

## Литература

1. *Marzocchi W, Scandone R., Mulargia F.* The tectonic setting of mount Vesuvius and correlation between its eruptions and the earthquakes of the Southern Apennines. // *Journal of Volcanology and Geothermal Research.* 1993. Vol.58. P.27-41
2. *Joron J.J. et al.* Chemistry and petrography. In: R. Santacrose (Editor), *Somma-Vesuvius. Quad. "La Ricerca Scientifica"*, CNR, 114, 1987, p. 105-174.
3. *Villemant et al.* Geochemistry of Vesuvius volcanic during 1631-1944 period // *Journal of volcanology and geothermal research.* 1993. Vol.58. P.291-313
4. *Belkin H.E. et al.* Fluid inclusions from ejected Mt. Somma-Vesuvius nodules // *American mineralogist.* 1985. Vol.70. P.289-303
5. *Рябчиков И.Д.* Состав верхней мантии Земли // *Геохимия*, 1997, № 5, с.1-11.
6. *Wilson M.* Igneous petrogenesis a global tectonic approach. London. 1988. 465p.
7. *Belkin H.E., De Vivo B.* Fluid inclusions studies of ejected nodules from plinian eruptions of Mt. Somma-Vesuvius // *Journal of Volcanology and Geothermal Research.* 1993. Vol.58. P.89-100
8. *Ayuso R.A. De Vivo B. Rolandi G.* Geochemical and isotopic (Nd-Pb-Sr-O) variations bearing on the genesis of volcanic rocks from Vesuvius, Italy // *Journal of volcanology and geothermal research.* 1998. Vol.82. P.53-78.
9. *Ритман А.* Вулканы и их деятельность. М., Мир, 1964. 312 с.
10. *Vezzoli L.* Progetto finalizzato "Geodinamica". Roma: Consiglio nazionale delle ricerche, 1988
11. *Жариков В.А. и др.* Физико-химические условия скарнообразования // *Условия образования рудных месторождений.* Тбилиси. 1982. С.560-582.
12. *Коржинский Д.С.* Кислотно-основное взаимодействие в силикатных расплавах и направление котектических линий. // *Доклады АН СССР.* 1959. Т.128. № 2. С.383-386.
13. *Жариков В.А.* Основы физико-химической петрологии. Москва: Изд-во МГУ, 1976. 420с.
14. *Жариков В.А.* Флюидно-магматическая дифференциация основных магм // *Геология и геофизика.* 1986. № 7. С.35-40
15. *Жариков В.А.* Зависимость парагенезисов магматических пород от режима щелочей // *Петрология.* 1999. Т.7. № 4. С.340-355.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ МИНЕРАЛЬНОГО РАВНОВЕСИЯ КЛИНОПИРОКСЕН – БИОТИТ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ МИНЕРАЛОГЕНЕЗА ЩЕЛОЧНЫХ ПОРОД

*Ковальский А.М., Ковальская Т.Н.*

*Институт экспериментальной минералогии РАН, 142432, Московская область,  
г.Черноголовка, ул. Институтская, д. 4, e-mail: [kovalsky@iem.ac.ru](mailto:kovalsky@iem.ac.ru), тел./факс:(49652)44425*

### Введение

Ассоциация клинопироксена с биотитом - одна из наиболее распространенных в магматических, метасоматических и метаморфических породах, в том числе и в породах повышенной щелочности. Клинопироксен - биотитовый геотермометр, построенный на основе эмпирических данных по составам сосуществующих природных  $Sr_{rx}$  и  $Bi$  был предложен Л.Л. Перчуком. Однако применительно к щелочным породам его трудно использовать вследствие отсутствия данных по термодинамике щелочных пироксенов и влияния щелочных компонентов на распределение магния и железа между пироксеном и биотитом. Целью настоящей работы было экспериментальное исследование обменных равновесий (распределения Fe и Mg) в системе щелочной пироксен ряда диопсид (Di) – геденбергит (Hed) – биотит (флогопит-аннитового ряда) для калибровки геотермометра.

### Экспериментальное исследование

Экспериментальное изучение обменных равновесий (распределения Fe и Mg) в системе клинопироксен (диопсид - геденбергит) - биотит (флогопит - аннит) для калибровки геотермометра на их основе проведено при  $T=600-750^{\circ}C$  и  $P=1.5-2$  кбар. Опыты проводились на гидротермальных установках с внешним нагревом и холодным затвором в золотых

ампулах. В качестве исходных компонентов использовались гелевые смеси диопсида, геденбергита, флогопита и аннита, синтетические конечные члены системы и природный флогопит состава  $K_{0.96}Na_{0.04}Mg_{2.56}Fe_{0.39}Ti_{0.05}Al_{1.16}Si_{2.85}O_{10}(OH)_2$  из Ковдорского месторождения. Потенциал кислорода в опытах контролировался буферной смесью железа + вюстит во внутренней платиновой ампуле или измельченным графитом спектральной чистоты, добавляемым непосредственно в реакционную смесь. Соотношение навеска : флюид варьировало от 5:1 до 10:1. Состав флюида задавался либо дистиллированной водой, либо (для активации реакций рекристаллизации) водным раствором KF концентрации 5 мас.%. Длительность опытов в зависимости от температуры составляла 21 – 66 суток. Продукты опытов анализировались микрозондовым методом с точностью до 2 мол.%.

**1. Опыты при T=600°C, P=1.5 кбар.** В качестве исходных компонентов были использованы гелевые смеси диопсида, геденбергита, аннита, природный флогопит и дистиллированная вода. В качестве буферной применялась смесь железо + вюстит. Продолжительность опытов составила 21 сутки. Продукты опытов представлены клинопироксенами, биотитами нескольких составов, в двух опытах амфиболом и в одном опыте встречен калиевый полевой шпат. Составы полученных пироксенов соответствуют ряду геденбергит - диопсид. Во всех опытах, несмотря на различный состав исходных смесей, наблюдалось изменение состава пироксенов и биотитов от исходно заданных. Магнезиальность биотитов после опытов снизилась, а состав пироксенов сместился в сторону диопсидового минала. Разброс составов отдельных зерен пироксенов в одном опыте достаточно велик, его можно объяснить использованием в качестве стартового материала природного флогопита (обладающего низкой реакционной способностью по сравнению с гелевой смесью) и недостаточной продолжительностью экспериментов при заданных P-T условиях.

**2. Опыты при T=750°C, P=1.5 кбар.** С целью расширения составов исходных компонентов в этой серии были использованы смеси гелей конечных миналов систем диопсид - геденбергит и флогопит - аннит и дистиллированная вода. Постоянство потенциала кислорода поддерживалось смесью железо + вюстит. Длительность опытов - 28 суток. В продуктах опытов диагностированы амфиболы нескольких составов и кварц. Таким образом, в результате этой серии опытов не удалось достигнуть равновесия пироксен - биотит. По-видимому, в ходе экспериментов из реакционных гелевых смесей быстро синтезируются стабильные фазы (кварц, амфибол нескольких составов), меняющие состав реагирующих компонентов и препятствующие кристаллизации не только пироксена, но и биотита.

**3. Опыты при T=650°C, P=2 кбар.** В качестве исходных компонентов использованы подготовленные гелевые смеси диопсида, геденбергита, флогопита и аннита. В отличие от предыдущих серий экспериментов, гелевые смеси железосодержащих компонентов, отвечающих составам геденбергита и аннита были предварительно восстановлены в среде водорода в течение 2-3 часов при температуре 550°C. В один опыт загружались по две смеси геденбергит + флогопит или диопсид + аннит, взятых в весовых соотношениях 1:4, 1:1 и 4:1 и подход к равновесию осуществлялся с двух сторон. Для поддержания постоянного потенциала кислорода в опытах использовался графит. Для активации реакции в качестве флюида в опытах было решено применить водный раствор KF (~5%) в количестве 20 вес. % от массы навески. Продолжительность опытов составила 23 суток. Продукты опытов представлены мелкокристаллическим агрегатом зерен и отдельными более крупными (иногда до 50 мкм) чешуйками биотита и кристаллами клинопироксена размером до 30 мкм. В продуктах двух опытов встречены отдельные изометричные зерна железистого граната (андрадита) размером 10-50 мкм.

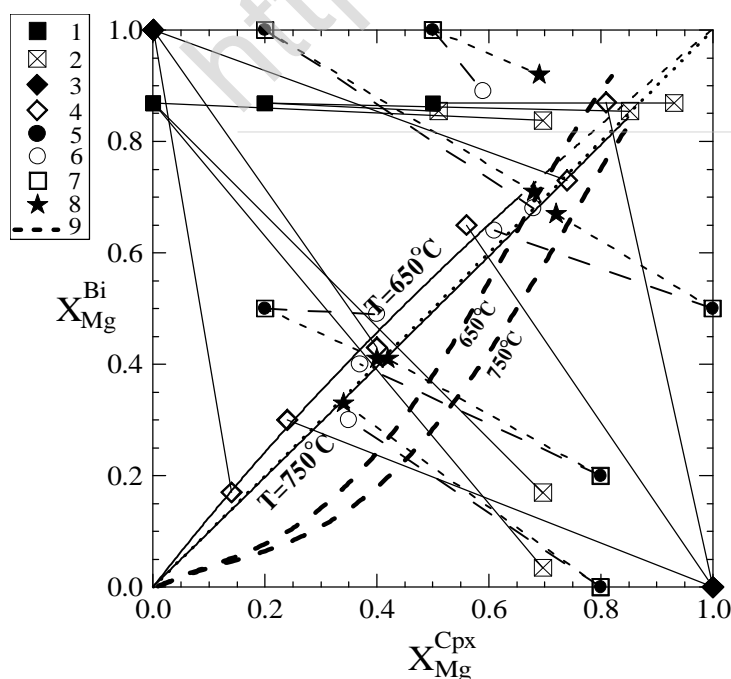
Биотит и пироксен в продуктах одного опыта по данным микрозондового анализа имеют устойчивый состав с минимальными вариациями. Составы полученных пироксенов представлены бинарным твердым раствором геденбергит - диопсид, а биотитов - твердым

раствором флогопит - аннит. Во всех опытах произошло существенное изменение состава пироксенов и биотитов от исходно заданных.

Для проведения обменных опытов с исходными кристаллическими фазами, при различных P-T параметрах (в интервале T=450-750°C и P=1-2 кбар) проведен синтез диопсида, геденбергита, флогопита и аннита. В качестве стартовых материалов в опытах применялись гелевые смеси (для Fe- содержащих составов – смеси, предварительно восстановленные в среде водорода при T=550°C), FeC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O, сидерит, Fe(карб.). В результате экспериментов были синтезированы стехиометричные кристаллические фазы, составы которых отвечают стехиометрии минералов диопсида, геденбергита, флогопита и аннита. Для всех синтезированных минералов проведено рентгеновское исследование и уточнены параметры элементарных ячеек.

**4. Опыты при T=750°C, P=2 кбар.** В качестве исходных компонентов использованы синтетические диопсид, геденбергит, флогопит и аннит. Для поддержания постоянного потенциала кислорода в опытах использовался графит, в качестве флюида применялся водный раствор KF (~5%) в количестве 20 вес. % от массы навески. Опыты с исходными синтетическими минералами проводились двумя последовательными сериями по 33 сут. Продукты первой серии опытов представлены хорошо раскристаллизованными зернами биотита и клинопироксена, иногда зональными. В ряде опытов диагностированы калиевый полевой шпат, кальцит и железистый гранат - андрадит. Исходными компонентами во второй серии опытов служили тщательно перетертые продукты первой серии экспериментов с добавлением графита и флюида. Основную часть продуктов этих опытов представляют гомогенные по составу кристаллы биотита и клинопироксена размером до 20-30 мкм, реже встречаются крупные зерна калиевого полевого шпата и кальцита. В нескольких опытах в виде единичных реликтов размером <5 мкм в центральных частях зерен Crx диагностированы клинопироксены исходных составов.

Равновесные составы клинопироксенов и биотитов, синтезированных при T=650 и 750°C и P=1.5-2 кбар представлены на рис. 1. Как видно на рисунке, по нашим экспериментальным данным, распределение магния и железа в системе диопсид - геденбергит – флогопит - аннит близко к идеальному. Жирными пунктирными линиями на рисунке приведены изотермы (650 и 750°C) для равновесных клинопироксенов и биотитов, построенные по данным [1]. Как видно из рисунка, результаты настоящей работы существенно отличаются от данных [1], что может быть объяснено тем, что в работе [1] для построения геотермометра использовались данные по равновесиям природных минералов.



**Рис. 1. Распределение Mg и Fe между клинопироксенами ряда Di-Hed и биотитами ряда Phl-Ann по данным экспериментов при:**

1, 2 - T=600°C, P=1.5 кбар (первая цифра - составы исходных компонентов, вторая - составы Crx и Bi после опытов),

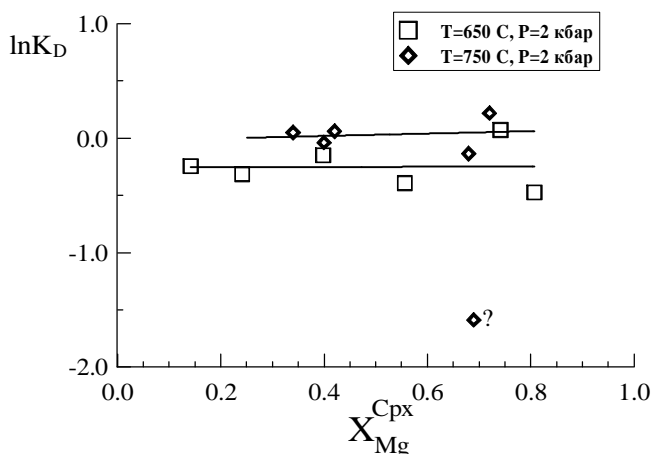
3, 4 - T=650°C, P=2 кбар,

5, 6 - T=750°C, P=2 кбар

(первая серия опытов),

7, 8 - T=750°C, P=2 кбар (вторая серия опытов),

9 - изотерма 650°C по данным Перчука и Рябчикова, 1976 (по природным парагенезисам).



**Рис. 2. Концентрационные зависимости логарифмов коэффициентов распределения Mg и Fe между биотитом и пироксеном при T=650 и 750°C и P=2 кбар.**

Так, в составе природных клинопироксенов, возможно присутствие глинозема (в виде жадеитового минала) и марганца, в биотитах – истонит-сидерофиллитового минала.

Равновесные распределения Mg и Fe между биотитом и пироксеном при T=650 и 750°C и P=2 кбар описываются линейными зависимостями  $\ln K_D$  от состава клинопироксена (рис. 2):

$$\begin{aligned} T=650^\circ\text{C} & \quad \ln K_D = 0.0137611 \cdot X(\text{Mg})_{\text{Cpx}} - 0.257398 \\ T=750^\circ\text{C} & \quad \ln K_D = 0.105541 \cdot X(\text{Mg})_{\text{Cpx}} - 0.0231298 \end{aligned}$$

### Выводы

1. При T=600-750°C и P=1.5-2 кбар изучено распределение Mg и Fe в системе пироксен – биотит.
2. При всех параметрах проведенных экспериментов показано существенное смещение обменной реакции.
3. В опытах, проведенных при T=650 и 750°C, P=2 кбар получены равновесные составы пироксена и биотита и показано, что распределение магния и железа в системе диопсид - геденбергит – флогопит - аннит близко к идеальному.
4. С помощью линейных функций выведены зависимости  $\ln K_D$  от состава клинопироксена при T=650 и 750°C, P=2 кбар.

*Работа выполнена при поддержке РФФИ, гранты 06-05-64904, 07-05-00217, грантов Президента РФ МК-2948.2006.5, МК-3499.2006.5 и Фонда содействия отечественной науке.*

### Литература

1. Перчук Л.Л., Рябчиков И.Д. Фазовое соответствие в минеральных системах. М.: Недра, 1976. 287 с.

## СИНТЕЗ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПИРОКСЕНОВ ЩЕЛОЧНЫХ ПОРОД

*Ковальский А.М., Ковальская Т.Н., Котельников А.Р.*

*Институт экспериментальной минералогии РАН, 142432, Московская область, г.Черноголовка, ул. Институтская, д. 4, e-mail: [kovalsky@iem.ac.ru](mailto:kovalsky@iem.ac.ru), тел./факс:(49652)44425*

Клинопироксены системы диопсид - геденбергит - эгирин являются главными породообразующими минералами щелочных магматических комплексов. Поэтому изучение минеральных равновесий с их участием позволит оценить T-P- параметры минералогенеза. С целью определения термодинамических свойств клинопироксенов щелочных пород был