Про- долж., суг.	Состав шихты, мол. %			Твердые фазы
			CaCO ₃	1/2Al ₂ O ₃	SiO ₂	
1114*	450	28	28,5	28,5	43,0	Гр ₆₅ +Кан+Не? ⁺ (Исх)+Гем+ +Мт
1084	450	28	50,0	—	50,0	Андр+(Исх)+Мт+Гем
1086	450	28	37,5	25,0	37,5	Гр ₆₅ +Кан+Ка+(Исх)+Мт+ +Гем

* Железо вводилось в исходную шихту в виде гематита.

тит+гематит. Содержание эгиринового компонента в составе щелочного пироксена может изменяться от 100 до 80%.

2. Эгирин-геденбергит+калиевый полевой шпат+гранат₅+магнетит+гематит. Щелочной пироксен постоянного состава; судя по оптическим свойствам ($N_g = 1,820 \pm 0,003$), содержание геденбергитового компонента не превышает 20 мол. %. Состав граната постоянный, близок к чистому андрадиту (около 5% grossуляра).



Р и с. 33. Фазовые соотношения в исследуемой системе при $T = 450^\circ \text{C}$, $P_{\text{H}_2\text{O}} = 1000$ атм и режиме P_{O_2} , соответствующем гематит-магнетитовому буферу.

3. Эгирин-геденбергит+гранат₀₋₅+магнетит+гематит. Щелочной пироксен содержит около 20% геденбергита. Гранаты существенно андрадитовые, содержание grossуляра от 0 до 5 мол. %.

4. Калиевый полевой шпат+гранат₅₋₂₅+магнетит+гематит. Состав граната изменяется в пределах 5—25% grossуляра.

5. Калиевый полевой шпат+гранат₂₅+нефелин+содалит+магнетит+гематит. Гранат постоянного состава. Нефелин характерен для опытов с гематитом в исходной шихте, а содалит — с магнетитом.

6. Нефелин+содалит+гранат₂₅₋₆₅+магнетит+гематит. Соотношения нефелин — содалит подобны вышеотмеченным. Состав граната изменяется в широких пределах: от 25 до 65% grossуляра.

7. Гранат₀₋₆₅+кальцит+магнетит+гематит. С кальцитом ассоциируют все гранаты, устойчивые при данной температуре.

8. Гранат₆₅+кальцит+канкринит+магнетит+гематит. Гранат постоянного состава, предельно глиноземистый при данной температуре.

9. Гранат₆₅+нефелин+содалит+канкринит+магнетит+гематит. Возможно, состав канкринита в данной ассоциации несколько беднее кальцием, чем в ассоциации с кальцитом.

Область составов системы с соотношением $\text{SiO}_2:1/2\text{Al}_2\text{O}_3 < 1$ экспериментально не охарактеризована.

Изотермы $T=500, 550, 650^\circ\text{C}$ по характеру фазовых соотношений однотипны (рис. 34). Устойчивыми твердыми фазами являются: кальцит, гранаты полной серии гроссуляр-андрадит, щелочные пироксены эгирин-геденбергитовой серии с содержанием геденбергитовой составляющей до 20 мол. %, калиевый полевой шпат, нефелин, содалит, канкринит, корунд, магнетит и гематит. Основные ассоциации следующие:

1. Эгирин-геденбергит+калиевый полевой шпат+магнетит+гематит.

2. Эгирин-геденбергит+калиевый полевой шпат+гранат₅+магнетит+гематит.

3. Эгирин-геденбергит+гранат₀₋₅+магнетит+гематит.

4. Калиевый полевой шпат+гранат₅₋₂₅+магнетит+гематит.

5. Калиевый полевой шпат+гранат₂₅+нефелин+содалит+магнетит+гематит. Все эти ассоциации и составы входящих в них минералов не испытывают заметных изменений с повышением температуры и аналогичны соответствующим ассоциациям, описанным при 450°C .

6. Нефелин+содалит+гранат₂₅₋₁₀₀+магнетит+гематит. Соотношения между нефелином и содалитом подобны ранее описанному. Состав гранатов в отличие от изотермы $T=450^\circ\text{C}$ изменяется в более широких пределах: от 25 до 100% гроссуляра.

7. Гранат₀₋₁₀₀+кальцит+магнетит+гематит. При температурах 500°C и выше с кальцитом могут сосуществовать гранаты всего гроссуляр-андрадитового ряда.

8. Гроссуляр+кальцит+канкринит+магнетит+гематит.

9. Гроссуляр+нефелин±содалит+канкринит+магнетит+гематит. Коннода канкринит—гроссуляр, разграничиваю-

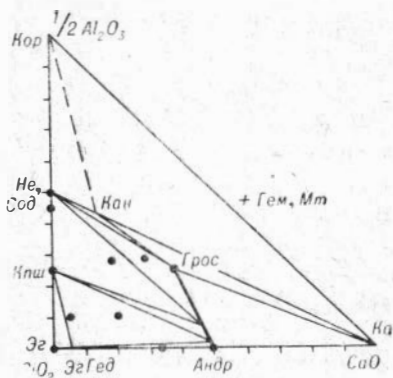


Рис. 34. Фазовые соотношения в исследуемой системе при $T=500, 550, 650^\circ\text{C}$, $P_{\text{H}_2\text{O}}=1000$ атм и режиме P_{O_2} , соответствующем гематит-магнетитовому буферу.

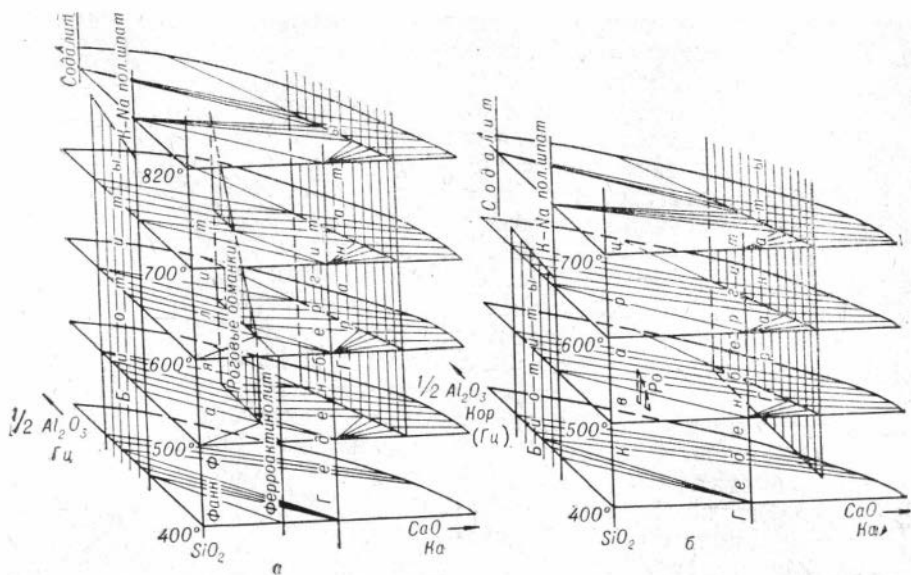


Рис 35. Зависимость фазовых соотношений в исследуемой системе при $P_{H_2O} = 1000$ атм от режима парциального давления кислорода:

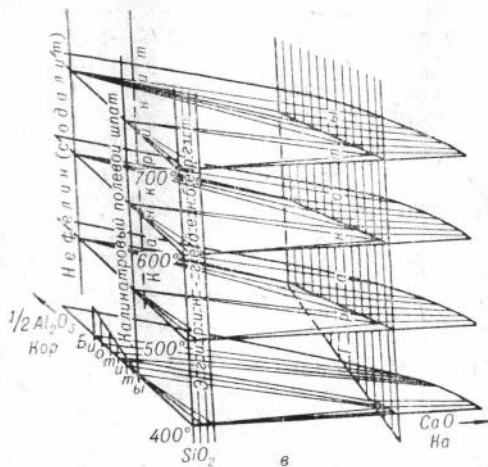
а — магнетит-железный (-вуститовый) буфер; б — никель-бунзенитовый буфер; в — гематит-магнетитовый буфер.

щая последние две ассоциации, проведена по аналогии с изотермическим сечением $T = 450^\circ \text{C}$.

Область составов системы, в которой отношение кремнезема к глинозему меньше единицы, экспериментально не исследована. Возможно, она разделена коннодой канкринит — корунд. Подобные парагенезисы отмечались в контактовых зонах гранитов с известняками (Meng, Chang, 1935).

Зависимость от температуры. Анализируя описанные изотермические сечения совместно с данными по устойчивости основных минералов (гл. IV), можно составить общую картину зависимости фазовых соотношений в исследуемой системе от температуры (рис. 35, в).

В области низких температур (ниже 450°C) в системе, по видимому, имеют место ассоциации биотитов с гранатами и кальцитом, подобные описанным ранее при парциальном давлении кислорода, соответствующем никель-бунзенитовому буферу (гл. V, п. 2). Вместе с тем уже здесь проявляются и некоторые, характерные для данных условий особенности. Прежде всего следует отметить отсутствие геденбергита; устойчивыми оказываются лишь щелочные пироксены эгирин-геденбергитовой серии с содержанием эгирина не менее 80%. Другой особенностью является значительное понижение, до $350\text{—}375^\circ \text{C}$, нижней границы устойчивости андрадита и связанное с



этим широкое развитие гранатов при низких температурах.

При температурах, превышающих пределы устойчивости железистых биотитов, широкое развитие в системе получают ассоциации калиевого полевого шпата и нефелина (содалита), появляется канкринит, устойчивы (при $T > 500^\circ\text{C}$) гранаты всегоgrossуляр-андрадитового ряда. Характер этих ассоциаций, по-видимому, выдерживается до высоких температур.

4. ВЛИЯНИЕ ПАРЦИАЛЬНОГО ДАВЛЕНИЯ КИСЛОРОДА

Изменение парциального давления кислорода даже в пределах устойчивости магнетита оказывает огромное влияние на фазовые соотношения в исследуемой системе. Общий характер этой зависимости наглядно иллюстрируется сравнением политермических диаграмм, представленных на рис. 35.

Повышение парциального давления кислорода резко снижает устойчивость биотитов и роговых обманок. Вместе с тем быстро расширяется область калишпат-содалит (нефелин)-гранатовых парагенезисов.

Степень влияния парциального давления кислорода на устойчивость гидратных фаз неодинакова. Так, с изменением режима P_{O_2} от магнетит-вюститового до никель-бунзенитового буфера верхняя температурная граница роговых обманок снижается более чем на 300°C , а соответствующая граница биотитов — только на 150°C . Это ведет к вытеснению роговообманковых ассоциаций биотит-гранатовыми в области средних температур. Нижняя граница устойчивости роговых обманок также несколько снижается с повышением P_{O_2} , но не намного ($30\text{—}40^\circ\text{C}$). Поэтому уже в условиях несколько более окислительных, чем при никель-бунзенитовом буфере, кальциевые амфиболы в системе, по-видимому, отсутствуют вовсе.

В связи с понижением нижней границы устойчивости андрадитовых гранатов с ростом парциального давления кислорода происходит расширение гранатовых ассоциаций в области низких температур за счет ассоциаций геденбергита с кальцитом и биотитом. Парциальное давление кислорода является решающим фактором стабильности геденбергита, герцинита и смены силикатов, образующихся из кремнезема: фаялит \rightarrow \rightarrow кварц + магнетит \rightarrow эгирин. Наконец, отмечаются некоторые признаки непосредственного влияния парциального давления кислорода на кислотно-щелочные свойства растворов (гл. IV, п. 3). Таким образом, парциальное давление кислорода — один из основных параметров, определяющих состояние данной системы. В исследованных условиях его роль намного значительнее, чем роль давления воды.

5. РОЛЬ НАТРИЯ И КАЛИЯ

Характер минералообразования и фазовых соотношений в исследуемой системе во многом определяется присутствием натрия и калия. Прежде всего следует отметить решающую роль этих компонентов при образовании минералов в бескальциевых системах. Действительно, в системе $Al_2O_3-SiO_2-Fe_3O_4$ (избыток) в условиях, подобных (в отношении T , P_{H_2O} , P_{O_2}) исследованным нами, но без щелочей в растворе, возможно образование самых разнообразных алюмосиликатов (рис. 36): железистых хлоритов (Turpock, 1960; Hellner et al., 1965), железистого кордиерита (Schreyer, 1965), хлоритоида (Halferdahl, 1961), ставролита (Hoschek, 1967a, б), альмандина, муллита (или силлиманита), пирофиллита (Hsu, 1968). В нашем же случае образуются только биотиты, калиевый полевой шпат, содалит, нефелин. Причем ассоциации их с фаялитом, кварцем, эгирином, с одной стороны, и герцинитом, корундом, с другой, исключают возможность образования других алюмосиликатов в данных условиях.

В противоположность этому в безглиноземистых системах $CaCO_3-SiO_2-Fe_3O_4$ (избыток) наличие в растворах хлоридов натрия и калия не оказывает непосредственного влияния на состав минералов. Здесь так же, как и в системах без щелочей, образуются андрадит (Michel-Levy, 1956; Милль, Калинин, 1966), геденбергит (Калинин, 1966, 1967a; Ernst, 1966; и др.), ферроактинолит (Ernst, 1966; Hellner, Schürmann, 1966; Калинин, Денискина, 1968; и др.). В области наиболее окислительных условий (вблизи гематит-магнетитового равновесия) появляются эгирин-геденбергитовые пироксены. Но основной причиной их образования является не присутствие натрия в

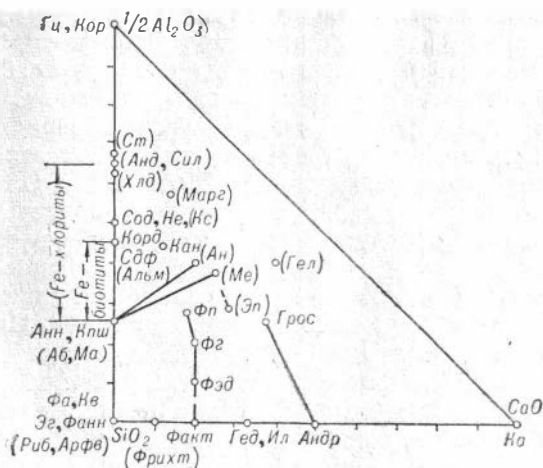


Рис. 36. Основные минералы, возможные в исследуемой системе. (В скобки заключены символы минералов, не образующихся в исследованных условиях.)

системе, а режим парциального давления кислорода, определяющий стабильность чистого геденбергита.

Из кальциевых алюмосиликатов в исследуемой системе образуются натровые роговые обманки и гранаты гроссуляр-андрадитовой серии. Как следует из сравнения наших данных с результатами исследований в системах без щелочей (Schürmann, 1967; Милль, Калинин, 1966) или при содержании последних, не превышающем стехиометрические соотношения (гл. IV, п. 5; Gilbert, 1966), влияние значительных концентраций хлоридов натрия и калия на устойчивость этих минералов невелико (в пределах 20—40° С).

Вместе с тем совершенно отсутствуют плагиоклазы, скаполиты, эпидоты. Возможность образования плагиоклазов в области исследованных условий при меньших концентрациях натрия и отсутствии калия в системе несомненна (гл. IV, п. 5; Gilbert, 1966; Калинин, 1967; и др.). По геологическим представлениям примерно в этих же условиях происходит образование скаполита и эпидота. Правда, образование эпидота даже в поле его устойчивости сопряжено с большими трудностями кинетического характера (Ehlers, 1953; Fyfe, 1960; Merin, 1960; Winkler, 1963; Strens, 1965; Nitch, Winkler, 1965; Holdaway, 1967). Скаполиты пока синтезированы только в «сухих» системах (Eitel, 1925; Eugster, Prostka, 1960), а попытки получить их в гидротермальных условиях не были успешны (Fyfe et al., 1958). Однако в нашем случае основной причиной отсутствия плагиоклазов, скаполитов и эпидотов, по-видимому,

являются высокие химические потенциалы натрия и, в особенности, калия. Вместо этих минералов образуются биотит-геденбергит-кальцитовые, биотит-роговообманковые, биотит-гранатовые, калишпат-содалит(нефелин)-гранатовые, нефелин-канкринит-гранатовые и некоторые другие ассоциации, включающие богатые щелочами алюмосиликаты. В этом отношении показательны также данные Д. В. Калинина (1966) по разложению природного эпидота в растворах хлористого натрия. За счет эпидота образуются гранат₅₀+содалит+герцинит+магнетит.

Относительное влияние натрия и калия на минералообразование, очевидно, зависит от многих факторов. При прочих равных условиях налицо большее влияние калия, так как при равном соотношении натрия и калия в растворе образуется существенно калиевый полевоид шпат, а не альбит (гл. III, п. 5; гл. IV, п. 3). Но в других случаях относительная активность калия и натрия не столь очевидна. Например, в тех же растворах с равным соотношением NaCl и KCl образуется нефелин, а не калсилит.

Таким образом, характер и степень фиксации щелочей в твердых фазах, кроме состава растворов, во многом зависит от состава системы. Но в целом можно заключить, что исследованная система характеризуется повышенными химическими потенциалами натрия и калия, которые еще более возрастают с увеличением парциального давления кислорода.

НЕКОТОРЫЕ ГЕОЛОГИЧЕСКИЕ ИНТЕРПРЕТАЦИИ

Ограничения, наложенные при постановке задачи данного исследования, естественно, распространяются и на возможность геологических интерпретаций экспериментального материала. Тем не менее полученные результаты позволяют сделать ряд выводов и замечаний, представляющих определенный интерес в геологическом отношении. Коротко отметим некоторые из них.

1. Область составов, охватываемая изученной системой, допускает возможность образования большинства основных минералов, сопровождающих магнетитовое оруденение в метасоматических железорудных месторождениях, и в частности таких, как скаполиты, эпидоты, хлориты. Однако в нейтральных растворах хлоридов натрия и калия они не образуются, так как, вероятно, являются неустойчивыми вследствие повышенных химических потенциалов щелочей в данных условиях. Это не исключает принципиальной возможности образования указанных минералов и в присутствии хлоридов натрия и калия, если растворы обладают достаточно высокой кислотностью.

2. В отношении известковых скарнов показательны данные по устойчивости основных скарновых минералов (гранатов и геденбергита) совместно с магнетитом в растворах хлоридов натрия и калия. Обычное в железорудных месторождениях замещение скарновых минералов магнетитом, очевидно, является признаком неравновесности их с растворами, привносящими железо, а не с самим магнетитом.

Вместе с тем следует отметить, что неустойчивость плагиоклазов и эпидота, которые обычно принимают непосредственное участие в основных скарновых колонках (Жариков, 1966 и др.), ставит под сомнение возможность типичного скарнообразования при избытке магнетита в нейтральных и щелочных растворах с более или менее значительной концентрацией хлоридов натрия и калия.

3. Обычно наблюдающаяся поздняя андрадитизация пироксеновых скарнов (Жариков, 1966 и др.), а также замещение геденбергита ильвантом могут происходить под воздейст-

вием повышающегося парциального давления кислорода при температурах, значительно ниже 500° С.

4. Исходя из данных по устойчивости железистых роговых обманок и дашкесанита, можно наметить основные условия образования магнетит-роговообманковых руд. Поэтому вопросу мы располагаем более полными данными и остановимся на нем несколько подробнее.

Высокожелезистые роговые обманки, ассоциирующие с магнетитом, неоднократно отмечались во многих железорудных месторождениях Алтае-Саянской области и Урала (Онтоев, 1958; Овчинников, 1960; Индукаев, 1963; Павлов, 1964; Князев, 1964, 1966; Крутов, Виноградова, 1966; Дымкин, Могилева, 1967; и др.). Обычно преобладают другие типы околорудной минерализации, но в ряде случаев магнетит с роговой обманкой образуют значительные скопления и даже самостоятельные месторождения, например Табратское (Восточный Саян). На этом основании Г. А. Соколовым и А. М. Дымкиным (1967) наряду со скаполитовым, скарновым и гидросиликатным выделен дашкесанитовый подтип железорудных месторождений. Тесная парагенетическая связь роговых обманок с магнетитом делает их особо интересным объектом для исследования условий образования магнетитовых руд.

Согласно результатам исследования устойчивости роговых обманок ферроэденит-феррогастингсит-ферропаргаситового ряда одним из наиболее важных факторов их стабильности являются окислительно-восстановительные условия. По величине парциального давления кислорода область устойчивости железистых роговых обманок совместно с магнетитом намного уже области устойчивости самого магнетита и приурочена к относительно восстановительным условиям.

Температурный интервал устойчивости железистых роговых обманок в значительной мере зависит от сочетания таких факторов, как давление воды, парциальное давление кислорода, режим кислотности-щелочности. Однако их влияние сказывается в основном на верхних пределах устойчивости, а смещения нижней границы практически ограничены интервалом температур 450—500° С. Наличие магния в составе роговых обманок также отражается главным образом на верхних границах. Ориентируясь на данные Э. Хельнера и К. Шурмана (Hellner, Schürmann, 1966; Schürmann, 1967), можно ожидать некоторого снижения (до 20—30° С) нижней границы устойчивости магнезиально-железистых роговых обманок в области составов с железистостью 60—80%. Таким образом, температура образования магнетит-роговообманковых руд, по всей вероятности, не ниже 430—450° С.

Давление воды и в связи с этим глубина формирования подобных руд практически не являются решающим фактором.

Давление $P_{H_2O} = 300—500$ атм, что соответствует глубине в 1—1,5 км, вполне достаточно для широкого развития роговых обманок в интервале температур 450—600° С.

Концентрация хлоридов натрия и калия в рудообразующих растворах, очевидно, не оказывает существенного влияния на устойчивость и состав роговых обманок. В частности, повышенные концентрации растворов хлористого натрия даже до 60% не препятствует образованию феррогастингсита (Малиновский, 1970).

Очень важным фактором устойчивости роговых обманок является кислотность-щелочность растворов. Из имеющихся на этот счет данных (Малиновский, 1967, 1970) можно заключить, что область устойчивости железистых роговых обманок ограничена довольно узким интервалом относительно слабокислых, нейтральных и слабощелочных условий ($pH = 4—9$). Исходя из представления о тесной связи магнетита и роговых обманок даже в начальные стадии рудоотложения (Князев, 1964, 1966), можно ожидать, что границы их устойчивости в кислой среде сильно сближены. Если правомерна гипотеза привноса железа кислыми растворами в виде хлорацидокомплексов, то образование основной массы руд данного типа должно происходить в слабокислых условиях. Полная нейтрализация растворов если и достигается, то только на заключительных стадиях рудообразования. Поэтому в природных объектах мы редко сталкиваемся с полиминеральными ассоциациями, подобными экспериментально полученным (роговая обманка+гранат+магнетит, роговая обманка+гранат+геденбергит+магнетит, роговая обманка+биотит+магнетит и др.). Гораздо большее значение имеет парагенезис магнетита с одной роговой обманкой. Основной причиной «маломинеральности», вероятно, является сокращение количества инертных компонентов природных систем за счет кальция, переходящего в условиях кислой среды в число вполне подвижных компонентов.

5. В исследованной системе получен ряд ассоциаций, подобных встречающимся в щелочных породах. Особый интерес представляют ассоциации с кальциевыми гранатами. Так называемые святоноситы сложены калиевым полевым шпатом, пироксенем и существенно андрадитовым гранатом (Eskola, 1921; Богатиков, 1962; Татевосян, 1960; и др.). Отмечались также ассоциации нефелина с калиевым полевым шпатом и гранатом, нефелина с гранатом (Кононова, 1957; Костюк, Базарова, 1966; и др.). Полученные нами ассоциации несколько отличаются от природных более щелочным составом пироксена и большей железистостью гранатов, что связано с более окислительной обстановкой и отсутствием магния в наших экспериментах, но характер ассоциаций тот же. Возможность

образования их в гидротермальных условиях при температурах 450—650°С может служить одним из доводов в пользу представлений о метасоматическом происхождении святоноситов и некоторых других пород с кальциевыми гранатами (Богатиков, 1962; Кононова, 1957; Костюк, Базарова, 1966).

6. Щелочной метасоматоз железистых кварцитов с образованием щелочных пироксенов, как и предполагал Д. С. Коржинский (1964), вполне может происходить под воздействием первично нейтральных растворов хлоридов натрия и калия, если режим парциального давления кислорода соответствует гематит-магнетитовому равновесию.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенное исследование — один из этапов систематического экспериментального изучения условий образования основных минеральных ассоциаций, сопровождающих магнетитовое оруденение. Полученные результаты необходимы для общей картины и дают возможность сделать следующий важный вывод: *в нейтральных растворах хлоридов натрия и калия минералообразование в данной системе происходит в условиях повышенных, по сравнению с природными, химических потенциалов натрия и калия.* Это отчетливо проявляется даже в наиболее восстановительной области, соответствующей равновесию магнетита с железом. Повышение парциального давления кислорода ведет к возрастанию химических потенциалов щелочей.

Отсюда определяется направление дальнейших исследований. Очередной задачей является исследование минералообразования в области кислых растворов. Здесь можно ожидать значительного снижения химических потенциалов щелочей и в связи с этим большего приближения минеральных ассоциаций к природным. Но прежде необходимо разработать методику надежного буферирования не только парциального давления кислорода, но и кислотности-щелочности растворов. Особое внимание при этом должно быть уделено области слабокислых растворов ($\text{pH}=4-6$), где, по всей вероятности, расположены границы устойчивости основных минералов (магнетита, скаполитов, плагноклазов, эпидота, роговых обманок, биотитов, хлоритов и др.).

ЛИТЕРАТУРА

- Беус А. А., Соболев Б. П. О галоидном переносе элементов в эндогенных процессах.— Экспериментальные исследования в области глубинных процессов. М., Изд-во АН СССР, 1962.
- Богатилов О. А. К генезису щелочных гранатово-пироксеновых сиенитов (святоноситов).— Щелочные породы Сибири. Тр. ИГЕМ АН СССР, 1962, вып. 76.
- Борисов Н. М., Хайбуллин И. Х. Летучесть компонентов и коэффициенты распределения в двухфазной системе $\text{NaCl}-\text{H}_2\text{O}$ при высоких температурах.— ЖФХ, 1965, 39, № 6.
- Верес Г. И., Меренкова Г. Б., Островский И. А. Искусственная чисто железистая гидроксильная слюда.— ДАН СССР, 1955, 101, № 1.
- Винчелл А. Н., Винчелл Г. Оптическая минералогия. М., ИЛ, 1953.
- Вукалович М. П. Термодинамические свойства воды и водяного пара. М., Машгиз, 1958.
- Генкин А. Д. Об ильваните из месторождений медно-никелевых сульфидных руд.— Зап. Всесоюз. минерал. об-ва, 1953, 2 сер., ч. 82, вып. 2.
- Горбунов Г. И., Корнилов Н. А. О новой находке ильванита в медно-никелевых сульфидных рудах.— ДАН СССР, 1954, 94, № 2.
- Даймонд Р. М., Так Д. Т. Экстракция неорганических соединений. М., Госатомиздат, 1962.
- Дир У. А., Хауи Р. А., Зусман Дж. Породообразующие минералы. Т. 1—5. М., «Мир», 1965.
- Дымкин А. М. Контактво-метасоматические месторождения южной части главной рудной полосы Тургая. Новосибирск, Изд-во СО АН СССР, 1962.
- Дымкин А. М. Петрология и генезис магнетитовых месторождений Тургая. Новосибирск, «Наука», 1966.
- Дымкин А. М., Могилева М. П. Особенности дашкесанитовой минерализации в Табратском магнетитовом месторождении (Восточный Саян).— Геология и генезис магнетитовых месторождений Сибири. М., Изд-во АН СССР, 1967.
- Жариков В. А. Условия образования скарновых руд.— Генетические проблемы руд. М., Изд-во АН СССР, 1960.
- Жариков В. А. К развитию теории процессов скарнообразования.— Геол. рудн. месторожд., 1965, 7, № 4.
- Жариков В. А. Физико-химическая петрология скарновых месторождений.— Автореф. докт. дисс. М., 1966.
- Индукеев Ю. В. Минералогия скаполит-амфиболовых метасоматитов центральной части рудной зоны Халейолского железорудного месторождения.— Тр. Томского ун-та, сер. геол., 1963, 164.
- Калинин Д. В. Химические процессы образования Таятского железорудного месторождения (Восточный Саян).— Геохимия, 1961, № 7.
- Калинин Д. В. Об образовании магнетита контактово-метасоматических железорудных месторождений.— Геохимия, 1962, № 7.
- Калинин Д. В. Разложение эпидота в растворах хлористого натрия с различной кислотностью-щелочностью при 500° и 800 атм.— ДАН СССР, 1966, 167, № 5.

- Калинин Д. В. О связи анизотропии гранатов с их составом и химической обстановкой синтеза.— ДАН СССР, 1967а, 172, № 5.
- Калинин Д. В. Экспериментальные исследования физико-химических условий скарирования.— Автореф. докт. дисс. Новосибирск, 1967б.
- Калинин Д. В., Денискин Н. Д. Гидротермальный синтез тонковолокнистого ферроактинолита.— Геол. и геофиз., 1968, № 1.
- Киселева И. А. Гидротермальный синтез железистой роговой обманки и актинолита из кислых хлоридных растворов.— ДАН СССР, 1966, 171, № 1.
- Клемперт С. Я., Суровкин В. М. Об ильванте из Алтынтюпканского района.— Вопросы минералогии, геохимии и технологии минерального сырья. Ташкент, «Фан», 1966.
- Князев Г. Б. О некоторых особенностях Табратского железорудного месторождения (Восточный Саян).— Материалы по минералогии, петрографии и полезным ископаемым Западной Сибири и Красноярского края, вып. 2. Томск, Изд-во Томск. ун-та, 1964.
- Князев Г. Б. Дашкесанит и процесс дашкесанитизации на Табратском железорудном месторождении.— Тр. Томского ун-та, 1966, 186.
- Коляго С. С., Калинин Д. В. О высокотемпературном гидротермальном синтезе грюссуляра и андрагита.— Геол. и геофиз., 1967, № 7.
- Конорова В. А. Уртит-ийолитовые интрузии Тувы и роль метасоматических процессов при их формировании.— Изв. АН СССР, сер. геол., 1957, № 5.
- Коржинский Д. С. Очерки метасоматических процессов.— Основные проблемы в учении о магматогенных рудных месторождениях. М., Изд-во АН СССР, 1953.
- Коржинский Д. С. Экстремальные состояния в системах с вполне подвижными компонентами.— ЖФХ, 1958, 32, вып. 7.
- Коржинский Д. С. Дополнительные замечания об экстремальных состояниях.— ЖФХ, 1960, 34, вып. 7.
- Коржинский Д. С. Теория экстремальных состояний и их значение для минеральных систем.— Химия земной коры, т. I. М., Изд-во АН СССР, 1963а.
- Коржинский Д. С. Соотношение между активностью кислорода, кислотностью и восстановительным потенциалом при эндогенном минералообразовании.— Изв. АН СССР, сер. геол., 1963б, № 3.
- Коржинский Д. С. Режим кислотности при постмагматических процессах.— Проблемы генезиса руд. Докл. сов. геологов на XXII сессии МГК. Проблема № 5. М., «Недра», 1964.
- Костюк В. П., Базарова Т. Ю. Петрология щелочных пород восточной части Восточного Саяна. М., «Наука», 1966.
- Крутов Г. А. О роли галондного процесса в образовании контактово-метасоматических месторождений.— Вестн. МГУ, сер. геол., 1960, 4, № 6.
- Крутов Г. А., Виноградова Р. А. Хлорастингситы магнетитового месторождения «Одинокое» в Восточном Саяне.— ДАН СССР, 1966, 169, № 1.
- Леммлейн Г. Г., Клевцов П. В. Физико-химический анализ жидких включений в кварце, содержащих кристаллики галенита и силъвина.— Зап. Всесоюз. минерал. об-ва, 1955, 84, вып. 1—2.
- Леммлейн Г. Г., Клевцов П. В. Соотношения термодинамических параметров $P - T - V$ для воды и 30%-ных водных растворов NaCl.— Зап. Всесоюз. минерал. об-ва, 1956а; 85, вып. 4.
- Леммлейн Г. Г., Клевцов П. В. Влияние концентрации на температуру гомогенизации систем, состоящих из водных растворов солей.— Зап. Всесоюз. минерал. об-ва, 1956б, 85, вып. 3.
- Леммлейн Г. Г., Клевцов П. В. Соотношения основных термодинамических параметров для части системы $H_2O - NaCl$.— Геохимия, 1961, № 2.

- Малиновский И. Ю. Гидротермальный синтез железистого кордиерита в экспериментах по синтезу феррогастингита.— ДАН СССР, 1967, 173, № 4.
- Малиновский И. Ю., Костюк Е. А., Гулецкая Э. С. К проблеме хлора в амфиболах.— Геол. и геофиз., 1970, № 3.
- Маракушев А. А. Проблемы минеральных фаций метаморфических и метасоматических горных пород. М., «Наука», 1965.
- Милль Б. В., Калинин Д. В. О нижней температурной границе образования гранатов в скарном процессе (экспериментальные данные).— ДАН СССР, 1966, 167, № 3.
- Михеев В. И. Рентгенометрический определитель минералов. М., Госгеолтехиздат, 1957.
- Овчинников Л. Н. Контактково-метасоматические месторождения Среднего и Северного Урала.— Тр. Горн.-геол. ин-та, вып. 39. Свердловск, 1960.
- Овчинников Л. Н., Шляпников Д. С., Шур А. С. Мобилизация и перенос вещества при эндогенном рудообразовании.— Проблемы генезиса руд.— Докл. сов. геологов на XXII сессии МГК. Проблема № 5. М., «Недра», 1964.
- Овчинников Л. Н., Шляпников Д. С. Перенос металлов в виде комплексных соединений.— Исследование природного и технического минералообразования. М., «Наука», 1966.
- Онтоев Д. О. Хлорсодержащие минералы — скаполит и дашкесанит из Хавуаксинского месторождения (Тува).— Зап. Всесоюз. минерал. об-ва, 1958, 87, вып. 1.
- Павлов Д. И. О распределении хлора в породах и минералах и его роли в образовании эндогенных железных руд.— Геол. рудн. месторожд., 1963, № 1.
- Павлов Д. И. Анзасское магнетитовое месторождение и участие хлора в его формировании. М., «Недра», 1964.
- Ряпосов А. П., Кучер Л. И. Опыт эксплуатации лабораторного автоклава для гидротермального синтеза.— Материалы по генетической и экспериментальной минералогии, т. 6. Новосибирск, «Наука», 1968.
- Соболев В. С. Значение железистости фемических минералов и вспомогательные диаграммы для определения состава биотитов, роговых обманок и ромбических пироксенов.— Минералогический сборник Львовского геол. об-ва, 1950, № 4.
- Соболев В. С. Федоровский метод. М., Госгеолтехиздат, 1954.
- Соколов Г. А. Некоторые проблемы эндогенного рудообразования и пути дальнейших исследований.— Геол. рудн. месторожд., 1961, № 5.
- Соколов Г. А., Павлов Д. И. Об источниках и роли хлора в магматогенном рудообразовании.— Проблемы генезиса руд. Докл. сов. геологов на XXII сессии МГК. Проблема № 5. М., «Недра», 1964.
- Соколов Г. А., Дымкин А. М. К вопросу классификации контактивно-метасоматических железорудных месторождений.— Геология и генезис магнетитовых месторождений Сибири. Новосибирск, «Наука», 1967.
- Татевосян Т. Ш. Условия образования щелочных сиенитов Баргуштаского хребта (Армянская ССР).— Изв. АН Армянской ССР, 1960, VIII, № 5.
- Трегер В. Е. Таблицы для оптического определения породообразующих минералов. М., Госгеолтехиздат, 1958.
- Хайбуллин И. Х., Борисов Н. М. Исследование фазовых равновесий в системе $\text{NaCl}-\text{H}_2\text{O}$ при высоких температурах.— ЖФХ, 1965, 39, № 3.
- Щербина В. В. Формы переноса химических элементов в процессах минералообразования и условия их концентрации.— Вопросы геохимии и минералогии. М., Изд-во АН СССР, 1956.
- Щербина В. В. Способы выяснения форм переноса элементов в геохимических процессах.— Геохимия, 1962, № 11.

- Bowen N. L. The binary system $\text{Na}_2\text{Al}_3\text{Si}_2\text{O}_8$ (nepheline, carnegieite) — $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ (anorthite).— Amer. J. Sci., 4th ser., 1912, 33.
- Chayes F. Relations between composition and indices of refraction in natural plagioclase.— Amer. J. Sci., Bowen vol., 1952, pt. 1.
- Colville P. A., Ernst W. G., Gilbert M. C. Relationships between cell parameters and chemical compositions of monoclinic amphiboles.— Amer. Mineralogist, 1966, 51, № 11—12.
- Ehlers E. G. The investigation of the stability relations of the Al—Fe members of the epidote group.— J. Geol., 1953, 61, № 3.
- Eitel W. Die Synthese der Skapolithe auf Grund der Beobachtungen über ihre Vorkommisse.— Tschermaks mineral und petrogr. Mitt., 1925, 38, № 1.
- Ernst W. G. Synthesis, stability relations and occurrence of riebeckite and riebeckite — arfvedsonite solid solution.— J. Geol., 1962, 70, № 6.
- Ernst W. G. Synthesis and stability relations of ferrotremolite.— Amer. J. Sci., 1966, 264, № 1.
- Eskola P. On the igneous rocks of Sviatoy Noss in Transbaikalia.— Övers. Finska Vetensk. Soc. Förhandl., 1921, 63, Abt. A., № 1.
- Eugster H. P. Heterogeneous reactions involving oxidation and reduction at high pressure and temperatures.— J. Chem. Phys., 1957, 26, № 6.
- Eugster H. P., Prostka H. J. Synthetic scapolite.— Bull. Geol. Soc. America, 1960, 71, № 12.
- Eugster H. P., Wones D. R. Stability relations of the ferruginous biotite, annite.— J. Petrology, 1962, 3, № 1.
- Fridman H. Z., Taube H. Observation on the chlorogallates and related compounds.— J. Amer. Chem. Soc., 1950, 72, № 5.
- Fyfe W. S., Turner F. J., Verhoogen J. Metamorphic reactions and metamorphic facies.— Geol. Soc. Amer. Mem., 1958, 73, № 1.
- Gamlen G. A., Jordan D. O. Spectrophotometric study of the Fe^{3+} chloro-complexes.— J. Chem. Soc., 1953, p. 1435.
- Gilbert M. C. Synthesis and stability relations of the hornblende, ferropargasite.— Amer. J. Sci., 1966, 264, № 9.
- Goldsmith J. R. Some aspects of the system $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ — CaO — Al_2O_3 .— Amer. Mineralogist., 1949, 34, № 7—8.
- Halferdahl L. B. Chloritoid, its composition, X-ray and optical properties, stability and occurrence.— J. Petrology, 1961, 2, № 1.
- Hellner E., Hinrichsen Th., Seifert E. The study of mixed crystals of minerals in metamorphic rocks.— Controls of metamorphism, Edinburgh — London, 1965.
- Hellner E., Schürmann K. Stability of metamorphic amphiboles the tremolite-ferrotremolite series.— J. Geol., 1966, 74, № 3.
- Holdaway M. J. Stability of epidote. (Abstract).— Trans. Amer. Geophys. Union, 1967, 48, № 1.
- Hoscher G. Zur untern Stabilitätsgrenze von Staurolith.— Naturwissenschaften, 1967a, H. 8.
- Hoschek G. Untersuchungen zum Stabilitätsbereich von Chloritoid und Staurolith.— Beitr. zur Mineralogie und Petrologie, 1967b, 14, № 2.
- Hsu L. C. Selected phase relationships in the system Al—Mn—Fe—Si—O—H: A model for garnet equilibria.— J. Petrology, 1968, 9, № 1.
- Jagitsch R. The synthesis of some skarn minerals from the powdered components.— Arkiv kemi, 1956, 9.
- Kennedy G. C. Pressure-volume-temperature relations in water at elevated temperatures and pressures.— Amer. J. Sci., 1950, 248, № 8.
- Meng H. M., Chang K. Geology of the Hsianghning Tin deposits, Lingwa, Hunan. Mem. Nat. Res. Inst. Geol. Acad. Sinica. Nanking, 1935, 15, № 15.
- Merrin S. The synthesis and stability of the epidotes.— Bull. Geol. Soc. America, 1960, 71, № 12.
- Michel-Levy M. Reproduction artificielle des grenats calciques: grossulaire et andradite.— Bull. Soc. franc. mineral. et cristallogr., 1956, 79.

- Morey G. M., Ingerson E. The pneumatolitic and hydrothermal alteration and synthesis of silicates.— *Econ. Geol.*, 1937, 32, suppl. № 5.
- Nitch K. H., Winkler H. G. Bildungsbedingungen von Epidot und Orthozoisit.— *Beitr. zur Mineralogie und Petrologie*, 1965, 11, № 5.
- Orville P. M. Alkali ion exchange between vapor and feldspar phases.— *Amer. J. Sci.*, 1963, 263, № 3.
- Roy D. M., Roy R. System $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$. VI. The grossularite — $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ join.— *Bull. Geol. Soc. America*, 1957, 68.
- Schreyer W. Zur Stabilität des Ferro-cordierits.— *Beitr. zur Mineralogie und Petrologie*, 1965, 11, № 3.
- Schürmann K. Hydrothermal experimentelle Untersuchungen an metamorphen monoklinen Hornblenden.— *Neues Jahrb. Mineral. Monatsh.*, 1967, H. 11.
- Smith J. V., Tuttle O. F. The nepheline-kalsilite system I. X-ray data from the crystalline phase.— *Amer. J. Sci.*, 1957, 255, № 4.
- Sourirajan S., Kennedy G. C. The system $\text{H}_2\text{O} - \text{NaCl}$ at elevated temperatures and pressures.— *Amer. J. Sci.*, 1962, 260, № 2.
- Strens R. G. J. Stability and relations of the Al-Fe epidotes.— *Mineral. Mag.*, 1965, 35, № 271.
- Turnock A. C. The stability of iron chlorites.— *Carnegie Inst. Wash Year Book*, 59, Washington. D. C., 1960.
- Turnock A. C., Eugster H. P. Fe-Al oxides: Phase relationships below 1000° C.— *J. Petrology*, 1962, 3, № 3.
- Tuttle O. F. Optical studies on alkali feldspars.— *Amer. J. Sci.*, Bowen vol., 1952, pt. 2.
- Winkler H. G. Bildung von Epidote.— *Naturwissenschaften*, 1963, 50, № 19.
- Wise W. S., Eugster H. P. Celadonite: synthesis, thermal stability and occurrence.— *Amer. Mineralogist*, 1964, 49, 7—8.
- Wones D. R. Phase equilibria of ferriannite, $\text{KF}_3^{+2} \text{Fe}^3 + \text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$.— *Amer. J. Sci.*, 1963, 261, № 6.
- Woodward Z. A., Taylor M. Y. Raman effect and solven extraction II. Spectra the tetrachloroindate and tetrachloroferrate ions.— *J. Chem. Soc.*, 1960, p. 4473.
- Yoder H. S. Stability relations of grossularite.— *J. Geol.*, 1950, 58, № 3.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ, ПРИНЯТЫХ В КНИГЕ

Аб — альбит	Не — нефелин
Альм — альмандин	Пл ₅₀ — плагиоклазы; отмечено содержание анортита
Ан — анортит	Риб — рибекит
Анд — андалузит	Ро ¹⁸ — роговые обманки; отмечено содержание глинозема (мол. %) относительно CaO : 1/2 Al ₂ O ₃ : SiO ₂
Андр — андрадит	Сдф — сидерофиллит
Анн — аннит	Сил — силлиманит
Арфв — арфведсонит	Сод — содалит
Би ₆₅ — биотиты аннит-сидерофиллитовой серии; отмечено содержание сидерофиллитового компонента	Ст — ставролит
Вю — вюстит	Фа — фаялит
Гед — геденбергит	Факт — ферроактинолит
Гел — геленит	Фанн — феррианнит
Гем — гематит	Фг — феррогастингсит
Гр ₃₀ — гранаты гроссуляр-андрадитовой серии; отмечено содержание гроссулярового компонента	Фп — ферропаргасит
Грос — гроссуляр	Фрихт — феррорихтерит
Гц — герцинит	Фэд — ферроэдентит
Ил — ильваит	Хлд — хлоритонд
Исх — тонкодисперсная смесь исходных веществ	Эг — эгирин
Ка — кальцит	Эг-Гед — эгирин-геденбергит
Кан — канкринит	Эп — эпидот
Кв — кварц	? — в таблицах: при символе минерала, когда он не поддается уверенной диагностике; на диаграммах: неопределенность положения границ, состава образующихся ассоциаций и т. д.
Кор — корунд	() — отмечены минералы, которые считаются нестабильными в данных условиях.
Кпш — калиевый полевой шпат	
Кс — калсилит	
Ма — мариолит	
Марг — маргарит	
Ме — мейонит	
Мт — магнетит	

О Г Л А В Л Е Н И Е

Предисловие	3
Глава I. Основные предпосылки и постановка задачи исследования	4
Глава II. Методика эксперимента	7
1. Техника эксперимента	7
2. Расчет давления воды	9
3. Режим парциального давления кислорода	12
Глава III. Диагностика и минералогическая характеристика твердых фаз	17
1. Биотиты	17
2. Амфиболы	21
3. Пироксены	27
4. Гранаты	29
5. Прочие твердые фазы	30
Глава IV. Устойчивость основных минералов	36
1. Гранаты гроссуляр-андрадитовой серии	36
2. Геденбергит	43
3. Биотиты аннит-сидерофиллитовой серии	46
4. Ферроактинолит	52
5. Ферропаргасит	56
6. Кремнезем с избытком магнетита	65
7. Глинозем с избытком магнетита	66
Глава V. Система $\text{CaCO}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{Fe}_3\text{O}_4$ в растворах хлоридов натрия и калия	68
1. Фазовые соотношения в системе при режиме P_{O_2} , соответствующем магнетит-железному (-виуститовому) буферу	68
2. Фазовые соотношения в системе при режиме P_{O_2} , соответствующем никель-бунзени-товому буферу	87
3. Фазовые соотношения в системе при режиме P_{O_2} , соответствующем гематит-магнетитовому буферу	92
4. Влияние парциального давления кислорода	97
5. Роль натрия и калия	98
Некоторые геологические интерпретации	101
Заключение	105
Литература	106

Игорь Юрьевич Малиновский

**ПАРАГЕНЕТИЧЕСКИЕ АССОЦИАЦИИ
МАГНЕТИТА В СИСТЕМЕ $\text{CaCO}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{Fe}_3\text{O}_4$
В РАСТВОРАХ ХЛОРИДОВ НАТРИЯ И КАЛИЯ
(экспериментальное исследование)**

Ответственный редактор
академик *Владимир Степанович Соболев*

Редактор *Н. В. Свобода*. Художник *Н. А. Савельева*. Художественный редактор *В. И. Шумаков*. Технический редактор *А. В. Семкова*. Корректор *Н. Н. Гясто*.

Сдано в набор 8 сентября 1972 г. Подписано к печати 25 мая 1973 г. МН 00555.
Бумага тип. № 2, ф-т 60×90/16, 7 печ. л., 6,9 уч.-изд. л. Тираж 800 экз. Заказ № 882.
Цена 69 коп.

Издательство «Наука», Сибирское отделение. 630099. Новосибирск, 99, Советская, 18.
4-я типография изд-ва «Наука». 630077. Новосибирск, 77, Станиславского, 25.

Замеченные опечатки

Стр.	Строка	Напечатано	Следует читать
8	2 снизу	P_{H_2}	P_{H_2O}
79	29 снизу	$\Gamma_{cd} + B_{\Gamma} + \dots$	$\Gamma_{cd} + B_{\Gamma} + \dots$
85	Подпись к рис. 29	P_O	P_{O_2}

Н. Ю. Малиновский «Парагенетические ассоциации ...»