

УДК 552+549.903.11

ПЕТРОГРАФИЯ

Академик В. С. СОБОЛЕВ

# О ЗАКОНОМЕРНОМ УМЕНЬШЕНИИ ПОЛЕЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ «ЛЕГКИХ» МИНЕРАЛОВ С УВЕЛИЧЕНИЕМ ДАВЛЕНИЯ

В простых бинарных системах повышение давления нередко приводит не только к изменению эвтектической температуры, но и к сдвигу эвтектической точки по составу. В первую очередь такой сдвиг может быть связан с различием в наклоне кривых плавления в краевых однокомпонентных системах (рис. 1). Особенно резкий сдвиг будет замечен в том случае, когда одна из однокомпонентных систем в этом отношении оказывается аномальной, т. е. твердая фаза легче жидкой и наклон кривой плавления отрицателен (рис. 2). К этому типу, в частности, относятся водные растворы солей<sup>(3)</sup>. Для силикатов примером здесь может служить система  $Zn_2SiO_4 - Co_2SiO_4$ <sup>(7)</sup>, в которой виллемит обладает указанным свойством подобно воде и висмуту. Диаграмма этой системы осложнена наличием двух серий твердых растворов, которые иллюстрируют влияние давления на пзморфизм в том случае, когда крайние члены серии отличаются координацией катионов<sup>(4)</sup>. При повышении давления от 1 атм. до 30 кбар состав твердых растворов  $CoSiO_4$  (с шестерной координацией катиона) расширяется от состава 20%  $Zn_2SiO_4$  до 60%  $Zn_2SiO_4$ , а твердые растворы  $Zn_2SiO_4$  (с четверной координацией катиона) сокращаются от 55 до 15%  $Co_2SiO_4$ .

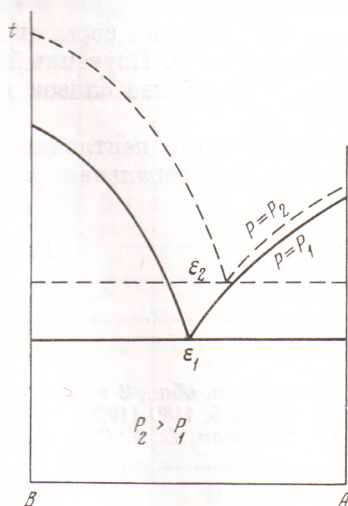


Рис. 1

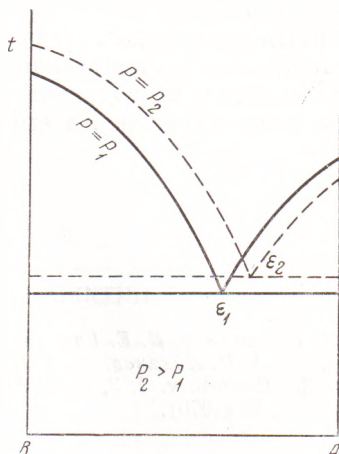


Рис. 2

Сдвиг эвтектической точки для двойных систем приблизительно можно рассчитать, пользуясь дифференциальным уравнением ван-Лаара<sup>(3)</sup>. Направление сдвига в этом уравнении определяется членом  $(\Delta V_1/\Delta Q_1 - \Delta V_2/\Delta Q_2)$ . Эти выражения входят в уравнение Клаузиуса — Клапейрона, определяющее наклон кривых плавления однокомпонентных систем. Таким образом, сдвиг эвтектической точки определяется относительной вели-

чиной разности  $\Delta t_1 - \Delta t_2$ , т. е. изменением температуры плавления отдельных компонентов, что и иллюстрируется приведенными выше диаграммами.

Исходя из сказанного, можно поставить задачу ориентировочного определения сдвига эвтектической точки в системах важнейших породообразующих силикатов, исходя из некоторых общих их свойств, определяющих  $\Delta V$  и наклон кривых температур плавления.

Для многих веществ <sup>(2, 5)</sup> установлено, что тройной точке полиморфного превращения менее плотной модификации в более плотную предшествует отчетливо выраженный максимум на кривой плавления. Диаграмма плавления для серы <sup>(2)</sup> приведена на рис. 3.

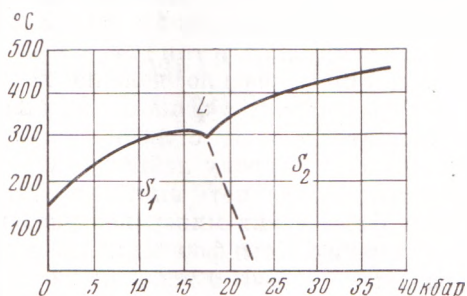


Рис. 3

Таким образом, уплотнение структуры жидкой фазы как бы предшествует полиморфному превращению, приводя к аномальному отрицательному наклону кривой плавкости. Правда, такой максимум может и отсутствовать <sup>(5)</sup>, но в этом случае вблизи точки перехода происходит значительное уменьшение наклона кривой плавления. Меньшая величина  $\Delta V$  при кристаллизации и соответственно меньший наклон кривых плавления характеризуют фазы с мало-плотной структурой уже при обычных давлениях.

Отсюда можно сделать следующее заключение. В двухкомпонентной системе, в которой один из компонентов кристаллизуется в виде фазы плотной структуры, а другой компонент характеризуется фазой мало-плотной структуры, которая при возрастании давления переходит в более плотную модификацию, в области, предшествующей полиморфному переходу, должен происходить сдвиг эвтектической точки в сторону мало-плотного компонента. Очевидно, что это правило распространяется и на системы с большим числом компонентов, в частности также на те случаи двухкомпонентных систем, где вместо полиморфного превращения происходит распад одной из фаз с уплотнением структуры, т. е. система на определенном участке перестает быть двухкомпонентной. В этом случае общий вывод можно сформулировать следующим образом.

При кристаллизации расплава в системах из двух и более компонентов, в которых образующиеся твердые фазы значительно различаются плотностью структуры, при увеличении давления сокращается поле кристаллизации мало-плотных («легких») фаз, претерпевающих затем превращения (полиморфные или с распадом) с повышением плотности.

Для породообразующих минералов это правило должно хорошо иллюстрироваться в системах, где совместно участвуют феррические (тяжелые) и силикатные (легкие) минералы. Такая закономерность уже была отмечена для частных случаев, отвечающих системе диопсид — анортит <sup>(8)</sup>, а также для более сложной псевдотрехкомпонентной системы плагиоклаз  $An_{60}$  — диопсид — энстатит <sup>(6)</sup>. Интересно отметить, что для случая анортит — диопсид <sup>(8)</sup> подобное же смещение эвтектической точки с увеличением давления установлено впервые для систем с водой. Однако здесь главной причиной такого смещения является большее понижение точки плавления анортита в присутствии избытка воды по сравнению с диопсидом. Для указанных систем уже отмечалось значение такого изменения поля кристаллизации плагиоклаза для трактовки образования анортозитов. Магма, получающаяся в результате эвтектического плавления на значительной глубине, поднимаясь в область более низких давлений, попадает в поле плагиоклаза, который будет первым кристаллизующимся

минералом. Таким образом, образование высокоглиноземистых базальтов будет связано с большой глубиной плавления. В случае накопления плагиоклаза при кристаллизационной дифференциации (по-видимому, путем всплывания) должны получаться анортозиты. Последние снова находятся в центре внимания петрологов в связи с проблемой образования анортозитовой коры на Луне. Однако давление при образовании магмы не должно превосходить величины 15–20 кбар, так как при более высоких давлениях появляется гранат, и тип диаграммы изменится.

Указанное правило должно хорошо проявляться также для систем, в которых наряду с фемическими минералами участвует лейцит. В системе лейцит — диопсид с увеличением давления эвтектическая точка должна сдвигаться в сторону лейцита, что при понижении давления (поднятия расплава) объясняет раннюю кристаллизацию лейцита в горных породах.

Из фемических минералов указанное правило, по-видимому, относится к оливину. Хотя форстерит претерпевает полиморфное превращение при давлениях более 100 кбар, наклон кривой плавления здесь значительно меньше, чем у пироксенов (<sup>1</sup>), и при увеличении давления поле кристаллизации оливина должно уменьшаться. Это хорошо согласуется с ранней кристаллизацией оливина при подъеме магмы — при понижении давления.

Выше отмечено, что в системе диопсид — анортит большой сдвиг эвтектической точки в том же направлении имеет место в системе с водой. Для силикатных минералов это тоже будет общим правилом, так как понижение температуры кристаллизации в системах с H<sub>2</sub>O здесь значительно больше, чем для минералов фемических (<sup>1</sup>). Таким образом, сделанный вывод относится не только к сухим системам, но и к системам с водой.

Применение указанного простого правила для ряда систем, еще не изученных в области высоких давлений, может помочь петрографу при рассмотрении процессов образования магм и кристаллизации горных пород.

В заключение автор выражает сердечную благодарность В. А. Киркинскому и В. В. Ревердатто за полезные советы при обсуждении данной проблемы.

Институт геологии и геофизики  
Сибирского отделения  
Академии наук СССР  
Новосибирск

Поступило  
10 XII 1973

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Н. Л. Добрецов и др., Фации метаморфизма, М., 1970. <sup>2</sup> И. Е. Пауков и др., В сборн. Работы по физике твердого тела, в. 1, Новосибирск, 1967. <sup>3</sup> И. Пригожин, Р. Дефей, Химическая термодинамика, Новосибирск, 1966. <sup>4</sup> В. С. Соболев, ДАН, т. 160, № 2 (1965). <sup>5</sup> С. М. Струшов, УФН, т. 96, 3 (1968). <sup>6</sup> R. F. Emslie, Carnegie Inst. Year Book, № 69, 1971, p. 148. <sup>7</sup> L. A. Taylor, P. M. Bell, A. Muir, *ibid.*, v. 69 (1970). <sup>8</sup> H. S. Yoder jr., *ibid.*, v. 53 (1954). <sup>9</sup> H. S. Yoder jr., *ibid.*, v. 64 (1965).