Доклады Академии наук СССР
1972. Том 204, № 5

УДК 552.4:550.4:541.123 *ПЕТРОГРАФИЯ*

И. П. ИВАНОВ, В. Ф. ГУСЫНИН

ТОПОЛОГИЯ $T-P$-РАВНОВЕСИЙ В СИСТЕМЕ $NaAlSiO_4 - SiO_2 - H_2O$ ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ ВОДЯНОГО ПАРА

(Представлено академиком Д. С. Коржинским 3 V 1971)

Система $NaAlSiO_4 - SiO_2 - H_2O$ является одной из немногих систем, в которых достаточно полно исследованы фазовые равновесия при высоких давлениях водяного пара, включая области ликвидуса и субсолидуса. С разной степенью детальности в ней экспериментально изучены кривые плавления кварца ([1, 2]), нефелина ([1, 3, 6]), альбита ([4]), жадеита ([6]); эвтектические кривые кварц + альбит = расплав ([4, 5, 6]), кварц + жадеит = = расплав ([6]), альбит + нефелин = расплав ([6, 9]), альбит + анальцим = = расплав ([6, 9]) и кривая инконгруентного плавления анальцима по реакции: анальцим = нефелин + жидкость ([6, 9]). В области субсолидуса исследованы реакции дегидратации анальцима: анальцим = альбит + нефелин + H_2O ([9–13]), наши данные); анальцим = жадеит + H_2O ([6, 13, 14]) и твердофазовые реакции: альбит = кварц + жадеит ([6, 15]) и жадеит = = альбит + нефелин ([6, 13, 15]).

В исследуемой системе все эти равновесия, изученные разными авторами, могут быть представлены на единой $T-P$-диаграмме с учетом требований правила фаз. Предпринятую в последнее время в этом направлении попытку ([6]) нельзя считать успешной, так как авторы не учли режим воды в эксперименте.

Рассмотрим $T-P$-равновесия в трехкомпонентной мультисистеме $NaAlSiO_4 - SiO_2 - H_2O$ при условии, что давление в экспериментах задается водяным паром. В режиме опыта количество воды в реакторе находится в большом избытке против того количества ее, которое поглощается или выделяется в приведенных выше реакциях гидратации — дегидратации (включая образование расплавов, насыщенных водой). При таком режиме вода является избыточным инертным компонентом ([16]), и реакции гидратации — дегидратации в экспериментах должны протекать при максимальных значениях химического потенциала воды ($\mu_{H_2O} = \max$), которые определяются температурой и общим давлением. Виртуальными инертными компонентами в системе являются компоненты $NaAlSiO_4$ и SiO_2, в отношении которых система является двухкомпонентной. В отношении компонента H_2O она эквипотенциальна. Следовательно, нонвариантные равновесия должны включать 4 фазы, моновариантные — 3 фазы и дивариантные — 2 фазы.

Топологическое исследование мультисистемы позволяет достаточно просто установить стабильные нонвариантные точки и в первом приближении определить их координаты на общей $T-P$-диаграмме (точки пересечений экспериментально найденных моновариантных кривых). Построенная нами диаграмма состояния мультисистемы $NaAlSiO_4 - SiO_2 - H_2O$ показана на рис. 1. Она полностью отвечает правилу фаз: $n_{T,P} = K_{ин} + 2 - \Phi = 4 - \Phi$, где n — число степеней свобод, $K_{ин}$ — число виртуальных инертных компонентов, Φ — число фаз в равновесии. На диаграмме, кроме экспериментально найденных моновариантных кривых, выявились новые кривые, показанные пунктиром, которые требуют экспе-

риментального подтверждения (Аб = Жд + Ж; ЖД = Аб + Ж; Ж = = Жд + Не; Ан + Не = Ж и Ан = Аб + Ж) *. Более детально соотношения ликвидуса, солидуса и субсолидуса в системе при разных давлениях показаны на разрезах температура — состав (рис. 2).

На диаграмме (рис. 1) обозначены поля стабильности всех твердых фаз, входящих в мультисистему. Кривые плавления кварца, нефелина, альбита и эвтектические кривые Кв + Аб +и Аб + Не имеют отрицательный наклон (dT/dP), причем наклон больше у тех кривых, которые связаны с плавлением твердых фаз с более высоким содержанием натрия. Для кривых плавления нефелина, альбита и эвтектики Кв + Аб отрица-

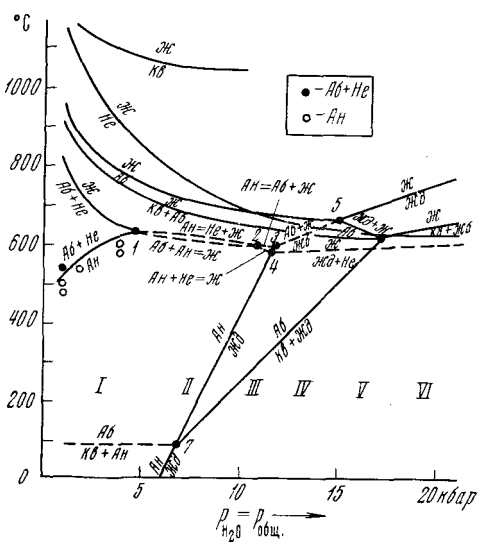

Рис. 1. Общая $T - P$-диаграмма состояния системы $NaAlSiO_4 - SiO_2 - H_2O$ по экспериментальным данным [1–15] при $p_{H_2O} - P_{общ}$. Условные обозначения: Кв — кварц, Аб — альбит, Ан — анальцим, Жд — жадеит, Не — нефелин, Ж — расплав, насыщенный водой. *1—6* — нонвариантные точки. *I—VI* — изобарические разрезы. Кружочками обозначены наши экспериментальные данные. Реакции ликвидуса: Кв + + H_2O = Ж, Не + H_2O = Ж, Аб + H_2O = Ж, Жд + H_2O = Ж, Жд + H_2O = Аб + Ж, Аб + + H_2O = Жд + Ж, Ан + H_2O = = Не + Ж, Ан + H_2O = Аб + Ж. Реакции солидуса: Кв + Аб + + H_2O = Ж; Кв + Жд + H_2O = = Ж; Аб + Не + H_2O = Ж; Аб+ + Ан + H_2O = Ж; Ан + Не + + H_2O = Ж; Жд + Не + H_2O = = Ж. Реакции субсолидуса: 2Ан = Аб + Не + $2H_2O$; Ан = = Жд + H_2O; Кв + Жд = Аб

тельный наклон сохраняется вплоть до давлений 15—17 кбар (кривая плавления альбита ограничивается нонвариантной точкой *5*, а эвтектика кварц + альбит — нонвариантной точкой *6*).

Кривые плавления жадеита и эвтектики кварц + жадеит, выходящие соответственно из нонвариантных точек *5* и *6*, наоборот, имеют положительный наклон. Переход от кривых с отрицательным наклоном к кривым с положительным наклоном в нонвариантных точках *5* и *6* связан с тем, что в области более высоких давлений альбит становится неустойчивым и вместо него стабильной оказывается более плотная фаза — жадеит.

Верхний предел устойчивости анальцима в интервале $p_{H_2O} = P_{общ} = = 5—10$ кбар ограничивается его инконгруентным плавлением (Ан = = Не + Ж; Ан = Аб + Ж). При построении этой границы было принято, что изменение состава перитектической жидкости в сторону нефелина [9] продолжается и при $p_{H_2O} > 10$ кбар. Однако этот вопрос требует специальной экспериментальной проверки. Правая граница поля анальцима (моновариантная линия Ан = Жд + H_2O), неоднократно проверенная экспериментально, имеет наклон, не свойственный для реакций гидратации — дегидратации в области субсолидуса (с увеличением p_{H_2O} расширяется поле стабильности безводной фазы). Это связано с большой разностью между мольными объемами анальцима и жадеита ($V_{Ан}$ = 96,0 см³/моль, $V_{Жд}$ — 60,5 см³/моль; V_{H_2O} — 15,7—17,6 см³/моль; для 100° p_{H_2O} = 7 кбар, а для 400° p_{H_2O} = 9 кбар).

Представленная нами общая $T - P$-диаграмма системы $NaAlSiO_4 - - SiO_2 - H_2O$ (рис. 1) весьма существенно отличается от общей $T - P$-

* Символы фаз расшифрованы в подписи к рис. 1.

диаграммы, приведенной в работе ([6]), где H_2O рассматривается как виртуальный компонент ($n = K + 2 - \Phi = 5 - \Phi$). Так, на нашей диаграмме отсутствует моновариантная линия твердофазовой реакции Жд = = Аб + Не. Линия Аб = Кв + Жд не заходит выше линий ликвидуса Аб = Ж и Жд = Ж, поля анальцима и жадеита не перекрываются между собой. В области субсолидуса поле анальцима не выходит за пределы

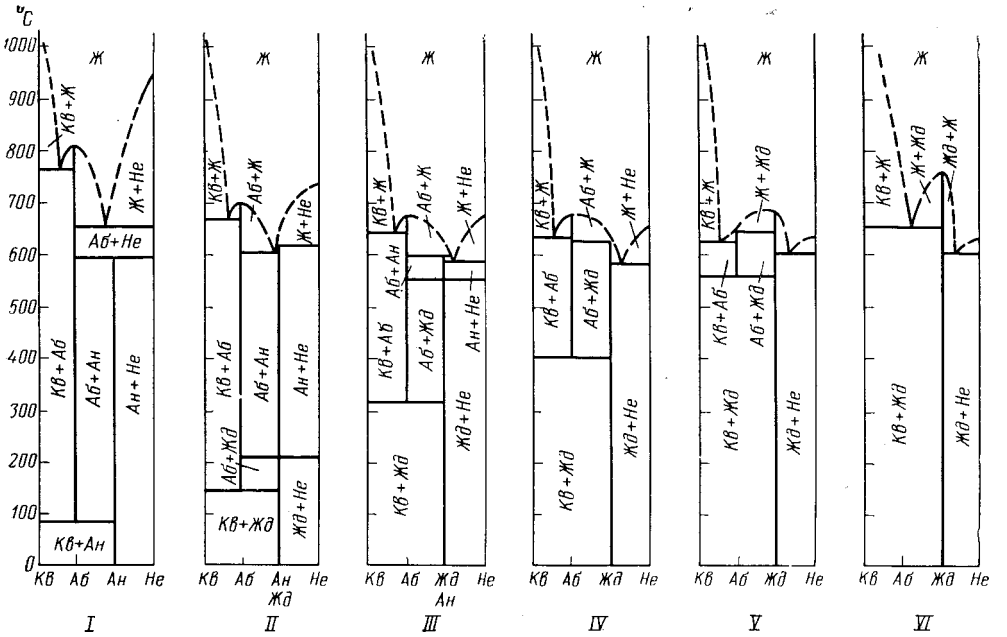

Рис. 2. Изобарические разрезы диаграммы рис. 1. Обозначения аналогичны рис. 1. Изобарические разрезы: *I* — 3; *II* — 8; *III* — 11,3; *IV* — 13; *V* — 16; *VI* — 20 кбар

поля альбита при высоких давлениях. Наша диаграмма имеет более простую топологию.

Из анализа рис. 1 и2 следует:

Диаграммы позволяют оценить максимальный эффект понижения температуры ликвидуса и солидуса в системе с избытком воды по сравнению с «сухой» системой (Bell, Roseboom, 1964—1965). Так, при $p_{H_2O} = P_{общ} = 15$ кбар температура плавления альбита понижается на 610°, эвтектики кварц + альбит — на 580°. Для природных реакций, в которых $p_{H_2O} < P_{общ}$ понижение температуры должно быть меньше указанных значений и зависеть от парциального давления воды.

Кривая плавления альбита и эвтектика кварц + альбит, имеющие на $T - P$-диаграмме отрицательный наклон, не проходят через минимум ($dT / dp = 0$) вплоть до $p_{H_2O} = 15—17$ кбар. Это позволяет заключить, что в пределах земной коры с увеличением глубины вода должна более эффективно понижать температуру плавления и кристаллизации гранитной магмы. Положение кривых ликвидуса и солидуса на рис. 1 и 2 показывает, что щелочная магма должна кристаллизоваться при более низких температурах, чем гранитная.

Из экспериментов следует, что анальцим может образоваться в процессе кристаллизации щелочной магмы на глубинах порядка 20—30 км только при допущении, что там должно иметь место высокое парциальное давление водяного пара ($\mu_{H_2O} = max$).

Институт экспериментальной минералогии
Академии наук СССР
Черноголовка Моск. обл.

Поступило
16 IV 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] H. S. Yoder, Carnegie Inst. Wash. Year Book, **57**, 189 (1958). [2] G. C. Kennedy, G. J. Wasserburg et al., Am. J. Sci., **260**, 501 (1962). [3] Y. W. Greig, F. F. W. Barth, Am. J. Sci., 5 th Ser., **35-A**, 93 (1938). [4] O. F. Tuttle, N. L. Bowen, Geol. Soc. Am. Mem., **74**, 153 (1958). [5] W. C. Luth, R. H. Yahns, O. F. Tuttle, J. Geophys. Res., **69**, 759 (1964). [6] A. L. Boettcher, P. Y. Wyllie, Am. J. Sci., **267**, 875 (1969). [7] R. W. Goranson, Am. J. Sci., 5th Ser., **35-A**, 71 (1938). [8] C. W. Burham, R. H. Yahns, Am. J. Sci., **260**, 721 (1962). [9] T. Peters, W. C. Luth, O. F. Tuttle, Am. Min., **51**, 736 (1966). [10] P. Saha, Am. Mineral., **46**, 859 (1961). [11] L. B. Sand, R. Roy, E. F. Osborn, Econ. Geol., **52**, 169 (1957). [12] H. S. Yoder, Carnegie Inst. Wash. Year Book, **53**, 121 (1953—1954). [13] M. S. Newton, G. C. Kennedy, Am. J. Sci., **266**, № 8 (1968). [14] D. T. Griggs, G. C. Kennedy, Am. J. Sci., **255**, 722 (1956). [15] M. H. Manghani, Phys. of the Earth and Planetary Interiors, **3**, 1970. [16] Д. С. Коржинский, Физико-химические основы анализа парагенезисов минералов, Изд. АН СССР, 1957.