Доклады Академии наук СССР
1976. Том 228, № 6

УДК 549.07.+550.89+552.11

ГЕОХИМИЯ

В. И. ФОНАРЕВ, Г. Я. КОРОЛЬКОВ

РАВНОВЕСИЕ АССОЦИАЦИИ ОРТОПИРОКСЕН, КУММИНГТОНИТ, МАГНЕТИТ, КВАРЦ В ИНТЕРВАЛЕ ДАВЛЕНИЙ 1000—5000 кг/см² И ПРИ БУФЕРЕ NNO

(Представлено академиком Д. С. Коржинским 22 I 1976)

Для понимания физико-химических условий образования пород железисто-кремнистых формаций, включающих крупнейшие месторождения железистых кварцитов, важное значение имеют данные по положению равновесия Cum+Mt⇌Opx±Qz. Эта реакция фиксирует смену условий метаморфизма (T, $P_{общ}$, P_{H_2O}, f_{O_2}) при переходе куммингтонитсодержащих пород в пироксенсодержащие. Нами впервые было проведено экспериментальное изучение этой реакции при давлениях $P_{общ}=P_{H_2O}$ 1000, 3000, 5000 кг/см² при летучести кислорода, отвечающей никель-бунзенитовому буферу (NNO). Опыты проводились на гидротермальных установках внешнего нагрева. Давление воды в реакторах задавалось и регулировалось при помощи мультипликатора и измерялось трубчатым манометром марки СВ с точностью 25—50 кг/см². Температура в процессе опытов поддерживалась автоматически и измерялась хромель-алюмелевой термопарой с точностью ±5° С. В качестве исходного материала для экспериментов использовались минеральные смеси, состоящие из синтетических ортопироксенов, магнетита и кварца и природных куммингтонитов. Последние, по данным химического анализа, не содержали существенных количеств примесных компонентов. Составы смесей представлены в табл. 1.

Таблица 1*

№ смеси	Валовый состав смеси	Содержание исходных минералов в смеси, мг					
		Cum_{78}	Cum_{58}	Opx_{60}	Opx_{50}	Mt	Qz
I-А	Cum_{90}	5,0	–	4,7	–	10,6	9,7
I-Б	Cum_{80}	5,0	–	–	7,5	6,4	6,1
IX	Cum_{80}	–	6,8	5,6	–	7,1	6,4

* Cum — куммингтонит, Opx — ортопироксен, Qz — кварц (α), Mt — магнетит. В индексе — железистость минерала (мол.%).

Для каждого опыта навеску приготавливали отдельно взвешиванием всех минералов с последующим тщательным растиранием в спирте. Полученную смесь (порядка 25—30 мг) вместе с требуемым количеством воды герметизировали в тонкостенной платиновой ампуле, которую, в свою очередь, помещали в золотую ампулу с буферной смесью. Продукты опыта изучали оптическим и рентгеновским методами. За равновесные принимались результаты, в которых наблюдалось полное исчезновение одной из фаз — куммингтонита или пироксена.

В температурном интервале, близком к равновесному, где скорости реакций значительно уменьшались (обычно этот интервал не превышал ±10—15°), о направлении реакции судили по относительному уменьше-

Таблица 2

№ оп.	T, °С	P, кг/см²	Продолж. опыта, сут.	Смесь	Валовый состав смеси	Ассоциация после опыта
536	650	1000	10	I-А	Cum_{90}	Cum, Mt, Qz
678	710	1000	10	I-А	Cum_{90}	Cum, Opx, Mt, Qz
707	710	1000	11	оп. 678	Cum_{90}	Cum, Mt, Qz
635	720	1000	9	I-А	Cum_{90}	Cum≈Opx, Mt, Qz
667	720	1000	10	оп. 635	Cum_{90}	Cum≈Opx, Mt, Qz
593	670	1000	11	I-Б	Cum_{80}	Cum, Mt, Qz
704	680	1000	22	I-Б	Cum_{80}	Cum, Mt, Qz
658	700	1000	10	I-Б	Cum_{80}	Cum, Opx, Mt, Qz
706	700	1000	11	оп. 658	Cum_{80}	Cum, Mt, Qz
661	700	1000	10	IX	Cum_{80}	Cum, Mt, Qz
679	710	1000	10	IX	Cum_{80}	Cum≫Opx, Qz, Mt
632	720	1000	9	I-Б	Cum_{80}	Cum≈Opx, Qz, Mt
666	720	1000	10	оп. 632	Cum_{80}	Cum, Mt, Qz
662	720	1000	10	IX	Cum_{80}	Cum≫Opx, Mt, Qz
659	730	1000	10	I-Б	Cum_{80}	Opx, Mt, Qz
660	740	1000	10	I-Б	Cum_{80}	Opx, Mt, Qz
692	680	3000	9	IX	Cum_{80}	Cum, Mt, Qz
675	720	3000	8	IX	Cum_{80}	Cum≫Opx, Mt, Qz
676	740	3000	8	IX	Cum_{80}	Cum, Mt, Qz
688	750	3000	10	IX	Cum_{80}	Cum≫Opx, Mt, Qz
677	760	3000	8	IX	Cum_{80}	Cum>Opx, Mt, Qz
693	760	3000	7	оп. 677	Cum_{80}	Cum, Mt, Qz (сл.)
694	770	3000	7	IX	Cum_{80}	Cum>Opx, Mt, Qz
695	780	3000	7	IX	Cum_{80}	Opx, Mt, Qz (сл.)
767	800	3000	6	IX	Cum_{80}	Opx, Mt, Qz
629	730	5000	6	I-А	Cum_{90}	Cum, Mt, Qz
646	750	5000	5	I-А	Cum_{90}	Cum, Mt, Qz
670	770	5000	6	I А	Cum_{90}	Cum, Mt, Qz
673	780	5000	6	I-А	Cum_{90}	Cum<Opx, Mt, Qz
671	790	5000	6	I А	Cum_{90}	Opx, Mt, Qz
731	710	5000	4	IX	Cum_{80}	Cum, Mt, Qz
643	720	5000	9	I-Б	Cum_{80}	Cum, Mt, Qz
628	730	5000	6	I-Б	Cum_{80}	Cum, Mt, Qz
730	760	5000	4	IX	Cum_{80}	Cum≫Opx, Mt, Qz
672	770	5000	6	I-Б	Cum_{80}	Cum, Mt (сл.), Qz
674	780	5000	6	IX	Cum_{80}	Cum≪Opx, Mt
768	800	5000	5	IX	Cum_{80}	Opx, Mt, Qz

Примечание. Знак ≈ означает, что соотношение количества Cum и Opx не изменялось по сравнению с исходной навеской; знак > — количество Cum увеличилось по сравнению с Opx; знак < — количество Cum уменьшилось по сравнению с Opx; сл.— следы фазы.

нию или увеличению количества фаз по сравнению с исходной навеской. При этом учитывали также изменение составов фаз. В ряде случаев, когда результаты были недостаточно определенными, ставили повторные опыты с той же навеской, которую предварительно еще раз тщательно растирали.

Данные экспериментов представлены в табл. 2. Анализ их показывает, что экспериментально фиксируемая температура равновесия не зависит от валового состава исходной смеси и состава исходных минералов. Во всех случаях метастабильная фаза разлагается, а стабильная растет с одновременным изменением своего состава *.

Экспериментальная кривая изученной моновариантной реакции, вместе с данными некоторых экспериментов, представлена на рис. 1. Анализ результатов экспериментов показывает, что при давлениях 1000, 3000 и 5000 кг/см² равновесные температуры соответственно равны 725, 773 и 778° С.

Ранее нами было проведено экспериментальное исследование зависимости составов куммингтонитов и ромбических пироксенов в ассоциации

* Составы фаз нами не приводятся, поскольку анализ их не является задачей настоящей статьи.

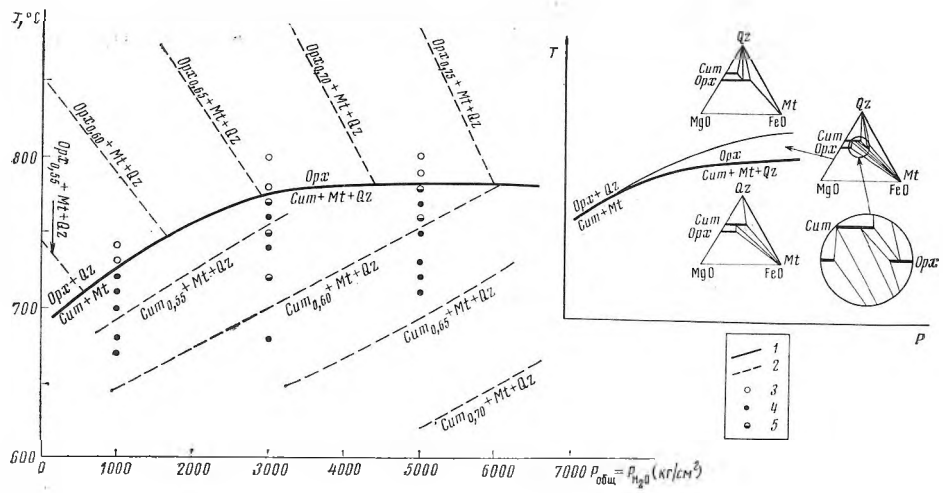


Рис. 1. Равновесие реакции дегидратации куммингтонита по экспериментальным данным. $P_{общ}=P_{H_2O}\cdot f_{O_2}$ соответствует буферу NNO. *1* – экспериментальная кривая моновариантной реакции Cum+Mt⇌Opx±Qz; *2* – изолинии составов Opx и Cum в ассоциации с Mt и Qz; *3* — в продуктах опытов присутствует ассоциация Opx+Mt+Qz; *4* – в продуктах опытов присутствует ассоциация Cum+Mt+Oz; *5* – в продуктах опытов присутствует ассоциация Opx+Cum+Mt+Qz. В правом верхнем углу — схема смены минеральных парагенезисов с учетом линии экстремальных составов Opx и Cum (тонкая сплошная линия)

с кварцем и магнетитом от температуры и давления при летучести кислорода, соответствующей NNO-буферу. Полученные данные позволили определить существенное отрицательное отклонение от идеальности твердых растворов куплферит-грюнеритового ряда в интервале температур 600—720° С и положительное при более высоких температурах. Для модели нерегулярных симметричных растворов найдена следующая зависимость первого коэффициента в уравнении Гуггенхейма ([1]) от температуры:

$$A_0^{Cum}=7643{,}8447-19274{,}2034\,(10^3/T)+36534{,}25\,(10^3/T)^2-$$
$$-25033{,}3499\,(10^3/T)^3.$$

Пироксеновые твердые растворы отличаются слабым положительным отклонением от идеальности ([2]), уточненной на основании полученных нами экспериментальных данных. Найдено:

$$A_0^{Opx}=11307-33862\,(10^3/T)+35135\,(10^3/T)^2-11202\,(10^3/T)^3.$$

$$A_1^{Opx}=1789-3612\,(10^3/T)+2008\,(10^3/T)^2.$$

$$A_2^{Opx}=-13863+41051\,(10^3/T)-40299\,(10^3/T)^2+13426\,(10^3/T)^3.$$

Для минимальных реакций:

$$FeSi_{8/7}O_{22/7}(OH)_{2/7}+{}^1/_6O_2={}^1/_3Fe_3O_4+{}^8/_7SiO_2+{}^1/_7H_2O, \qquad (1)$$

$$3FeSiO_3+0{,}5O_2=Fe_3O_4+3SiO_2 \qquad (2)$$

определены константы равновесия и их зависимости от температуры, представленные на рис. 2. Сопоставление всех полученных экспериментальных и расчетных данных позволило оценить составы сосуществующих ортопироксена и куммингтонита, которые вдоль линии моновариантного равновесия при давлениях 1000, 3000 и 5000 кг/см² соответственно равны:

$Opx_{0,568}$—$Cum_{0,512}$; $Opx_{0,657}$—$Cum_{0,525}$; $Opx_{0,723}$—$Cum_{0,570}$.

На рис. 1 показаны изолинии составов ортопироксена и куммингтонита, рассчитанные с использованием всех вышеназванных данных. При расчетах применялась следующая формула:

$$\lg K^{e}_{T,P=1} = -(m \lg a^{Fe} + n \lg f_{O_2} - q \lg f_{H_2O}) + \frac{\Delta V^s (P-1)}{4{,}5757T},$$

где $K^{e}_{T,P=1}$ и a^{Fe} — соответственно константа равновесия и активность железистого минала в фазе (пироксене или куммингтоните), найденные нами из экспериментальных данных; f_{O_2}, f_{H_2O} — соответственно летучести кислорода (для буфера NNO) и воды по данным ([3], [4]); m, n, q — стехиометрические коэффициенты реакций; T — температура (°K); P — давление; ΔV^s — объемный эффект реакций.

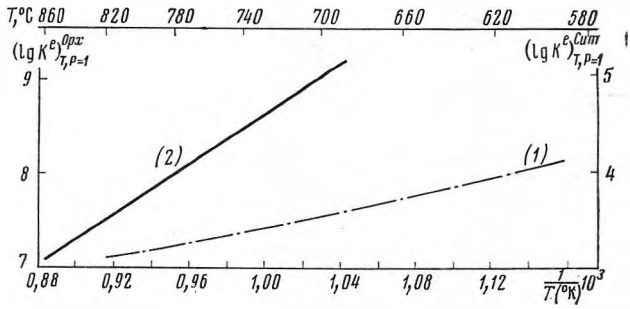


Рис. 2. Зависимость константы равновесия реакций (1) и (2) от температуры

Как видно из рис. 1, с ростом давления железистость ортопироксена и куммингтонита в ассоциации с магнетитом и кварцем заметно увеличивается. С ростом температуры железистость ортопироксена повышается, а куммингтонита падает.

Из рис. 1 видно, что до давления порядка 1100—1200 кг/см^2 и температуры около 730° С дегидратация куммингтонита происходит по схеме: Cum+Mt⇌Opx+Qz. При более высоких давлениях и температурах схема реакции меняется: Cum+Mt+Qz⇌Opx. Это связано с линейной зависимостью отношения SiO_2/MgO в сосуществующих ортопироксенах и куммингтонитах, т. е. с наличием при этих T—P—f_{O_2}-параметрах «бокового» экстремума ([5]). На этом же рисунке (в верхнем правом углу) схематично показаны минеральные парагенезисы, соответствующие различным полям T—P-диаграммы с учетом положения линии экстремальных составов.

Институт экспериментальной минералогии
Академии наук СССР
Черноголовка Московской обл.

Поступило
7 XII 1975

ЛИТЕРАТУРА

[1] *E. A. Guggenheim,* Trans. Farad. Soc., v. 33, 151 (1937). [2] *S. K. Saxena,* Am. Mineral., v. 57, № 11—12, 1782 (1972). [3] *H. P. Eugster, D. R. Wones,* J. Petrol., v. 3, № 1, 82 (1962). [4] *C. W. Burnham, I. R. Hollowaij, N. F. Davis,* Department of Geochem. and Mineral. College of Earth and Mineral. Sci., Pennsylvania State University, 1968. [5] *Д. С. Коржинский,* Теоретические основы анализа парагенезисов минералов, «Наука», 1973.