

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ ОБРАЗОВАНИЯ Al-F СФЕНА В РУДНО-МЕТАСОМАТИЧЕСКИХ ПОРОДАХ БЕРЕЗИТОВОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

© 2012 г. О. В. Авченко*, А. С. Вах*, К. В. Чудненко**, О. И. Шарова*

* Дальневосточный геологический институт ДВО РАН

690022, Владивосток, просп. 100-летия Владивостоку, 159; e-mail: sirenevka@mail.ru

** Институт геохимии СО РАН
664033, Иркутск, ул. Фаворского, 1А;

Поступила в редакцию 23.06.2010 г.

Принята к печати 20.05.2011 г.

В статье рассматриваются минеральные парагенезисы, состав и термодинамические условия образования фтор-глиноземистого сфена (гротита), впервые выявленного авторами в рудоносных породах Березитового месторождения Дальнего Востока России. Содержания алюминия и фтора (в формульных единицах, данные микрозонда) в изученных гротитах в среднем составляют: 0.45 и 0.42 – в обр. 1374, 0.32 и 0.32 – обр. 1306, 0.35 и 0.33 – обр. 96. Установлено, что появление гротита в изученных минеральных образованиях происходит в парагенезисе с хлоритом, ильменитом (пирофанитом), магнетитом, с отчетливым наложением этого парагенезиса на первичные гранат-биотитовые ассоциации, что позволяет оценить диапазон формирования гротитов по температуре в 400–500°C. На основе привлеченных экспериментальных данных по минеральному равновесию Al-F сфен-флюорит-анортит предложен сфеновый фториметр для оценки фтористости флюида для равновесия Al-F сфен – плагиоклаз – рутил – фторсодержащий водный флюид. По модельным расчетам установлено, что максимальная величина концентрации фтора во флюиде при образовании наиболее богатого фтором Al-F сфена в условиях температур и давлений образования метасоматических пород Березитового месторождения могла достигать величины 300–500 мг на килограмм водного раствора. Уровень фтористости флюида при образовании Al-F сфена на изученном месторождении вполне сопоставим с уровнем фтористости флюида при образовании грейзенов и редкометалльных пегматитов, однако, этот уровень, достигался только на самых заключительных стадиях формирования месторождения.

Ключевые слова: гротит, минеральные ассоциации, Березитовое месторождение, термодинамическое моделирование, условия образования, фториметр.

ВВЕДЕНИЕ

Сфен (титанит) – минерал с теоретической формулой $(Ca, REE)(Ti, Al, Fe)SiO_4(O, OH, F)$ встречается в магматических, метаморфических и метасоматических горных породах в широком спектре геохимических обстановок и *P-T* условий. Структура сфена допускает различные катионные и анионные изоморфные замещения. Так, в позицию Ca могут входить катионы Na^+ , Mn^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , REE^{3+} ; позиция Ti может заполняться катионами Mg^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+} , Cr^{3+} , Zr^{4+} , Sn^{4+} , V^{5+} , Nb^{5+} , Ta^{5+} ; а позиция Si – P^{5+} и $4H^+$. Анионный изоморфизм наблюдается в позиции O1, в которую могут входить F^- , Cl^- и группа OH^- [1]. Главные изоморфные замещения характерны для Ti-позиции, в которую входят Al^{3+} и Fe^{3+} , причем

компенсация избыточной валентности происходит по двум схемам: $Al, Fe^{3+} + F^- = Ti^{4+} + O^{2-}$ и $Al, Fe^{3+} + OH^- = Ti^{4+} + O^{2-}$ [1–4].

Первая схема изоморфизма описывается системой с конечными членами $CaTiSiO_4O$ – $CaAlSiO_4F$, причем богатую алюминием разновидность сфена назвали гротитом – в честь известного немецкого минералога Пауля Гроте, который впервые описал его в сиенитах из окрестностей г. Дрездена [5]. Замещение этого типа изоструктурно [1], а в экспериментах установлена полная смешимость компонентов $CaTiSiO_4O$ и $CaAlSiO_4F$ [6, 7]. Второй тип изоморфизма описывается системой с конечными членами $CaTiSiO_4O$ и $CaAlSiO_4(OH)$. Компонент $CaAlSiO_4(OH)$ называется вьюагнатитом (vuaagnatite) в честь швейцарского профессора Марка Вьюагната [8]. Однако он имеет другую

структуру, чем титанит, что приводит к ограниченной смесимости этих компонентов [1]. При этом заметные количества вьюагнатита в титаните наблюдались только в низкотемпературных условиях [2, 3].

Сфены с высокими концентрациями Al и F были установлены в высокобарных метаморфических породах, давление образования которых оценивалось величиной до 30 кбар, [4, 9, 10]. Высокие давления доказаны присутствием в этих породах коэсита и алмаза. Это позволило предполагать, что богатые алюминием и фтором титаниты являются признаком проявлений высоких давлений в породах метаморфических комплексов. Однако впоследствии фтор-глиноземистые сфены были установлены в метаморфических породах амфиболитовой и гранулитовой фаций [11], в гранитоидах и фторсодержащих скарнах [2], в метаморфизованных осадках кремневой формации Сихотэ-Алиня (Приморье) [12] и в метасоматических рудоносных породах Березитового золото-полиметаллического месторождения Верхнего Приамурья [13]. Концентрации Al и F в сфене этих разнотипных низкобарных пород оказались сопоставимыми с концентрациями Al и F в данном минерале из метаморфических пород высокого давления. Эти данные позволяют считать, что основным фактором, способствующим образованию F-Al сфенов в различных минеральных ассоциациях является активность фтора минералообразующего флюида. В настоящей статье нами подробно рассматриваются парагенезисы, состав и термодинамические условия образования F-Al сфенов, впервые выявленных на Березитовом месторождении Дальнего Востока России, а также показана возможность оценки фтористости флюида на основе разработанного авторами сфенового фториметра.

ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ОБЪЕКТА ИССЛЕДОВАНИЙ

Березитовое золото-полиметаллическое месторождение находится в северо-западной части Амурской области, в бассейне нижнего течения р. Хайкта, крупного правого притока р. Большой Ольдой. Оно занимает особое место среди эксплуатируемых в настоящее время золоторудных объектов Дальнего Востока России, поскольку представляет собой особый промышленный тип золото-сульфидного оруденения, который по геологическому строению не имеет близких аналогов среди известных полиметаллических и золоторудных месторождений Забайкалья и Дальнего Востока.

Месторождение локализовано на северо-восточном фланге Приамурской золоторудной провинции [14], в активизированных структурах юго-восточной части Северо-Азиатского крато-

на, в зоне сочленения его с образованиями северного обрамления Тукурингра-Джагдинского террейна Монголо-Охотского орогенного пояса [15]. Рудное поле месторождения представляет собой приподнятый блок древних метаморфических и магматических пород, окаймленных с востока, севера и запада триасовыми вулканогенными и вулканогенно-осадочными образованиями десовского комплекса, а также крупными телами Хайктинской интрузии раннемелового возраста [16].

Рудное тело месторождения представлено крупной субмеридиональной зоной минерализованных сульфидами метасоматических пород, локализованной в массиве раннепротерозойских (?) порфириовидных гранитов и гнейсовидных гранодиоритов позднестанового комплекса (?). Зона состоит из двух крутопадающих воронкообразных тел, сопряженных вблизи поверхности, но выклинивающихся с глубиной (рис. 1). В плане зона имеет сложную линзовидную форму и крутое падение (70–75°) в юго-западном направлении. Длина ее на поверхности достигает 950 метров. Мощность зоны меняется от 10–15 м до 110 м.

Рудовмещающие породы месторождения представлены светло серыми, зеленовато-серыми массивными, реже сланцеватыми метасоматитами кварц-мусковитового состава, с вкрапленностью альмандин-спессартинового граната и турмалина. Реже, в составе пород, в переменных количествах, встречается ортоклаз, хлорит, биотит, анортит, цинковая шпинель (железистый ганит), сфен, циркон, эпидот, алланит (ортит), пренит, фторапатит, флюорит и графит.

Руды месторождения характеризуются высокой степенью сульфидности. Основные минералы руд¹ – сфалерит, галенит, пирит, пирротин, магнетит; второстепенные и редкие – марказит, халькопирит, арсенопирит, ильменит, самородное золото, мышьяксодержащий пирит*, пиррофанит*, иорданит*, теннантит*, буланжерит*, джемсонит*, висмутовый менегинит*, сурьмянистый бурсаит-козалиит*, герсдорфит*, червандонит-(Ce)*, шеелит*, станин, молибденит, аргентит, гематит, халькозин, самородный висмут, патронит, халькозин, аргентит, висмутин, алтаит, калаверит, киноварь, касситерит.

На месторождении выделено два основных типа золотосодержащих руд, существенно различающихся по структурной позиции, минеральному составу и степени золотоносности [17]. Первый (основной) представлен золотосодержащей полиметаллической минерализацией (со средними содержаниями Au от 1 до 4 г/т), локализованной в пределах осевой части метасоматической зоны в виде сложного рудного штокверка. Руды подраз-

¹ Минералы месторождения, диагностика которых подтверждена химическими анализами, отмечены звездочками.

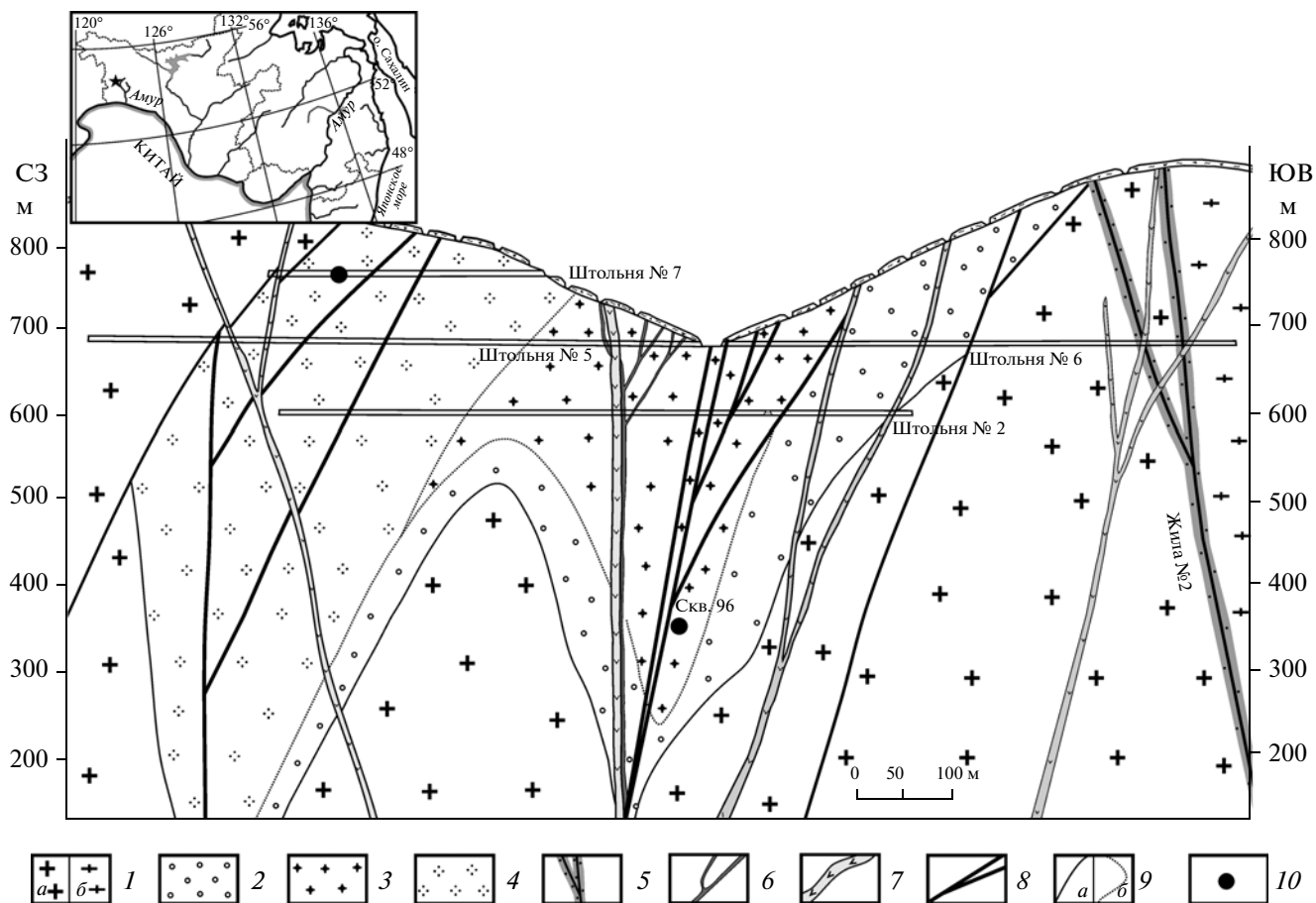


Рис. 1. Геологический разрез рудно-метасоматической зоны Березитового золото-полиметаллического месторождения.

1 – раннепротерозойские порфировидные гранодиорит-граниты (а) и гнейсовидные гранодиориты (б); 2–4 – основные типы рудовмещающих метасоматических пород: (2 – турмалин-гранат-ортоклаз-мусковит-кварцевые с преимущественно пиритовой минерализацией; 3 – турмалин-гранат-мусковит-кварцевые с пирит-галенит-сфалеритовой минерализацией; 4 – турмалин-гранат-кварц-мусковитовые с пирит-пирротин-сфалеритовой минерализацией); 5 – слабозолотоносная кварцевая жила и околожилные мусковит-кварцевые измененные породы; 6 – дайки метапорфиров гранат-мусковит-биотит-кварц-анортитового состава; 7 – пострудные дайки спессартитов и диоритовых порфиров; 8 – основные тектонические нарушения; 9 – границы основных типов рудно-метасоматических пород (а), контуры распространения рудно-метасоматических пород (б); 10 – места отбора изученных образцов с гротитом. На врезке звездочкой показано географическое положение Березитового месторождения.

деляются на три основных минеральных типа: пирит-пирротин-сфалеритовый, пирит-галенит-сфалеритовый и существенно пиритовый. Пирит-пирротин-сфалеритовая минерализация, с соотношением в рудах $Zn : Pb$ от 8 : 1 до 2 : 1, развита в турмалин-гранат-кварц-мусковитовых метасоматитах северного конусообразного тела. Пирит-галенит-сфалеритовые руды, с соотношением $Zn : Pb$ примерно 1 : 1, локализованы в турмалин-гранат-мусковит-кварцевых метасоматитах центрального конусообразного тела. Существенно пиритовые руды распространены в турмалин-гранат-ортоклаз-мусковит-кварцевых метасоматитах южной части зоны, а также в “окаймляющих” зону по периферии метасоматитах более сложного гранат-ортоклаз-биотит-

анортит-мусковит-кварцевого состава, а также дайках гранатсодержащих метапорфиров.

Второй тип руд развит на месторождении крайне незначительно. Он распространен как в пределах рудно-метасоматических образований зоны (с золото-полиметаллическим оруденением), так и в вмещающих рудоносные метасоматиты гранодиоритах. Он представлен маломощными жильными телами и тонкими прожилками сульфидного (существенно галенитового), турмалинового, турмалин-кварцевого, гранат-кварцевого, кварц-сульфидного и кварц-гранат-сульфидного состава. Жильные и прожилковые рудные тела приурочены к секущим рудную зону субширотным разрывным нарушениям. Для этого типа руд характерны весьма высокие концен-

трации золота в рудах — от десятков до первых сотен г/т.

Зона метасоматитов рассекается внутрирудными измененными гранатсодержащими дайками метапорфириров, а также редкими пострудными дайками спессартиров и диоритовых порфириров, которые не затронуты процессами метасоматоза.

Пространственная совмещенность разнотипного и разновозрастного золотого и полиметаллического оруденения является одной из характерных особенностей генезиса Березитового месторождения, которая позволяет отнести его к сложному по составу полигенному и полихронному рудному объекту [17].

В пределах рудного поля месторождения, помимо собственно Березитового месторождения, выявлено еще около 20 близких по морфологии минерализованных метасоматических зон (зоны Береговая, Фланговая, Восточная, Диоритовая, Геофизическая, и др.), которые представлены преимущественно мусковит-кварцевыми, полевошпат-кварц-мусковитовыми и хлорит-мусковит-полевошпат-кварцевыми породами. Среди них зона Береговая по составу метасоматитов и характеру рудной минерализации рассматривается большинством геологов как наиболее близкий аналог рудоносной зоны Березитового месторождения.

Зона Береговая расположена на правом берегу среднего течения руч. Орогжан, примерно в 2 км южнее рудной зоны Березитового месторождения. Зона сложена интенсивно окварцованными и измененными гранитами (с хорошо сохранившейся исходной брекчированной структурой), а также хлорит-биотит-мусковит-полевошпат-кварцевыми метасоматитами, в составе которых участками отмечается широкое развитие агрегатов альмандин-спессартинового граната. Рудная минерализация в породах зоны представлена преимущественно пиритом, реже — халькопиритом, пирротинном, сфалеритом, галенитом, ильменитом, рутилом.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

Изучение химического состава гротита и сопутствующих минералов рудно-метасоматических пород Березитового месторождения и зоны Береговая проводилось на микроанализаторе JXA8100, производство фирмы JEOL (Япония), оснащенный тремя волновыми спектрометрами, а также энергодисперсионным спектрометром INCAx — sight, производство OXFORD Instruments, UK. Диапазон анализируемых элементов в минералах — от В до U. Ускоряющее напряжение — 20 кВ. Кристаллы — анализаторы — LiF, PET, TAP, LDE2. Стандарты — чистые элементы, соедине-

ния или минералы, поставляемые фирмой Micro Analysis Consultants Ltd, Oxford, UK. Концентрации F в составе сфена и других минералов определялось как с помощью энергодисперсионного спектрометра INCAx — sight, так и с использованием волновых спектрометров.

МИНЕРАЛЬНЫЕ ПАРАГЕНЕЗИСЫ ГРОТИТСОДЕРЖАЩИХ ПОРОД

Сфен с высокими концентрациями Al и F (гротит) в метасоматитах Березитового месторождения и зоны Береговая был выявлен и наиболее детально изучен в трех образцах, имеющих различную геологическую позицию и минеральный состав. Первый образец (96) был отобран непосредственно из рудоносных метасоматических пород Березитового месторождения, а второй и третий образцы (1306 и 1374) — за его пределами. При этом образец 1306 был отобран из измененных гранитов, вмещающих Березитовое месторождение, а образец 1374 — из рудоносных гранатсодержащих метасоматических пород зоны Береговая. Пространственное положение изученных первых двух образцов с гротитом в продольном разрезе Березитового месторождения показано на рис. 1.

Первый образец (96) был отобран из керна скважины № 96 (интервал 372.2 м), пробуренной еще в 1976 г. в процессе разведки месторождения с целью изучения нижних горизонтов центрального рудного тела. Он представляет собой один из фрагментов своеобразных по составу минеральных “обособлений”, которые довольно редко в виде единичных гнезд (с размерами не более первые см) были выявлены в основной массе метасоматитов турмалин-гранат-мусковит-кварцевого состава с прожилково-вкрапленной галенит-сфалеритовой минерализацией. Они представлены преимущественно массивными кварц-гранатовыми образованиями, а также единичными многочисленными порфиробластами граната (до 2 мм), с четко выраженными кристаллографическими гранями, которые находятся в основной массе пород кварц-ортоклаз-хлоритового состава. В отличие от вмещающих их метасоматитов, в составе рассматриваемого минерального парагенезиса в значительных объемах появляется ортоклаз и хлорит, а количество граната резко увеличивается до 20–30%. Для данной ассоциации характерно также полное отсутствие мусковита. Рудная минерализация в этом парагенезисе представлена клейофаном (с содержаниями Fe от 2 до 4.5 мас. %), что в целом не характерно для основной массы сфалеритов месторождения, пиритом, халькопиритом и незначительно — галенитом. В пирите отмечаются многочисленные микровключения галенита, а также редкие микровыведения самородного золота размером менее 10 мкм. Химический состав

основных минералов рассматриваемого парагенезиса приведен в табл. 1. Агрегаты граната, независимо от их морфологических особенностей, относятся к алмадин-спессартиновым разновидностям, которые по своему составу идентичны марганцовистым гранатам вмещающих их кварц-мусковитовых метасоматитов. Единичные агрегаты гранатов, развитые в хлоритах, имеющие кристаллографические очертания, обладают отчетливой прямой зональностью, выраженной увеличением от центра к краю содержания железа и кальция, уменьшением — марганца. Хлорит представлен магнезиально-железистой разновидностью, для состава которой характерно постоянное наличие невысоких концентраций марганца. Гротит в рассматриваемой ассоциации выявлен только в хлорите, в виде многочисленных рассеянных в нем пластинчатых агрегатов, которые развиваются в межзерновом его пространстве (рис. 2), либо в форме сложных узких “реакционных” кайм, которые повторяют форму агрегатов хлорита и зачастую приурочены к контакту хлорита и ортоклаза. Размер выделений гротита от 20 до 50 мкм, реже до 100 мкм. Часто совместно с агрегатом гротита отмечается развитие железистого пиррофанита, который зачастую замещает (?) агрегаты последнего.

Второй образец (1306) представляет собой продукт метасоматически слабо измененных раннепротерозойских гранитов, который развивается на контакте гранитоидов с секущими их прожилковыми золото-сульфидными рудами (штольня № 7, орт 10). В приальбандовых частях золотосодержащих сульфидных прожилков отчетливо фиксируется процесс изменения гранитов, который выражается в их калишпатизации (образовании вторичного ортоклаза по плагиоклазу) и развитии хлорита по агрегатам первичного биотита. Вторичный полевой шпат представлен барийсодержащим ортоклазом (табл. 2). Хлорит, который развивается совместно с ортоклазом, по своему составу является промежуточной разновидностью между биотитом и собственно хлоритом. Он может быть отнесен к смешаннослойным слюдам биотит-хлорит с неравномерно не упорядоченным переслаиванием биотитовых и хлоритовых пакетов. Близкие по составу слюды с соотношением слоев биотита и хлорита 1 : 1 описаны в литературе как продукт хлоритизации биотита. Процесс лейкоксенизации первичного сфена гранитоидов сопровождается развитием по его агрегатам вторичного магнетита, марганцовистого ильменита, фторapatита и редкоземельного минерала — алланита (табл. 2). Характерно, что выделения алланита в титаните в большинстве случаев приурочены непосредственно к участкам развития марганцовистого ильменита, образуя вокруг него сложные по форме каемчатые выделения. Это позволяет считать, что формирование

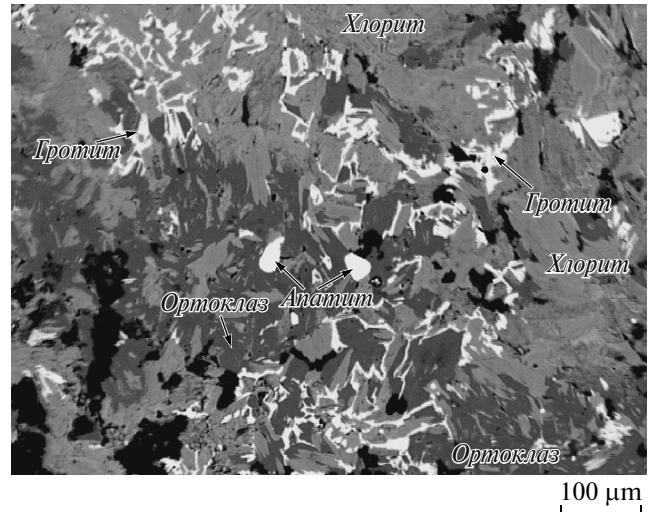


Рис. 2. Характер выделений гротита в кварц — ортоклаз — хлоритовой ассоциации. Изображение в отраженных электронах.

этих двух минералов по сфену происходило примерно одновременно. Гротит в минеральной ассоциации измененных гранитоидов находится исключительно в агрегатах смешаннослойных слюд биотит-хлорит, образуя в нем редкие пластинчатые удлиненные выделения вдоль спайности этого минерала (рис. 3). Размер агрегатов не превышает 10–20 мкм. Форма и характер выделений гротита в слюдах во многом аналогичны их выделениям в хлоритах первого образца. Специфической особенностью минерального парагенезиса измененных гранитоидов является совмест-

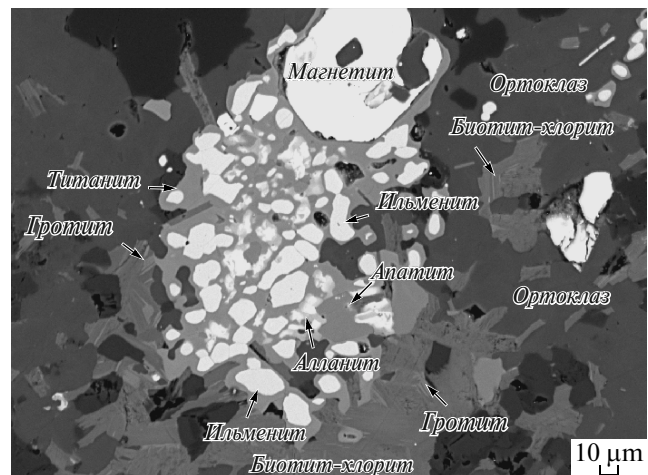


Рис. 3. Развитие ортоклаза и смешаннослойных слюд биотит-хлоритового состава с агрегатами гротита по первичному плагиоклазу гранитов и замещение агрегата первичного титанита (лейкоксена) магнетитом, марганцевым ильменитом и алланитом. Изображение в отраженных электронах.

Таблица 1. Химический состав и кристаллохимические коэффициенты основных минералов рудоносных метасоматических пород Березитового месторождения, находящихся в ассоциации с гротитом

Компо- нент	Минерал								
	<i>gr-c</i>	<i>gr-r</i>	<i>chl</i>	<i>chl</i>	<i>chl</i>	<i>kfs</i>	<i>kfs</i>	<i>prf</i>	<i>prf</i>
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
<i>мас. %</i>									
SiO ₂	36.90	37.52	27.17	26.66	26.33	65.20	65.92	0.00	0.00
TiO ₂	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	48.47	51.63
Al ₂ O ₃	20.14	20.18	18.99	19.36	19.12	19.07	18.84	0.00	0.00
FeO	8.82	11.87	23.04	23.04	23.31	0.00	0.00	17.42	22.29
MnO	30.24	22.16	1.77	2.10	1.56	0.00	0.00	26.49	23.61
MgO	0.39	0.42	15.67	16.08	15.61	0.00	0.00	0.00	0.00
CaO	2.71	8.24	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.46	0.49
K ₂ O	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	16.68	17.14	0.00	0.00
F	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Сумма	99.20	100.39	86.64	87.24	85.93	100.95	101.90	92.84	98.02
<i>Кристаллохимические коэффициенты</i>									
Si	3.04	3.02	2.90	2.82	2.83	2.98	3.00	—	—
Ti	—	—	—	—	—	—	—	0.99	0.973
Al	1.95	1.92	2.39	2.41	2.42	1.08	1.01	0.00	0.00
Fe ⁺²	0.61	0.80	2.06	2.04	2.10	—	—	0.40	0.48
Mn	2.11	1.51	0.16	0.19	0.14	—	—	0.61	0.51
Mg	0.05	0.05	2.49	2.54	2.50	—	—	—	0.00
Ca	0.24	0.71	—	—	—	—	—	0.01	0.01
K	—	—	—	—	—	0.97	0.99	0.00	0.00
F	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
ОН	—	—	8	8	8	—	—	—	—
O	12	12	10.19	10.06	10.09	8	8	3	3
X_{Fe}^{Gr}	0.92	0.94	—	—	—	—	—	—	—
X_{Ca}^{Gr}	0.08	0.23	—	—	—	—	—	—	—
X_{Fe}^{Chl}	—	—	0.45	0.45	0.46	—	—	—	—

Примечание. Минералы: *gr-c* и *gr-r* – гранат (центр и край); *chl* – хлорит; *kfs* – калиевый полевой шпат; *prf* – пиррофанит. Показатели: X_{Fe}^{Gr} – железистость граната ($X_{Fe}^{Gr} = Fe/Fe + Mg$); X_{Ca}^{Gr} – кальциевость граната ($X_{Ca}^{Gr} = Ca/Ca + Fe + Mg + Mn$), X_{Fe}^{Chl} – железистость хлорита ($X_{Fe}^{Chl} = Fe/Fe + Mg$). Анализы выполнены на микрозонде JEOL 8100 (ДВГИ ДВО РАН). Образец 96.

ное нахождение гротита с беспримесным сфеном (рис. 3). Последний в рудах представлен не только продуктами преобразования первичного сфена гранитов, но отмечается изредка в ортоклазе в виде мелких самостоятельных выделений размером до 50–60 мкм. Содержание Al₂O₃ в этих агрегатах сфена составляет 1–2% (табл. 2).

Для дальнейшего важно подчеркнуть, что в измененных гранитоидах присутствуют плагиоклаз

(№ 30) и иногда рутил, но эти минералы в тесных срастаниях с гротитом не наблюдались.

В образце 1374, отобранного из метасоматитов зоны Береговая, совместно с гротитом находятся анортит, хлорит, гранат, биотит, мусковит, калишпат, ильменит, рутил (табл. 3). Хлорит здесь, также как и в других образцах, развивается по биотиту. Гротит, с размерами выделений не более 10 мкм, совместно с новообразованным хлоритом

Таблица 2. Химический состав и кристаллохимические коэффициенты основных минералов измененных гранитоидов Березитового месторождения, находящихся в ассоциации с гротитом

Ком- понент	Минерал												
	<i>plag</i>	<i>kfs</i>	<i>bi-chl</i>	<i>bi-chl</i>	<i>bi-chl</i>	<i>sph</i>	<i>sph</i>	<i>sph</i>	<i>ilm</i>	<i>ilm</i>	<i>aln</i>	<i>aln</i>	<i>aln</i>
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
<i>мас. %</i>													
SiO ₂	60.22	63.73	28.19	29.81	30.05	31.04	31.30	30.43	0.00	0.00	31.47	33.81	34.08
TiO ₂	0.00	0.00	0.89	0.89	1.92	36.97	36.48	38.09	52.04	51.62	0.00	0.00	0.00
Al ₂ O ₃	24.29	18.59	18.02	18.70	18.10	1.83	1.71	1.34	0.00	0.00	17.10	19.52	20.13
FeO	0.00	0.00	25.50	21.86	23.48	1.55	1.28	1.37	37.09	37.52	0.00	0.00	0.00
Fe ₂ O ₃	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	13.99	13.07	12.99
MnO	0.00	0.00	0.91	0.97	0.92	0.00	0.00	0.00	10.32	9.72	1.42	1.04	1.10
MgO	0.00	0.00	11.96	12.57	12.54	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
CaO	6.24	0.00	0.00	0.00	0.00	27.81	27.54	27.33	0.00	0.00	11.94	15.68	15.85
BaO	0.00	1.35	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Na ₂ O	7.94	0.93	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
K ₂ O	0.00	15.95	1.07	2.51	2.85	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
La ₂ O ₃	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	2.89	3.05
Ce ₂ O ₃	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	8.37	6.19	6.04
Nd ₂ O ₃	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	4.16	2.79	2.37
Сумма	98.69	100.55	86.54	87.31	89.86	99.20	98.31	98.56	99.45	98.86	91.54	94.99	95.61
<i>Кристаллохимические коэффициенты</i>													
Si	2.71	2.97	3.08	3.19	3.14	1.01	1.05	1.00	—	—	3.08	3.05	3.04
Ti	—	—	0.07	0.07	0.15	0.91	0.90	0.94	1.00	0.99	—	—	—
Al	1.29	1.02	1.41	1.55	1.37	0.07	0.06	0.05	—	—	1.97	2.08	2.12
Fe ⁺²	—	—	2.33	1.95	2.05	0.04	0.05	0.05	0.78	0.80	1.03	0.89	0.87
Mn	—	—	0.08	0.09	0.08	—	—	—	0.22	0.21	0.12	0.12	0.08
Mg	—	—	1.95	2.00	1.96	—	—	—	—	—	—	—	—
Ca	0.30	—	—	—	—	0.97	0.97	0.96	—	—	1.25	1.52	1.52
Ba	—	0.02	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Na	0.69	0.07	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
K	0.94	0.15	0.34	0.38	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Ce	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.30	0.20	0.20
La	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.11	0.10	0.10
Nd	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.15	0.09	0.08
ОН	—	—	8	8	8	—	—	—	—	—	1	1	1
O	8	8	10.49	10.53	10.44	4.90	4.92	4.94	3	3	11.68	11.57	11.57

Примечание. Минералы: *kfs* – калиевый полевой шпат; *bi-chl* – смешаннослойная слюда биотит-хлоритового состава; *ilm* – ильменит; *sph* – малоглиноземистый сфен; *aln* – алланит. Анализы выполнены на микрозонде JEOL 8100 (ДВГИ ДВО РАН). Образец 1306.

зачастую находится в стыках между анортитом и биотитом (рис. 4).

Рассмотрение особенностей состава минеральных ассоциаций разнотипных гротитсодержащих пород и характера взаимоотношений минералов между собой, наблюдаемых в шлифах,

приводят к следующему однозначному выводу. А именно, появление гротита в рассматриваемых ассоциациях происходит всегда в парагенезисе с хлоритом, ильменитом (пирофанитом), магнетитом и с отчетливым наложением их на первичные гранат-биотитовые ассоциации. Это позволяет

Таблица 3. Химический состав и кристаллохимические коэффициенты основных минералов метасоматических пород зоны Береговая, находящихся в ассоциации с грогитом

Компо- нент	Минерал																
	gr-c	gr-c	gr-c	bi	bi	pg	pg	chl	chl	chl	mus	mus	kfs	kfs	ilm	ilm	
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
SiO ₂	36.44	36.30	36.11	34.03	35.32	45.38	44.98	25.49	26.25	25.77	45.34	45.64	44.66	64.90	63.66	0.00	0.00
TiO ₂	0.91	0.00	0.00	1.5	2.11	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.63	0.00	0.00	48.31	50.09
Al ₂ O ₃	20.11	20.36	19.65	16.64	17.28	34.27	33.49	20.18	19.72	19.70	33.72	31.77	30.85	17.98	18.69	0.00	0.00
FeO	8.84	10.88	8.98	18.49	17.66	0.00	0.00	25.26	25.63	25.67	1.6	2.14	3.07	0.00	0.00	27.88	29.89
MnO	26.98	26.13	24.96	0.66	0.76	0.00	0.00	1.39	1.21	1.14	0.00	0.00	0.69	0.00	0.00	18.37	16.21
MgO	0.42	0.52	0.53	11.12	11.37	0.00	0.00	13.24	13.95	14.02	0.97	1.58	0.94	0.00	0.00	0.00	0.00
CaO	5.93	5.10	8.43	0.00	0.07	18.03	17.48	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.55	0.36
Na ₂ O	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	1.14	1.19	0.00	0.00	0.00	0.00	0.34	0.00	0.00	0.47	0.00	0.00
K ₂ O	0.00	0.00	0.00	10.38	10.99	0.55	0.57	0.00	0.00	0.00	11.20	11.17	10.02	16.24	16.58	0.00	0.00
F	0.00	0.00	0.00	0.42	0.42	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Сумма	99.63	99.29	98.66	93.34	96.00	99.37	97.71	85.56	86.76	86.30	92.83	92.64	90.86	99.66	99.40	95.11	97.21
<i>Кристаллохимические коэффициенты</i>																	
Si	2.97	2.97	2.96	2.69	2.70	2.11	2.12	2.77	2.81	2.78	3.11	3.15	3.15	3.01	2.97	—	—
Ti	0.06	—	—	0.09	0.12	—	—	—	—	—	—	—	0.03	—	—	0.96	0.97
Al	1.93	1.96	1.89	1.55	1.56	1.88	1.86	2.59	2.49	2.51	2.73	2.59	2.57	0.98	1.03	—	—
Fe ⁺²	0.60	0.65	0.42	1.22	1.13	—	—	2.30	2.30	2.32	0.09	0.12	0.18	—	—	0.53	0.62
Fe ⁺³	0.01	0.09	0.19	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.08	0.02
Mn	1.87	1.81	1.73	0.04	0.05	—	—	0.13	0.11	0.10	—	—	0.04	—	—	0.41	0.35
Mg	0.05	0.06	0.06	1.31	1.30	—	—	2.15	2.22	2.26	0.10	0.163	0.10	—	—	—	—
Ca	0.52	0.45	0.74	—	0.01	0.90	0.88	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.01
Na	—	—	—	—	—	0.10	0.11	—	—	—	—	—	—	0.04	—	—	—
K	—	—	—	1.05	1.07	0.03	0.03	0.00	0.00	0.00	0.98	0.99	0.90	0.96	0.99	—	—
F	—	—	—	0.10	0.10	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
OH	—	—	—	1.90	1.90	—	—	8	8	8	2	2	2	—	—	—	—
O	12	12	12	10	10	8	8	10	10	10	10	10	10	8	8	3	3
X _{Fe} ^{Gr}	0.92	0.91	0.87	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
X _{Ca} ^{Gr}	0.17	0.156	0.23	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
X _{An} ^{Pl}	—	—	—	—	—	0.90	0.89	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
X _{Fe} ^{Bi}	—	—	—	0.48	0.46	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
X _{Fe} ^{Chl}	—	—	—	—	—	—	—	0.52	0.51	0.51	—	—	—	—	—	—	—

Примечание. Минералы: *gr-c* – гранат (центр и край); *bi* – биотит; *plg* – плагиоклаз; *chl* – хлорит; *mus* – мусковит; *kfs* – калиевый полевой шпат; *ilm* – ильменит. Показатели: X_{Fe}^{Gr} – железистость граната ($X_{Fe}^{Gr} = Fe/Fe + Mg$); X_{Ca}^{Gr} – кальциевость граната ($X_{Ca}^{Gr} = Ca/Ca + Fe + Mg + Mn$), X_{An}^{Pl} – основность плагиоклаза; X_{Fe}^{Bi} – железистость биотита ($X_{Fe}^{Bi} = Fe/Fe + Mg$). Анализы выполнены на микрозонде JEOL 8100 (ДВГИ ДВО РАН). Образец 1374.

считать, что гротит-хлоритовая ассоциация является более поздней (и, скорее всего, более низкотемпературной), чем гранат-биотитовая, поскольку, как правило, зачастую отмечается замещение хлоритом первичного биотита. Этот вывод, как мы увидим в дальнейшем, весьма важен для анализа температурных условий образования гротита в рассмотренных минеральных ассоциациях.

ОСОБЕННОСТИ СОСТАВА Al-F СФЕНА И ВЕРОЯТНЫЕ P-T УСЛОВИЯ ЕГО ОБРАЗОВАНИЯ

Наиболее представительные анализы гротита из трех изученных образцов пород приведены в табл. 4. Расчет кристаллохимических формул гротита проводился по методике Роберта Оберти с соавторами [1]. Эта методика, разработанная на основе тщательных структурных исследований, позволяет рассчитать количество группы OH (или вьюагантитового компонента) в составе фторглиноземистого сфена. По содержанию группы OH и суммы Al + Fe³⁺ изученные гротиты отчетливо разделяются на три самостоятельные груп-

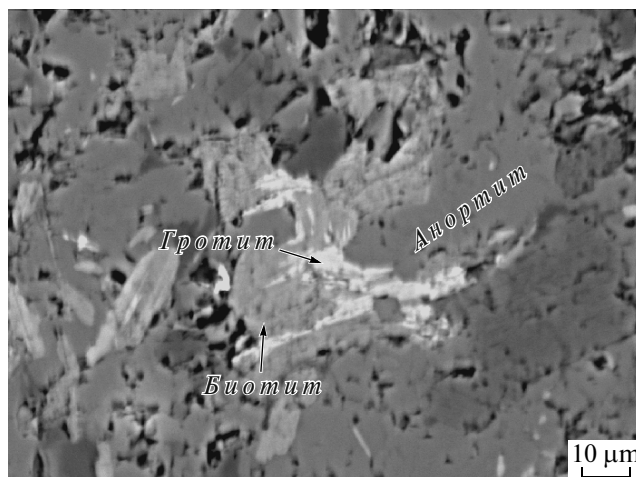


Рис. 4. Развитие гротита с хлоритом на контакте биотита и анортита.

пы (рис. 5). При этом, гротит из гранитов более обогащен вьюагантитом сравнительно с другими гротитами, а гротит зоны Береговая содержит больше всего Al + Fe³⁺, но близок к гротитам из

Таблица 4. Химический состав и кристаллохимические коэффициенты гротита из пород Березитового месторождения и зоны Береговая

Компонент	Образец 96								Образец 1306						Образец 1374			
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
<i>мас. %</i>																		
SiO ₂	31.91	32.10	31.67	30.98	31.39	31.53	31.81	33.69	31.57	32.02	31.87	32.39	32.23	32.66	33.62	31.99	33.41	33.41
TiO ₂	27.98	28.29	24.68	24.88	26.4	27.06	24.00	23.26	27.12	27.54	26.78	26.62	25.39	22.52	20.21	20.51	22.84	22.84
Al ₂ O ₃	8.44	7.91	10.71	9.93	8.79	8.72	10.33	12.71	8.57	7.84	8.32	8.34	9.14	11.96	13.71	13.07	12.03	12.03
Fe ₂ O ₃	1.30	0.81	0.89	0.99	1.19	1.23	1.34	1.00	1.10	1.38	1.80	1.18	2.08	1.56	1.00	0.87	2.67	2.67
CaO	28.36	29.21	28.74	28.42	28.28	28.37	27.67	28.94	28.42	26.99	26.98	26.61	26.42	26.88	27.28	27.88	25.70	25.70
F	2.70	3.82	3.22	3.49	3.42	3.20	3.79	6.16	3.26	2.70	2.98	2.87	2.76	3.58	4.27	4.05	3.78	3.78
-O=F ₂	1.14	1.61	1.36	1.47	1.44	1.35	1.60	2.60	1.38	1.14	1.26	1.21	1.16	1.51	1.80	1.71	1.59	1.59
Сумма	99.55	100.5	98.55	97.22	98.03	98.76	97.35	103.2	98.66	97.33	97.47	96.80	96.85	97.65	98.29	96.66	98.83	98.83
<i>Кристаллохимические коэффициенты</i>																		
Ca	0.98	0.95	0.96	0.97	0.98	0.97	0.96	0.93	0.89	0.97	0.90	0.91	0.88	0.88	0.88	0.87	0.93	0.82
Ti	0.62	0.66	0.63	0.58	0.60	0.64	0.65	0.57	0.53	0.65	0.65	0.63	0.62	0.59	0.52	0.45	0.48	0.52
Al	0.35	0.31	0.34	0.40	0.38	0.33	0.33	0.38	0.35	0.32	0.29	0.31	0.30	0.33	0.43	0.48	0.48	0.42
Fe ³⁺	0.03	0.03	0.03	0.02	0.02	0.03	0.03	0.04	0.04	0.03	0.03	0.04	0.03	0.05	0.04	0.02	0.02	0.06
Si	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
F	0.33	0.28	0.23	0.34	0.37	0.36	0.34	0.40	0.38	0.34	0.28	0.32	0.30	0.30	0.38	0.45	0.43	0.40
OH	0.08	0.16	0.22	0.14	0.07	0.06	0.09	0.22	0.53	0.07	0.36	0.29	0.47	0.43	0.38	0.49	0.27	0.44
O	4.55	4.56	4.55	4.52	4.56	4.58	4.57	4.38	4.09	4.59	4.36	4.39	4.23	4.27	4.24	4.06	4.30	4.16

Примечание. Анализы: 1–14 – из пород Березитового месторождения (1–8 – рудоносные метасоматические образования, обогащенные Au, Ag, Pb и Zn; 9–14 – из вмещающих рудную зону гранитоидов); 15–18 – из метасоматитов зоны Береговая. Анализы выполнены на микроанализаторе JXA8100 (ДВГИ ДВО РАН). Расчет кристаллохимических формул гротита произведен по методике разработанной Робертом Оберти с соавторами, 1991 [1].

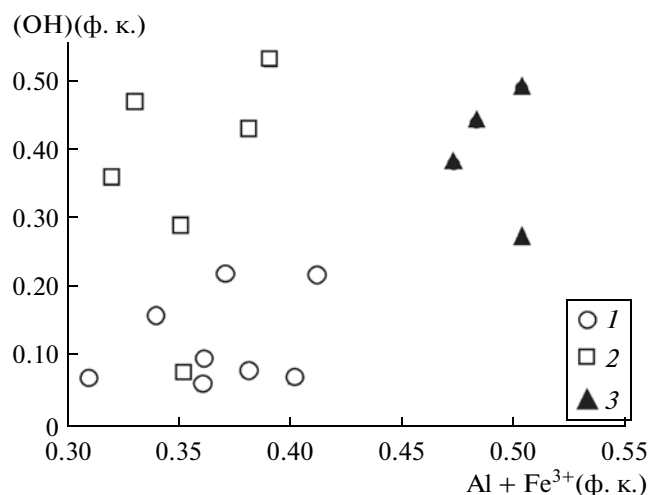


Рис. 5. Соотношение $(Al + Fe^{3+}) - (OH)$ в кристаллохимической формуле гротита: 1 – гротит из рудно-метасоматических пород Березитового месторождения; 2 – гротит из измененных вмещающих гранитоидов Березитового месторождения; 3 – из рудоносных метасоматических зоны Береговая.

гранитов по содержанию вьюгантита (рис. 5). Полученные данные подтвердили также выявленные ранее различными авторами [1, 2, 18] закономерность изменения состава гротита, а именно, возрастание содержания фтора в зависимости от увеличения его глиноземистости (рис. 6). Содержания алюминия и фтора (в формульных единицах) в изученных гротитах в среднем составляют: 0.45 и 0.42 – в образце 1374 (зона Береговая), 0.32 и 0.32 – в измененных гранитах (обр. 1306), 0.35 и 0.33 – в рудоносных метасоматитах месторождения (обр. 96).

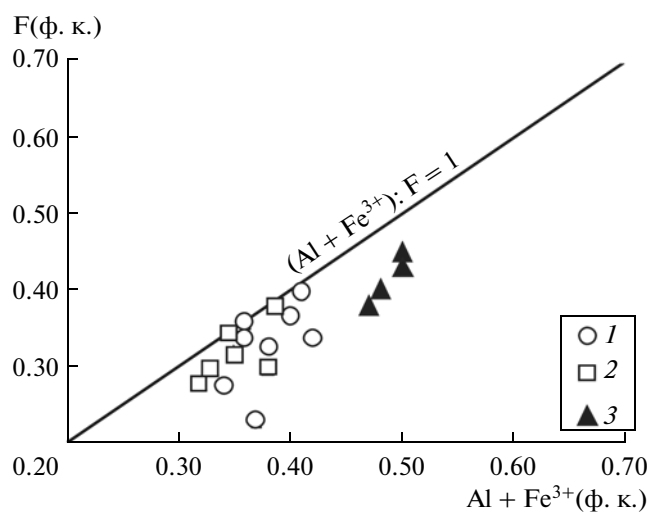


Рис. 6. Соотношение $(Al + Fe^{3+}) - F$ в кристаллохимической формуле гротита. Условные знаки как на рис. 5.

Ранее нами была произведена оценка $P-T$ условий образования метасоматических пород Березитового месторождения [19] по температуре ($520^{\circ}C$) и давлению (3.5 кбар). Для оценки $P-T$ условий формирования метасоматитов применялись минеральные равновесия гранат-биотит и гранат-мусковит – для оценки температуры; а также минеральные равновесия гранат-биотит-плагиоклаз и гранат-биотит-мусковит-плагиоклаз – для оценки давления. Поскольку гротит-хлоритовая ассоциация отчетливо наложена на гранат-биотитовую, то эти оценки, очевидно, являются верхним пределом образования гротита в условиях Березитового месторождения. Вероятно, более точные оценки образования гротита по температуре можно получить по гранат-хлоритовому термометру Л.Л. Перчука [20], хотя и в этом случае существует некоторая неопределенность оценки, в силу возможной неравновесности парагенезиса гранат-хлорит. Определения температур по этому термометру, по составам гранатов и хлоритов, приведенных в таблицах (табл. 1, 3), дают диапазон температур от $430^{\circ}C$ до $490^{\circ}C$. На основании полученных данных мы считаем, что гротит в рассматриваемых метасоматических породах, вероятно, формировался в диапазоне температур $400-500^{\circ}C$ при давлении около 3–3.5 кбар.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ БИНАРНОГО РАСТВОРА СФЕНА $CaTiOSiO_4 - CaAlFSiO_4$

Термодинамическая модель бинарного раствора сфена $CaTiOSiO_4 - CaAlFSiO_4$ необходима для расчета некоторых равновесий с Al-F сфеном, оценки максимальных содержаний Al и F в наблюдаемых гротитах и разработки сфенового фториметра. Экспериментальные исследования для изучения термодинамических свойств и стабильности бинарного раствора сфена $CaTiOSiO_4 - CaAlFSiO_4$ провели У. Тройч, Д. Эллис [6] и П. Троппер, К. Маннинг, Э. Эссен [7]

В работе [6] на основе калориметрических и экспериментальных данных получены термодинамические свойства AlF-компонента, и предложено две термодинамические модели твердого раствора сфена: двухпозиционная (далее MM-модель) и модель локального электробаланса (LCB-модель). Согласно двухпозиционной модели активность AlF-компонента в растворе сфена выражается следующей формулой:

$$RT \ln a_{CaAlFSiO_4} = 2RT \ln X_{CaAlFSiO_4} + (W_H - TW_S + PW_V)(1 - X_{CaAlFSiO_4})^2 \quad (1)$$

В формуле (1) $a_{CaAlFSiO_4}$ – активность AlF-компонента в растворе сфена, $X_{CaAlFSiO_4}$ – его мольная

Таблица 5. Стандартные термодинамические свойства компонента CaAlFSiO₄ и параметры Маргулеса

Показатели	Значение	Размерность
ММ модель		
Стандартная энергия Гиббса, G^0	-2592900	J mol ⁻¹
Стандартная энтальпия, H^0	-2740800	J mol ⁻¹
Стандартная энтропия, S^0	104.9	J mol ⁻¹ K ⁻¹
Молярный объем, V^0	5.183	J mol ⁻¹ bar ⁻¹
Параметр Маргулеса, $W_H - TW_S$	13600	J mol ⁻¹
Параметр Маргулеса, W_V	0.214	J mol ⁻¹ bar ⁻¹
LCB модель		
Стандартная энергия Гиббса, G^0	-2587800	J mol ⁻¹
Стандартная энтальпия, H^0	-2733800	J mol ⁻¹
Стандартная энтропия, S^0	111.3	J mol ⁻¹ K ⁻¹
Молярный объем, V^0	5.183	J mol ⁻¹ bar ⁻¹
Параметр Маргулеса, $W_H - TW_S$	-9100	J mol ⁻¹
Параметр Маргулеса, W_V	0.214	J mol ⁻¹ bar ⁻¹

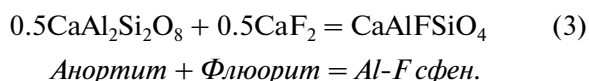
Примечание. Размерности термодинамических величин в работе [6] приводятся с опечатками.

доля, W_i – параметры Маргулеса, R – газовая постоянная, P , T – давление (бар) и температура (К).

В модели локального электробаланса активность AlF-компонента в растворе сфена формулируется таким образом:

$$RT \ln a_{CaAlFSiO_4} = RT \ln X_{CaAlFSiO_4} + (W_H - TW_S + PW_V)(1 - X_{CaAlFSiO_4})^2. \quad (2)$$

Стандартные термодинамические свойства AlF-компонента и параметры Маргулеса зависят от выбора модели (табл. 5). Зависимость активности компонента CaAlFSiO₄ от состава сфена в работе У. Тройч, Д. Эллиса [6] изучалась на основе реакции:



Опыты проводились в диапазоне температур 800–1000°C при давлениях от 5 до 21 кбар, причем диапазон полученных составов сфена составил интервал 0.282–0.914 по концентрации минала CaAlFSiO₄. Для расчета реакции (3) термодинамические данные анортита брались из базы Бермана [21], а флюорита – из базы Роби и Хемингуэя [22]. Согласно данным У. Тройч Д. Эллиса, ММ-модель немного лучше описывает экспериментальные данные, чем LCB-модель, причем параметр Маргулеса W_V , определенный по этой модели, согласуется с рентгеновскими данными по оценке избыточного объема смешения в растворе CaTiOSiO₄ – CaAlFSiO₄. П. Троппер, К. Маннинг, Э. Эссен [7] провели экспериментальное изучение термодинамических свойств компонента CaAlFSiO₄ в растворе сфена в диапазоне темпера-

тур 900–1100°C при давлениях от 11 до 40 кбар. Для описания термодинамических свойств твердого раствора CaTiOSiO₄ – CaAlFSiO₄ они применили регулярную симметричную модель, согласно которой коэффициент активности минала i выражается формулой: $RT \ln \gamma_i = W(1 - X_i)^2$, где i – миналы твердого раствора, а W – параметр Маргулеса. Уравнение для оценки W выглядит таким образом:

$$W(\text{J mol}^{-1}) = -47672 + 34.956T. \quad (4)$$

Стандартные термодинамические свойства компонента CaAlFSiO₄, определенные в работе [7], оказались очень близкими данным Эллиса [6]. Поскольку Al-F сфен в изученных нами метасоматических породах Березитового месторождения образуется, несомненно, при низких значениях P - T , то, очевидно, предпочтительней для экстраполяции свойств твердого раствора сфена в низкотемпературную и низкobarную область взять термодинамические данные именно У. Тройч и Д. Эллиса [6], поскольку эти опыты проведены при более низких параметрах P - T , чем эксперименты П. Троппера, К. Маннинга и Э. Эссена (2002), а полученные результаты, за исключением модели твердого раствора сфена, вполне сопоставимы с данными работы [7].

В табл. 6 проведено сопоставление экспериментальных данных У. Тройч и Д. Эллиса по реакции (3) с расчетами, выполненными нами по разным моделям твердого раствора сфена с учетом термодинамических свойств флюорита, взятых из разных термодинамических баз [22, 23]. Из полученных результатов хорошо видно, что: 1) ММ модель лучше описывает экспериментальные данные, чем LCB модель и 2) выбор термодина-

Таблица 6. Результаты сопоставления экспериментальных данных [6] с модельными расчетами, выполненными по различным моделям твердого раствора сфена

№ опыта	T (°C)	P (кбар)	Мольная доля фтор-глиноземистого минала в сфене				
			опыт	1	2	3	4
G-391	1000	5	0.282	0.271	0.259	0.419	0.170
G-392	1000	6	0.290	0.289	0.275	0.450	0.189
G-444	800	7	0.393	0.376	0.377	0.626	0.269
G-416	850	7	0.371	0.355	0.352	0.612	0.251
G-422	950	7	0.330	0.321	0.311	0.509	0.221
G-402	1000	7	0.309	0.308	0.297	0.471	0.208
G-389	1000	9	0.367	0.351	0.337	0.552	0.254
G-409	900	10	0.460	0.448	0.415	0.711	0.325
G-404	950	10	0.417	0.397	0.389	0.646	0.302
G-400	1000	10	0.394	0.376	0.361	0.590	0.280
G-395	1000	12	0.464	0.434	0.421	0.682	0.341
G-413	1000	15	0.605	0.543	0.520	0.833	0.458
G-403	1000	16	0.632	0.586	0.590	0.868	0.504
G-407	1000	17	0.679	0.633	0.596	0.917	0.555
S				0.0008	0.0018	0.0472	0.0143

Примечание. Типы используемых моделей: 1 – ММ модель, термодинамика флюорита $G_{298} = -280903$ кал/моль по [22]; 2 – LCB модель, термодинамика флюорита $G_{298} = -280903$ кал/моль [22]; 3 – ММ модель, термодинамика флюорита $G_{298} = -277796$ кал/моль [23]; 4 – идеальная модель. S – средняя квадратичная ошибка оценки. Коэффициенты в уравнении Бермана для расчета объема флюорита взяты из работ: V_1, V_2 [24], V_3, V_4 [7].

мических свойств флюорита сильно влияет на точность приближения к экспериментальным данным. Поэтому во всех дальнейших построениях мы брали для своих расчетов термодинамические свойства флюорита из базы [22], а анортита, рутила и кварца из базы Бермана [21] и ММ-модель твердого раствора сфена с параметром

$W = 13600 + P \cdot 0.214$ Дж/моль, (табл. 5), принимая значение W_S равным нулю.

О МАКСИМАЛЬНОМ СОДЕРЖАНИИ КОМПОНЕНТА CaAlFSiO_4 В ТВЕРДОМ РАСТВОРЕ СФЕНА ПРИ P - T УСЛОВИЯХ ОБРАЗОВАНИЯ МЕТАСОМАТИЧЕСКИХ ПОРОД БЕРЕЗИТОВОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Реакцию (3) можно записать через константу равновесия и стандартную энергию Гиббса, т.е.

$$(\nu \Delta G^0)_{P,T} = -RT \ln K_{p3}. \quad (5)$$

в которой константа равновесия K_{p3} дается следующим выражением:

$$K_{p3} = a_{\text{alf}} / (a_{\text{fl}})^{0.5} (a_{\text{an}})^{0.5}. \quad (6)$$

В выражениях 5, 6 – G^0 – величина стандартной энергии Гиббса реакции (3), рассчитываемая по свойствам чистых миналов анортита, флюорита и компонента CaAlFSiO_4 , постоянная для данных

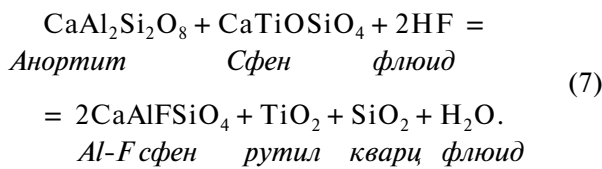
условий P - T , a_{alf} , a_{fl} , a_{an} – активности компонента CaAlFSiO_4 , флюорита и анортита в соответствующих минеральных твердых растворах, ν – стехиометрические коэффициенты реакции 3.

Из выражения константы равновесия (6) видно, что при данных P - T условиях с уменьшением основности (активности) анортита активность CaAlFSiO_4 в твердом растворе сфена должна уменьшаться, а ее максимальная величина достигается в равновесии с анортитом и чистым флюоритом. Мы рассчитали зависимость изменения активности и концентрации CaAlFSiO_4 в сфене от температуры и давления в равновесии сфен-плагиоклаз-флюорит по вышеуказанным термодинамическим данным (рис. 7). При этом в расчет были введены модели твердого раствора сфена (ММ-модель – по вышеприведенным данным) и плагиоклаза [25]. На диаграмме хорошо видно, что концентрация CaAlFSiO_4 в твердом растворе сфена в равновесии сфен-плагиоклаз-флюорит возрастает с увеличением давления и уменьшением температуры, причем эта величина в области условий образования метасоматических пород Березитового месторождения ($T = 520^\circ\text{C}$, $P = 3500$ бар) не может быть выше, чем 0.40–0.45 (рис. 7). Если же в равновесие (4) вместо анортита входит плагиоклаз № 27–30, (как в наших породах), то при тех же P - T условиях концентрация CaAlFSiO_4 в твер-

дом растворе сфена не может превышать величины 0.30. Средняя величина мольной доли CaAlFSiO_4 в твердом растворе сфена в метасоматических породах и гранитах Березитового месторождения, однако, составляет 0.32, а в зоне Береговая средняя величина мольной доли CaAlFSiO_4 в твердом растворе сфена достигает величины 0.42. При рассмотрении положения этих сфенов на рис. 7, становится понятным, что эта особенность состава сфенов может быть объяснена пониженными температурами ($\cong 400^\circ\text{--}450^\circ$) образования гротитов, сравнительно с температурами образования метасоматических пород. Как видно, максимальные содержания фтор-глиноземистого минала в сфенах Березитового месторождения не противоречат вышеприведенным оценкам температур их образования.

СФЕНОВЫЙ ФТОРИМЕТР ДЛЯ ОЦЕНКИ ПОКАЗАТЕЛЯ ФТОРИСТОСТИ ФЛЮИДА

В настоящее время известны биотитовый, мусковитовый, апатитовый, топазовый и топаз-андалузитовый фториметры, полученные на экспериментальной основе [26]. Поскольку в наших породах глинозем-фтористый сфен, вероятней всего, находится в равновесии с плагиоклазом и рутилом (ильменитом), то можно предложить сфеновый фториметр на основе следующего стехиометрического соотношения:



Константа равновесия для (7) запишется следующим образом:

$$Kp_7 = (a_{\text{alf}})^2 a_{\text{rt}} a_{\text{Q}} a_{\text{H}_2\text{O}} / a_{\text{an}} a_{\text{sf}} (a_{\text{HF}})^2. \quad (8)$$

Активность чистых фаз можно принять равной единице, поэтому выражение (8) можно упростить:

$$Kp_7 = (a_{\text{alf}})^2 a_{\text{H}_2\text{O}} / a_{\text{sf}} a_{\text{an}} (a_{\text{HF}})^2. \quad (9)$$

Из выражения (9) видно, что при постоянной активности анортита, при данных P - T условиях, активность компонента CaAlFSiO_4 в твердом растворе сфена связана с активностью HF в водном растворе. Таким образом, парагенезис рутил-кварц-плагиоклаз-Al-F сфен может служить фториметром для количественной оценки фтористости флюида.

Другим парагенезисом для оценки активности HF в водном флюиде может служить равновесие ильменит-сфен-плагиоклаз-кварц, поскольку между компонентами этих фаз возможно написать следующее стехиометрическое соотношение:

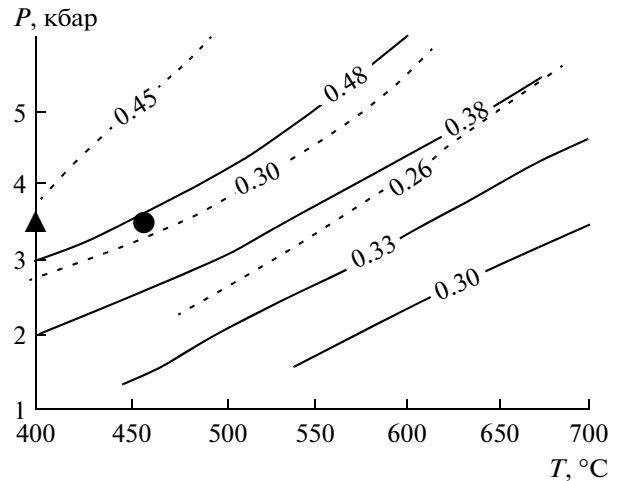
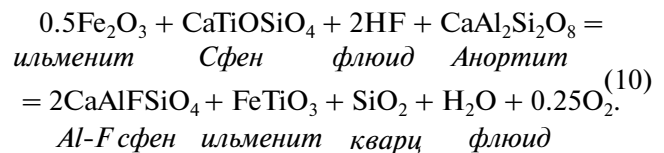


Рис. 7. Зависимость концентрации минала CaAlFSiO_4 в сфене от температуры и давления в равновесии сфен-плагиоклаз-флюорит-флюид. Сплошные линии – содержание глинозема в сфене в равновесии с анортитом, пунктир – в равновесии с плагиоклазом № 27–30. Залитым кружком и треугольником показано положение гротитов из гранитоидов Березитового месторождения (кружок) и метасоматических пород зоны Береговая (треугольник).



Однако, оценка активности фтора по равновесию (10) значительно менее удобна, чем по (7), поскольку для этого фториметра требуется определение потенциала кислорода и оценка активности гематитового минала в ильмените.

Для оценки фтористости флюида по составу Al-F сфена в присутствии плагиоклаза, рутила и кварца (уравнение 7) мы выполнили термодинамические расчеты на основе модели, построенной на программном комплексе “Селектор-С”. Модель состояла из двух резервуаров. В первый резервуар поместили HF, H_2O и углерод. Во второй резервуар – плагиоклаз, состоящий из двух миналов – альбита и анортита, сфен в виде минала CaTiOSiO_4 , и кварц. В первом резервуаре формировался фтористый флюид, который затем поступал во второй резервуар, где устанавливалось равновесие фтористого флюида и газовой фазы с образующимися в процессе реакции Al-F сфеном, плагиоклазом определенного состава, рутилом и кварцем. Изменение мольных количеств HF, альбита и анортита в условиях постановки задачи в первом и втором резервуарах, давало возможность получить в решении фиксированный состав плагиоклаза, при различной фтористости флюида и равновесный с этим флюидом и пла-

Таблица 7. Состав систем в первом и втором резервуарах (числа молей) до реакции для одной задачи

Первый резервуар					Второй резервуар					
CO ₂	CH ₄	C	HF	H ₂ O	плагиоклаз		сфен		кварц	рутил
					NaAlSi ₃ O ₈	CaAl ₂ Si ₂ O ₈	CaAlFSiO ₄	CaTiOSiO ₄	SiO ₂	TiO ₂
0	0	0.03	0.11	0.195	5.2	1	0	1	1	0

Таблица 8. Состав флюида и твердых фаз (lg mole) во втором резервуаре после реакции. Условия решения: $P = 3500$ бар, $T = 525^\circ\text{C}$

Компоненты флюида									
AlO ₂ ⁻	CO ₂ [*]	F ⁻	HCO ₃ ⁻	HF [*]	HSiO ₃ ⁻	CO [*]	Na ⁺	NaF [*]	SiO ₂ [*]
-3.13	-0.290	-1.794	-2.84	-2.23	-3.3	-2.631	-1.7	-3.2	-1.0
Твердые фазы									
плагиоклаз		сфен		кварц	рутил				
NaAlSi ₃ O ₈	CaAl ₂ Si ₂ O ₈	CaAlFSiO ₄	CaTiOSiO ₄	SiO ₂	TiO ₂				
0.716	-0.025	-0.96	-0.025	0.023	-1.26				

В таблице 8 показаны компоненты, логарифм моляльности которых больше, чем - 4.

гиоклазом Al-F сфен. В качестве примера для одной задачи в табл. 7 и 8 приведены входные (до реакции) и выходные (после реакции) величины.

Термодинамическая система, рассчитываемая "Селектором-С" состояла из 57 компонентов, слагающих собой возможные минералы, водный электролит и газовую фазу. В состав газовой фазы входило восемь компонентов - CO₂, CO, F₂, HF, H₂, CH₄, O₂, H₂O. Твердые фазы включали в себя флюорит, кальцит, полиморфы Al₂SiO₅, альбит, анортит, кварц, компоненты сфена - CaAlFSiO₄ и CaTiOSiO₄, рутил, волластонит, цоизит, клиноцоизит, гроссуляр, парагонит, пренит, каолинит, графит. В состав водного раствора электролита входило 30 компонентов: нейтральные частицы - H₂O, SiO₂, O₂, NaOH, NaHSiO₃, NaF, CH₄, HF, H₂, HAlO₂, CaCO₃, CO₂, CO и ионы - Al(OH)⁺², Al⁺³, AlO⁺, AlO₂⁻, CO₃⁻², Ca(HCO₃)⁺, Ca⁺², CaF⁺, CaOH⁺, F⁻, HCO₃⁻, HF₂⁻, HSiO₃⁻, Na⁺, SiF₆⁻², OH⁻, H⁺. Термодинамические свойства газовых компонентов и твердых фаз рассчитывались по базам данных [21, 22, 27, 28]. Термодинамические свойства компонентов водного раствора учитывались по базе данных, встроенной в "Селектор-С" (a_Sprons.tdb). Активность ионов и нейтральных соединений в водном электролите рассчитывалась по модифицированному уравнению Дебая-Хюккеля. Как показали расчеты, в со-

став жидкой фазы, равновесной с Al-F сфеном, плагиоклазом и рутилом входили в значимых концентрациях следующие соединения (в порядке убывания): CO₂, CH₄, CO, SiO₂, HCO₃⁻, H₂, F⁻, HF, HSiO₃⁻, Na⁺, NaF, NaHSiO₃, CaF⁺, AlO₂⁻. В качестве показателя фтористости флюида была выбрана его валовая фтористость, представляющая собой сумму концентраций F⁻, HF, NaF и CaF⁺ в пересчете на фтор-ион. На графике (рис. 8) хорошо видно закономерное возрастание концентрации CaAlFSiO₄ в твердом растворе сфена в равновесии с плагиоклазом постоянного состава, рутилом и кварцем в зависимости от валовой фтористости флюида. Величина pH фторсодержащего флюида до реакции его с компонентами второго резервуара составляла 2-2.5, а после реакции - 6.5-6.8. В решении фиксировались незначительные количества газовой фазы, состоящей главным образом из - H₂O, CH₄, H₂, CO₂ и следов HF.

По серии задач, сформированных и рассчитанных на Селекторе-С по вышеописанной методике, можно вывести уравнение, с помощью которого можно в первом приближении оценить фтористость флюида в парагенезисе рутил-кварц-плагиоклаз-глинозем-фтористый сфен при данных P и T . Задачи рассчитывались в диапазоне температур 450-700°C и давлениях от 3 до 7 кбар. Состав плагиоклаза изменялся в пределах от 15 до 70% анортитовой молекулы, а мольная

доля фтор-глиноземистого минала в сфене – в пределах от 0.1 до 0.4. Обработка полученных данных проводилась с помощью регрессионного анализа методом наименьших квадратов на основе алгоритма Левенберга – Марквардта [29]. Всего было обработано 445 задач. Уравнение выглядит следующим образом:

$$F = X_{al}(-17522.9 - 84.0498N_{an} + 30.00026T + 38821.27X_{al} - 6.48414X_{al}P + 0.00302TP), \quad (11)$$

где F – фтористость флюида в миллиграммах на литр, N_{an} – номер плагиоклаза, P – давление (бар), T – температура ($^{\circ}C$), X_{al} – мольная доля фтор-глиноземистого минала в сфене. Она вычисляется из кристаллохимической формулы сфена, рассчитанной по методике [1] и равна формульному количеству фтора, т.е. $X_{al} = F$ (ф.е. в кристаллохимической формуле). При этом сумма формульного количества алюминия и трехвалентного железа в кристаллохимической формуле сфена должна быть больше или равна формульному количеству фтора. Как видно из табл. 4, это правило выдерживается во всех восемнадцати анализах. Предложенный подход в определении мольной доли фтор-глиноземистого минала в сфене позволяет избежать ошибок, связанных с присутствием вьюагантитового минала в сфене и возможным завышением количества фтора в сфене при микрозондовом анализе. Эффективность оценки точности уравнения (11) методом наименьших квадратов (квадрат отклонений исходных и расчетных значений) составляет – 82%, коэффициент корреляции между расчетом по Селектору-С и уравнению равен – 91%.

Приведем один пример расчета по уравнению (11): для $N_{an} = 15$, $T = 500^{\circ}C$, $X_{al} = 0.1734$, $P = 3000$ бар, фтористость (концентрация фтор-иона) флюида равна 712 мг/л. Уравнение (11) применимо для интервала температур 500–700 $^{\circ}C$, при более низких температурах, в области невысоких концентраций фтор-глиноземистого минала в сфене ($X_{al} < 0.15$) и повышенной основности плагиоклаза ($N_{an} > 60$) оно может давать отрицательные значения фтористости флюида.

О ФТОРИСТОСТИ ФЛЮИДА ПРИ ФОРМИРОВАНИИ РУДОНОСНЫХ ПОРОД БЕРЕЗИТОВОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Вышеизложенные данные позволяют подойти к оценке режима фтора при формировании гротитсодержащих минеральных ассоциаций Березитового месторождения. Если пренебречь различием в показателях фтористости флюида по сфеновому и биотитовому фториметрам, т.е. принять в качестве первого приближения, что $\lg M_{HF}(Bi) \cong \lg M_F(Sph)$, где $\lg M_i$ – логарифм молярности валовой фтористости флюида в пе-

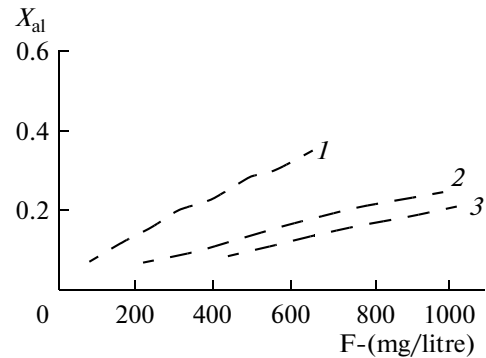


Рис. 8. Зависимость валовой фтористости водного флюида от концентрации минала $CaAlFSiO_4$ в твердом растворе сфена в равновесии сфен-плагиоклаз-рутил-кварц-флюид при $550^{\circ}C$ и давлении 3500 бар. Каждая кривая рассчитана при постоянном содержании анортитовой молекулы в составе плагиоклаза: кривая 1 – № 60, кривая 2 – № 30 и кривая 3 – № 15, где номер – содержание анортитовой молекулы.

ресчете на фтор-ион, то уровень фтористости флюида при образовании AlF-сфена на Березитовом месторождении вполне сопоставим с уровнем фтористости флюида при образовании грейзенов и редкометальных пегматитов – точка 1 ($\lg M_F = -1.6$, $T = 450^{\circ}$, обр. 1306) и точка 2 ($\lg M_F = -1.8$, $T = 420^{\circ}C$, обр. 1374) (рис. 9). Данные значения фтористости флюида получены при модельных расчетах по Селектору. Если же оценить уровень фтористости флюида по первичному (догротитовому) биотиту, то он оказывается значительно более низким. Вообще говоря, насколько можно судить по микрозондовому анализу, все слюды Березитового месторождения являются низкофтористыми, содержащими фтор на пределе чувствительности микрозонда (табл. 3). Фтористость флюида по биотиту оценили по уравнению [26]:

$$\lg M_{HF}(Bt) = \lg(X_F/1 - X_F)Bt - 1722/T(K) - 1.107 \times X_{Mg} + 0.216(Al - 2) + 0.8958 + \lg a_{H_2O}. \quad (12)$$

В уравнении (12) – $X_F = F/4$, $X_{Mg} = Mg/\Sigma oct$; F, Mg, Al – числа этих элементов в кристаллохимической формуле биотита, рассчитанной на 44 отрицательных заряда.

Расчет по этому уравнению дает величину $\lg M_{HF}(Bt)$ по анализу биотита из таблицы 3, равную минус 2.77 ($T = 525^{\circ}C$), (звездочка на низкофтористом тренде рис. 9). Таким образом, фтористость минералообразующего флюида эволюционировала от низкофтористого уровня,

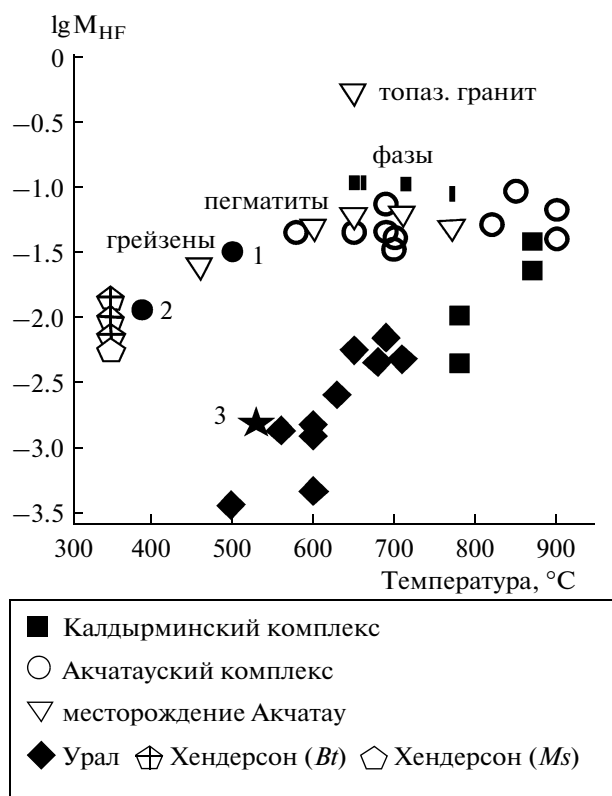


Рис. 9. Концентрации HF ($\lg M_{HF}$, моль/дм³) во флюидах, связанных с различными гранитами (Центральный Казахстан, Урал, месторождений Акчатау и Хендерсон), определенные с помощью фториметров [26] и фтористость флюида Березитового месторождения, (залитые кружки (1, 2) – определение по сфену (гротиту), звездочка (3) – определение по биотиту). Объяснение в тексте.

когда формировались собственно метасоматические биотит- и мусковитовые ассоциации, к высокофтористому, когда произошло образование гротит-хлоритовых минеральных ассоциаций. Следовательно, “грейзеновый” уровень фтористости флюида на Березитовом месторождении достигался только на самых заключительных стадиях формирования рудно-метасоматических пород.

ВЫВОДЫ

1. В рудно-метасоматических породах и измененных гранитоидах Березитового месторождения впервые установлен Al-F сфен (гротит) и показано, что характерным его парагенезисом является минеральная ассоциация – гротит-хлорит-ильменит-магнетит. Эта гротит-хлоритовая минерализация является более поздней и наложенной по отношению к первичным гранат-биотит-мусковитовым минеральным парагенезисам. Опре-

делены примерные *P-T* условия образования гротита: $T = 400\text{--}500^\circ\text{C}$ при давлении 3000–3500 бар.

2. С помощью микрозонда изучены основные химические особенности состава гротита в трех образцах. Содержания алюминия и фтора (в формульных единицах) в гротитах в среднем составляют: 0.45 и 0.42 – в обр. 1374, 0.32 и 0.32 – в обр. 1306, и 0.35 и 0.33 – в обр. 96. При этом гротит из гранитов наиболее обогащен вьюагантиновым ($\text{CaAlSiO}_4(\text{OH})$) компонентом. Показано, что более высокие содержания алюминия и фтора в гротите (обр. 1374) объясняются, скорее всего, пониженными (400°C) температурами его образования.

3. Предложен сфеновый фториметр для оценки фтористости флюида. Количественно дана оценка фтористости флюида при образовании гротитсодержащих минеральных ассоциаций. Выявлено, что образование этих ассоциаций происходило из высокофтористого флюида, отвечающего примерно “грейзеновому” уровню.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, проект 08-05-00106-а и интеграционного гранта с СО РАН и УРО РАН № 09-II-CY-08-003.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Oberti R., Smith D.C., Rossi G., Caucia F. The crystal-chemistry of high-aluminium titanites // *Eur. J. Mineral.* 1991. V. 3. P. 777–792.
2. Enami M., Susuki K., Liou J.G., Bird D.K. Al-Fe³⁺ and F-OH substitutions in titanite and constrains on their *P-T* dependence // *Eur. J. Mineral.* 1993. V. 5. P. 219–231.
3. Harlov D., Tropper P., Seifert W., Nijland T., Förster H.J. Formation of Al-rich titanite ($\text{CaTiSiO}_4\text{O} - \text{CaAlSiO}_4(\text{OH})$) reaction rims on ilmenite in metamorphic rocks as a function of $f\text{H}_2\text{O}$ and $f\text{O}_2$ // *Lithos.* 2006. V. 88. P. 72–84.
4. Tropper P., Manning C.E. The current status of titanite-rutile thermobarometry in ultrahigh-pressure metamorphic rocks: The influence of titanite activity models on phase equilibrium calculations // *Chem. Geology*, 2008. V. 254. P. 123–132.
5. Dana's new mineralogy: the System of mineralogy of J. D. Dana and E.S. Dana. by R.V. Gaines et al. New York, John Wiley & Sons Inc. 1997.
6. Troitzsch U., Ellis D.J. Thermodynamic properties and stability of AlF-bearing titanite $\text{CaTiOSiO}_4 - \text{CaAlFSiO}_4$ // *Contrib. Mineral. Petrol.* 2002. V. 142. № 5. P. 543–563.
7. Tropper P., Manning C.E., Essene E.J. The substitution of Al and F in Titanite at High Pressure and Temperature: Experimental Constraints on Phase Relations and Solid Solution Properties // *J. Petrology*. 2002, V. 43. № 10. P. 1787–1814.
8. Sarp H., Bertrand J., Near E.M. Vuagnatite, $\text{CaAl}(\text{OH})\text{SiO}_4$, a new natural calcium aluminum nesosilicate // *Amer. Mineral.* 1976. V. 61. P. 825–830.

9. *Franz G., Spear F.* Aluminous titanite (sphene) from the eclogite zone South-Central Tauern Window Austria // *Chem. Geol.* 1985. V. 50. № 1/3. P. 33–46
10. *Sobolev N.V., Shatsky V.S.* Diamond inclusions in garnets from metamorphic rocks: a new environment for diamond formation // *Nature.* 1990. V. 343. P. 742–746.
11. *Markl G., Piazzolo S.* Stability of high-Al titanite from low-pressure calcisilicates in light of fluid and host-rock composition // *Amer. Mineral.* 1999. V. 84. P. 37–47.
12. *Перевозникова Е.В., Мирошниченко Н.В.* Таусонит и фтор-глиноземистый титанит в метаморфизованных металлоносных осадках триасовой кремнистой формации Сихотэ-Алиня // *Тихоокеанская геол.* 2009. Т. 28. № 3. С. 101–105
13. *Вах А.С., Авченко О.В., Карабцов А.А., Степанов В.А.* Первая находка гротита в золоторудных месторождениях // *Докл. РАН.* 2009. Т. 428. № 3. С. 353–357.
14. *Степанов В.А., Мельников А.В., Вах А.С. и др.* Приамурская золоторудная провинция. – Благовещенск: АмГУ, НИГТЦ ДВО РАН. 2008. 323 с.
15. Геодинамика, магматизм и металлогения Востока России (А.И. Ханчук – ред.) Владивосток: Дальнаука. 2006. Кн. 1. 572 с.
16. *Стриха В.Е., Петрук Н.Н., Вахтомин К.Д., Вольский И.П., Коршунов Ф.М., Шергина Ю.П.* Геология Хайкинского интрузивного комплекса (Верхнее Приамурье) // *Тихоокеанская геол.* 2000. № 5. С. 25–37.
17. *Вах А.С., Степанов В.А., Авченко О.В.* Березитовое золото-полиметаллическое месторождение: геологическое строение и состав руд // *Руды и металлы.* 2008. № 6. С. 44–55.
18. *Castelli Daniele, Rubatto Daniela.* Stability of Al- and F-rich titanite in metacarbonate: petrologic and isotopic constraints from a polymetamorphic eclogitic marble of the internal Sesia Zone (Western Alps) // *Contrib. Mineral. Petrol.* 2002. V. 142. № 6. P. 627–639.
19. *Авченко О.В., Вах А.С., член-корр. РАН Сахно В.Г., Степанов В.А., Ноздрачев Е.А., Шарова О.И.* Локальный метаморфизм рудно-метасоматических образований Березитового месторождения // *Докл. РАН.* 2010. Т. 432. № 1. С. 553–559.
20. *Перчук Л.Л.* Магматизм, метаморфизм и геодинамика. М.: “Наука”. 1993. 190 с.
21. *Berman R.G.* Internally-consistent thermodynamic data for minerals in the system $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{MgO}-\text{FeO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{TiO}_2-\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$ // *J. Petrol.* 1988. V. 29. P. 445–522.
22. *Robie R.A., Hemingway B.S.* Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298.15 K and 1 bar (105 Pascals) pressure and at higher temperatures // *U.S. Geol. Survey Bull.* V. 2131. Washington. 1995. 461 p.
23. *Yokokawa H.* Tables of thermodynamic properties of inorganic compounds // *Journal of the National Chemical Laboratory for Industry.* 1988. V. 83. P. 27–121.
24. *Vaidya S.N., Bailey S., Pasternack T., Kennedy G.C.* Compressibility of fifteen minerals to 45 kbars. // *Journal of Geophysical Research.* 1973. V. 78, P. 6893–6898.
25. *Holland T.J.B., Powell R.* Plagioclase feldspars: activity-composition relations based upon Darken’s Quadratic Formalism and Landau theory // *Amer. Mineral.* 1992. V. 77. P. 53–61.
26. *Аксюк А.М.* Режим фтора в глубинных гидротермальных флюидах и поверхностных водах (экспериментальные исследования). Автореферат дисс. на соиск. ученой степени докт. геол.-мин. наук. Москва. 2009. 59 с.
27. *Рид Р., Праусниц Дж., Шервуд Т.* Свойства газов и жидкостей. Ленинград: Химия. 1982. 591 с.
28. *Holland T.J.B., Powell R.* An internally consistent thermodynamic data set for phases of petrological interest // *Journal of Metamorphic Geology.* 1998. V. 16. № 3. P. 309–343.
29. *More J.J.* (1977). The Levenberg-Marquardt Algorithm: Implementation and Theory. // In G.A. Watson, (ed.), *Lecture Notes in Mathematics.* 1977. V. 630. P. 105–116. Berlin: Springer-Verlag.