

ПРОБЛЕМЫ
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЙ
ПЕТРОЛОГИИ



ИЗДАТЕЛЬСТВО «НЕДРА»

АКАДЕМИЯ НАУК СССР
Институт экспериментальной минералогии

ПРОБЛЕМЫ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЙ ПЕТРОЛОГИИ

(состояние флюида и растворов,
метасоматоз, рудообразование)

Том II

2962



ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»

Москва 1979



Проблемы физико-химической петрологии. Т. II. М., Наука, 1979.

В сборнике публикуются работы, освещающие многие актуальные вопросы процессов метасоматоза, рудообразования, подвижности компонентов. Значительное внимание уделено состоянию, свойствам флюида и растворов в глубинных процессах.

Ответственные редакторы

В. А. ЖАРИКОВ, В. И. ФОНАРЕВ, С. П. КОРИКОВСКИЙ

ОБМЕННЫЕ ОПЕРАТОРЫ, КИСЛОТЫ И ОСНОВАНИЯ

Д. М. Берт

ВВЕДЕНИЕ

Геохимики различают два простых типа обменных реакций: окислительно-восстановительные и кислотно-основные. В результате реакций первого типа изменяется окислительное состояние (или валентность) одного или более элементов; реакции второго типа подобных изменений не вызывают. Реакции обоих типов могут происходить одновременно.

Если обменные равновесия записывают в виде ионов, то оператор (компонент), который вызывает окисление (восстановление), условно обозначают как электрон (e^-). Ниже приведены две окислительно-восстановительные реакции с участием электрона:



Вычитая вторую реакцию из удвоенной первой, получим выражение известной обменной реакции извлечения меди из металлического лома:



В этой реакции железо является восстановительным агентом, а Cu^+ в растворе — окислительным.

Для электронейтральных компонентов условным окислительным оператором принимается кислород O_2 , а для сульфидов таким оператором выбрана сера S_2 (пар). Тогда реакции (1) и (2) примут вид:



Вычитая вторую реакцию из первой, получим:



Это, безусловно, окислительно-восстановительная реакция, хотя ни кислород, ни электроны в явном виде не присутствуют. Следует отметить, что O_2 , S_2 и электрон в этих реакциях служат просто «операторами» — компонентами, удобными для уравнивания реакций. Это форма «химической стенографии» частиц, действительно присутствующих в растворе. Относительный потенциал (или фугитивность, или активность) этих компонентов поддается определению, однако их фактическая концентрация в реакционной системе может быть пренебрежимо малой.

Ко второй группе обменных реакций, так называемым кислотно-основным взаимодействиям, можно отнести все реакции, за исключением окислительно-восстановительных. Условие, что все кислотно-основные реакции должны в явном виде включать гидратированный протон H^+ или H_3O^+ , является для геологических целей столь же ограниченным, как и ныне отвергнутое условие обязательного явного участия кислорода во всех окислительно-восстановительных реакциях. В соответствии с наиболее общей концепцией Дж. Льюиса [20, 21], кислотно-основные реакции ведут к обобществлению электронных пар (или плотности электронного облака) в процессе образования химических связей. Акцептором электронной пары является кислота, а донором — основание, аналогично тому, как в реакции (3) акцептор электрона (Cu^+) был окислительным агентом, а донор электрона (Fe^0) — восстановительным.

Окислительные агенты не всегда можно отличить от кислот, так же как восстановительные — от оснований, если это не оговорено особо [6, 17]. Эта проблема во многом аналогична задаче различения ковалентной и ионной связей в кристаллах. Повышение степени окисления данного элемента соответствует повышению кислотности, и, следовательно, H_2SO_4 присущи кислотные свойства в большей степени, чем H_2S , так же как FeCl_3 проявляет более сильные кислотные свойства, чем FeCl_2 . Все катионы можно представить как кислоты, а все анионы — как основания, и поэтому, очевидно, неправильно относить K^+ или Na^+ к основаниям, хотя это и встречается в геологической литературе.

ГРАФИЧЕСКОЕ ИЗОБРАЖЕНИЕ ЗАРЯЖЕННЫХ ЧАСТИЦ

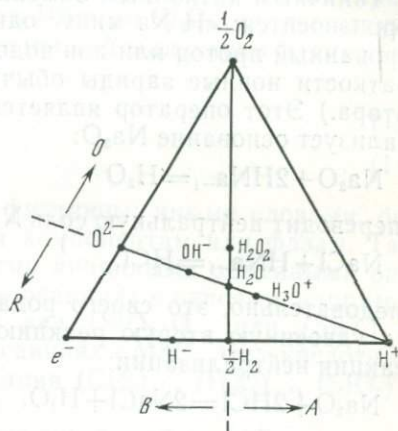
Композиционные зависимости между электроном (e^-), протоном (H^+), O_2 и относящимися к ним частицами в водном растворе представлены на диаграмме в координатах $e^- - \text{H}^+ - \frac{1}{2} \text{O}_2$ (рис. 1). Эта диаграмма, возможно, приводится впервые, поскольку химики, как правило, не используют барицентрические координаты. Аналогичные диаграммы нетрудно построить для

кислотно-основных реакций в безводных растворителях, как, например, HF и NH₃, поместив в вершине соответствующих диаграмм $\frac{1}{2}\text{F}_2$ и $\frac{1}{2}\text{N}_2$.

Состав любого компонента на рис. 1 можно выразить посредством двух нейтральных атомов Н и О и любого компонента с единичным зарядом. При выборе заряженного компонента можно руководствоваться различными определениями кислотности-щелочности [24, 17, 18]. Так, Аррениус использует H₃O⁺, Бронштед — Лоури — Н⁺, Люкс — Флад — O²⁻, Льюис — Узанович — e⁻.

Рис. 1. Составы водных частиц, выраженные посредством электрона, протона и молекулярного кислорода, принятых в качестве компонентов

- A — кислотность;
- B — основность;
- O — окисление;
- R — восстановление



Выбор компонентов на рис. 1 не является полностью произвольным, поскольку только три компонента — e⁻, H⁺, O — позволяют разместить состав каждого из остальных компонентов в пределах данной трехмерной диаграммы. В данном случае протон H⁺ можно назвать предельной кислотой, а электрон e⁻ — предельным основанием, поскольку они характеризуются чрезвычайно высоким значением отношения заряд — радиус [17].

Безусловно, рис. 1 не является фазовой диаграммой в обычном смысле, поскольку вся ее площадь за исключением центральной вертикальной линии Н—О физически не существует из-за отсутствия других катионов и анионов, которые уравнивают электрические заряды. При обсуждении обменных операторов будут рассмотрены другие диаграммы, часть поверхности которых не реализуется физически.

ОБМЕННЫЕ ОПЕРАТОРЫ

Для сравнения кислотно-основных реакций с окислительно-восстановительными автор вводит «фиктивные» (воображаемые) компоненты — обменные операторы [9, 11]. Впервые они были

предложены Дж. Томпсоном (на лекциях в Гарвардском университете) для графического изображения взаимозаменяемых тройных систем, и с тех пор они используются как удобная форма компактной записи, позволяющая упростить рассмотрение кислотно-основных равновесий в соответствии с кислотно-основной теорией Льюиса. По существу предлагаемые операторы едва ли более фиктивны, или воображаемы, чем окислительно-восстановительные (сульфатированные) операторы e^- , O_2 , S_2 , используемые в геохимической практике, хотя, в отличие от последних, их не всегда можно наглядно продемонстрировать.

Типичным катионным обменным оператором является HNa_{-1} (произносится: «Н Na минус один»). Он заменяет один гидратированный протон или ион водорода H^+ на один ион Na^+ . (Для краткости ионные заряды обычно опускаются при записи оператора.) Этот оператор является кислотным, поскольку он нейтрализует основание Na_2O :



и переводит нейтральную соль $NaCl$ в кислоту:



Следовательно, это своего рода «безанионная» кислота. Вычитая удвоенную вторую реакцию из первой, получим уравнение реакции нейтрализации:



Реакции (7)—(9) представляют собой кислотно-основные аналоги реакций (1)—(3) или (4)—(6). По реакциям (7) и (8) можно определить химический потенциал (μ) HNa_{-1} :

$$\mu_{HNa_{-1}} = \frac{1}{2} (\mu_{H_2O} - \mu_{Na_2O}) = \mu_{HCl} - \mu_{NaCl} \quad (10)$$

Аналогичным образом химические потенциалы других обменных операторов можно выразить посредством потенциалов реальных компонентов или фаз. Кроме того, можно ввести анионный обменный оператор Cl_2O_{-1} (произносится: «Cl два O минус один»). Он заменяет два хлоридных иона на один окисный ион и тоже является кислотным, как в реакции нейтрализации Na_2O :



или как в реакции с водой, приводящей к образованию кислоты:



Из этих реакций видно, что Cl_2O_{-1} есть «кислотный ангидрид» HCl , так же как SO_3 является кислотным ангидридом H_2SO_4 . Вычитая (12) из (11), получаем (9).

Реакции (7), (8), (11) и (12) можно записать обычно, с помощью ионов H^+ , Na^+ , Cl^- , O^{2-} . Запись с помощью обменных

операторов (HNa_{-1} или Cl_2O_{-1}) обладает определенными преимуществами, поскольку ионный оператор может быть либо кислотным, либо основным. Далее нетрудно показать, что если состав минералов выражается посредством окисных компонентов, то такие компоненты, как Cl_2O_{-1} и SO_{-1} , являются действительно окисными компонентами в Cl^- - и S^{2-} -содержащих минералах (факт, хотя и не сформулированный четко, но давно признанный в стандартных методах пересчета минеральных анализов).

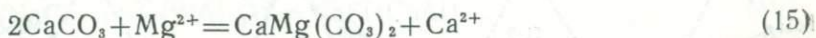
Отличительной чертой системы обменных операторов является то, что каждому кислотному оператору может соответствовать «обратное» основание, которое нейтрализует его алгебраически. Так, кислотным операторам HNa_{-1} и Cl_2O_{-1} соответствуют основания NaN_{-1} и OCl_{-2} , и реакции нейтрализации принимают вид:



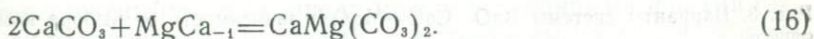
Обменные операторы не всегда фиктивны; иными словами, они могут соответствовать реальным компонентам или фазам. Так, CO_2 и H_2O становятся кислотными анионными обменными операторами $(\text{CO}_3)\text{O}_{-1}$ и $(\text{OH})_2\text{O}_{-1}$ в реакциях с окисями, например с MgO ; а SiO_2 может принимать вид $(\text{SiO}_4)\text{O}_{-2}$ или $(\text{SiO}_3)_2 \times (\text{SiO}_4)_{-1}$ в последовательных реакциях с MgO . Этим кислотным операторам соответствуют основания $(\text{CO}_2)_{-1}$, $(\text{H}_2\text{O})_{-1}$, $(\text{SiO}_2)_{-1}$ (т. е. за вычетом CO_2 , H_2O , SiO_2).

Рассмотрим кислотный катионный обменный оператор MgCa_{-1} . Если не очевидно, что этот оператор, в состав которого не входит протон, является кислотным, рассмотрим его воздействие на кальцит (CaCO_3). Если в эту структуру входит Mg^{2+} , то образуется упорядоченное промежуточное соединение — доломит $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$. Поскольку меньший ион Mg^{2+} сильнее притягивает электроны аниона, доломит является «менее основным», чем кальцит (электроны «затрачивают больше времени» на Mg^{2+} , чем на Ca^{2+} , снижая эффективный отрицательный заряд на карбонатном анионе).

В реакции



Mg^{2+} является кислотным, поскольку он принимает плотность электронного облака, а CaCO_3 представляет собой основание, поскольку отдает электроны. Более краткая запись с использованием обменных операторов имеет вид:



Хорошо известно, что доломит устойчив в более кислых растворах, чем кальцит, и теоретически ионообменную реакцию мож-

но сместить влево или вправо, изменяя кислотность раствора при постоянном соотношении концентраций Mg^{2+} и Ca^{2+} [2] (в работе [2] это показано убедительнее, чем в работе [3]).

ГРАФИЧЕСКИЕ ИЗОБРАЖЕНИЯ

На рис. 2 представлены различные варианты диаграмм с участием обменных операторов HNa_{-1} и Cl_2O_{-1} . На рис. 2, *a* приведена обычная тройная равновесная диаграмма системы $(H^+, Na^+)(Cl^-, O^{2-})$. Построения на рис. 2, *б* и 2, *в* выполнены с использованием отдельно Cl_2O_{-1} и HNa_{-1} соответственно, а на рис. 2, *г* показаны оба оператора. На рис. 2, *д* введен дополнительный кислотный обменный оператор $Cl(OH)_{-1}$, и физически реализуемая область диаграммы сильно уменьшается. На этом примере видно, что использование обменных операторов в качестве компонентов позволяет изображать тройные равновесные системы на обычных тройных диаграммах состава, хотя часть

← Рис. 2. Варианты взаимнообменной тройной системы $(H^+, Na^+)(Cl^-, O^{2-})$ в зависимости от выбора компонентов

- a* — обычный вид;
б — *д* — компонентами являются:
б — Cl_2O_{-1} , *в* — $2HNa_{-1}$,
г — Cl_2O_{-1} и $2HNa_{-1}$,
д — $2Cl(OH)_{-1}$ и $2HNa_{-1}$

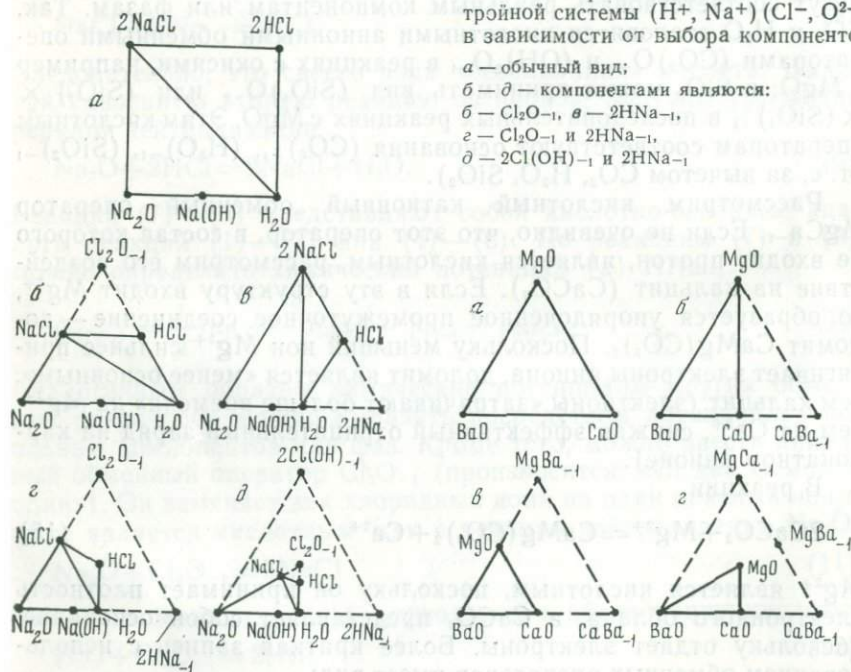


Рис. 3. Варианты системы $BaO-CaO-MgO$ в зависимости от выбора компонентов

a — обычная трехмерная диаграмма; *б* — *г* — компонентами являются: *б* — $CaBa_{-1}$, *в* — $CaBa_{-1}$ и $MgBa_{-1}$, *г* — $CaBa_{-1}$ и $MgCa_{-1}$

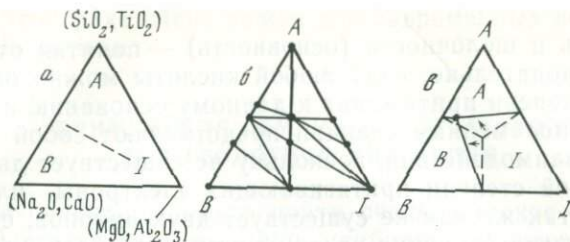


Рис. 4. Схематические диаграммы зависимости наклона соединительных и котектических линий от кислотности

a — обычная ориентация тройной диаграммы окислов (*A* — кислотные компоненты; *B* — основные компоненты; *I* — компоненты с промежуточной кислотностью; пункт — равная кислотность); *b* — гипотетическая тройная фазовая диаграмма, на которой соединительные линии расположены параллельно линиям равной кислотности [21]; *в* — гипотетическая ликвидусная диаграмма, показывающая отклонение котектических линий таким образом, чтобы увеличилась область кристаллизации *I* (соединения промежуточной кислотности) [16]; *B* — основной компонент; *I* — компонент промежуточной кислотности; *A* — кислотный компонент

внутренней площади диаграммы остается физически не выраженной.

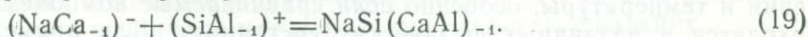
На аналогичных диаграммах рис. 3 изображена обычная тройная система $MgO-CaO-BaO$. Все обменные операторы представлены как кислотные. Следует обратить внимание на «усиление» путем сложения двух слабых операторов $CaBa_{-1}$ и $MgCa_{-1}$ (см. рис. 3, *з*):



Аналогичное усиление путем сложения имеет место на рис. 2, *д*:



Точно так же с помощью сложения заряженных обменных операторов можно вывести электронейтральные «парные обменные» операторы, например, для плагиоклаза:



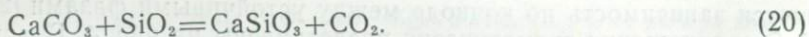
Хорошо известно, что этот парный обменный оператор является кислотным.

Размещение компонентов на этих диаграммах не должно быть произвольным. Если наиболее основной компонент поместить в левой части, а самый кислотный — в вершине, то выявляется зависимость по конноде между устойчивыми фазами [22, 3]. Эти отношения схематически представлены на рис. 4. В сущности такое расположение является общепринятым для тройных окисных систем.

Кислотность и щелочность (основность) — понятия относительные, и, следовательно, силу любой кислоты можно определить только по степени притяжения к данному основанию и наоборот [21]. Все ионообменные реакции представляют собой кислотно-основные взаимодействия, поскольку не существует двух катионов, в равной степени притягивающих электроны или анион сравнения, так же как не существует двух анионов, с одинаковой силой притягивающих протоны или катион сравнения. Если первым поместить катион, с большей силой притягивающий электроны, то результирующий катионообменный оператор будет в основном кислотным, как HNa_{-1} и MgCa_{-1} . Если в начале поместить анион, слабее притягивающий протоны, то результирующий ионообменный оператор тоже должен быть в основном кислотным, как SO_{-1} и $\text{Cl}(\text{OH})_{-1}$.

Можно вывести целый ряд аналогичных правил, исходя из положения ионов в периодической системе элементов, отношения их заряда к величине радиуса (иногда это отношение называют «ионным потенциалом» применительно к катионам и «мягкостью», или способностью к поляризации — применительно к анионам), энергии стабилизации внутрикристаллического поля (для переходных элементов) и т. д. Однако ни одно из этих правил не дает возможности количественно измерить кислотность или основность данного обменного оператора.

Количественные измерения кислотности ряда катионов (в единицах свободной энергии) возможны только при использовании обменного ионного оператора сравнения и наоборот. Например, была рассчитана шкала кислотности различных катионов по анионному обменному оператору F_2O_{-1} [19]. Аналогичная шкала составлена для SO_{-1} [4, 5]. Представление о SiO_2 как о кислотном операторе $(\text{SiO}_4)\text{O}_{-2}$, хотя и не в явной форме, было использовано для экспериментального измерения свободных энергий образования ZrSiO_4 , ThSiO_4 , Be_2SiO_4 и, следовательно, величин относительной кислотности Zr^{4+} , Th^{4+} , Be^{2+} [23]. Величина относительной кислотности может также зависеть от давления и температуры, особенно если сравниваемые компоненты находятся в различных физических состояниях. Для примера рассмотрим сравнительную кислотность SiO_2 и CO_2 . При низкой температуре CO_2 является более сильной кислотой, чем SiO_2 , но при высокой температуре SiO_2 становится сильнее, чем CO_2 , и вытесняет последнюю из ее соединений, как в приведенной метаморфической реакции:



В системе обозначений, принятой для обменных операторов, $(\text{CO}_2)(\text{SiO}_2)_{-1}$ является кислотным оператором при низких температурах или высоких давлениях, тогда как при высоких тем-

пературах или низких давлениях этот оператор становится основным. Этот факт очень важен для современных исследований роли CO_2 в магмах.

ПРИМЕНЕНИЕ ОБМЕННЫХ ОПЕРАТОРОВ ДЛЯ ГЕОЛОГИЧЕСКИХ ЦЕЛЕЙ

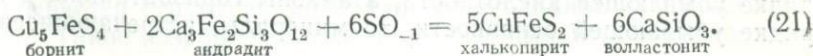
Обменные операторы могут найти очень широкое применение. В данной статье указаны лишь наиболее характерные случаи.

Прогрессивный метаморфизм. Потеря летучих компонентов в ходе прогрессивного метаморфизма происходит в основном за счет CO_2 и H_2O . Эти компоненты можно представить в виде кислотных анионных операторов $(\text{CO}_3)\text{O}_{-1}$ и $(\text{OH})_2\text{O}_{-1}$, и их потеря, следовательно, может рассматриваться как повышение основности породы. В пелитовых сланцах этот процесс достигает кульминации при анатексисе, в ходе которого теряется кислотная (кремнеземистая) фаза расплава, богатая H_2O .

Гидролиз. Водный протонно-катионный обмен в зонах гидротермального изменения (гидролиз, или «водородный метасоматизм») привлекал внимание исследователей еще со времени первых работ Дж. Хемли [16] в этой области. Эти равновесия очень компактно описываются посредством катионных обменных операторов $\text{H}_n\text{C}_{-1}^{n+}$, где валентность катиона обозначается n . В работе [13] использован оператор HK_{-1} .

Известковые и магнезиальные скарны. Тот факт, что MgCa_{-1} является кислотным оператором, подтверждается в контрастных типах скарнов, образующихся по известнякам и доломитам [1]. Известковые скарновые силикаты развиваются в известняках, тогда как в доломитах кислотные скарнообразующие растворы предпочтительно выщелачивают Ca^{2+} , и поэтому возникающие скарновые силикаты являются в основном магнезиальными (форстерит, серпентин и т. д.). При прогрессивном метаморфизме менее основной характер MgO проявляется в более слабом родстве к CO_2 . Кальцитовый мрамор сохраняется до высоких степеней метаморфизма, а доломитовый мрамор обнаруживает тенденцию к декarbonатизации и реагирует с примесями, образуя различные магнезиальные силикаты и кальцит.

Определение халько- и литофильных тенденций. Химический потенциал SO_{-1} можно использовать для различения с помощью количественного метода халькофильных и литофильных катионов. Для этого применяются также соответствующие операторы — $\text{S}_2(\text{SiO}_4)_{-1}$, $\text{S}(\text{SiO}_3)_{-1}$ [4, 5]. Компонент SO_{-1} особенно удобен при определении устойчивости минералов группы гельвина [14]. В медьсодержащих волластонитовых скарнах в этом отношении интересна реакция [10]:



Уменьшение основности
анионов \longrightarrow

	O^{2-}	S^{2-}	CO_3^{2-}	F^-	SO_4^{2-}
Si^{4+}	SiO_2	<i>(Относительно кислотные условия)</i>			
Zn^{2+}	ZnS				
Pb^{2+}	PbS				
Ca^{2+}	<i>(Относительно основные условия)</i>		$CaCO_3$	CaF_2	
Ba^{2+}					$BaSO_4$

Уменьшение кислотности
катионов \downarrow

Рис. 5. Устойчивые минералы в свинцово-цинковых месторождениях типа Миссисипи-Вэлли как функция кислотности катионов и основности анионов

природных устойчивых сочетаниях, должны располагаться примерно по диагонали. На рис. 5 это положение иллюстрируется на примере минералов из свинцово-цинково-баритовых месторождений типа Миссисипи-Вэлли, замещающих известняки. Такие минералы, как цинкит ZnO , устойчивы только в существенно основных условиях (в породах высокой степени метаморфизма, как во Франклине, Нью-Джерси, США), а минералы типа смитсонита устойчивы в более кислотных условиях (выветривание).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Использование обменных операторов позволяет по-новому подойти к проблеме минеральных равновесий. Термодинамически операторы не являются необходимыми, однако, по самым скромным оценкам, они: 1) позволяют установить окисные компоненты для Cl-, F- и S-содержащих минералов (Cl_2O_{-1} , F_2O_{-1} , S_2O_{-1} ; последние являются «кислотными ангидридами» HCl , HF , H_2S); 2) обеспечивают удобное графическое изображение трехкомпонентных обменных равновесий на треугольной диаграмме составов; 3) позволяют компактно и удобно записывать ионообменные равновесия. Кроме того, обменные операторы проясняют природу таких кислотно-основных взаимодействий, в которых участие протона нельзя установить с определенностью, и облегчают систематизацию обширной численной термодинамической информации. По этим операторам можно качественно предсказать устойчивые минеральные ассоциации.

Может возникнуть возражение, что при таком подходе не учитывается структура минералов и ее влияние на их устойчивость. Такое возражение обоснованно применительно к постро-

ниям на рис. 5, где принят некоторый общий порядок кислотности катионов и анионов. Безусловно, это аппроксимация, но не более свободная, чем применяемая в таблицах ионных радиусов или электроотрицательностей. Тем не менее абсолютные кислотности (или сравнимые свободные энергии) любой группы ионов можно определить только на основании обмена противоположно заряженных ионов в реальных химических соединениях. В заключение уместно сделать следующее предостережение. Обменные операторы — это компоненты, а не фазы, частицы или объекты, и поэтому их нельзя рассматривать как шары или атомы в термодинамических системах, моделирующих минеральные твердые растворы.

Автор будет признателен за любые замечания по поводу предложенного метода.

Я благодарен Дж. В. Томпсону, который впервые указал на возможность графического использования обменных операторов, а также Х. Д. Холланду и Х. Дж. Гринвуду за полезные дискуссии. Я благодарен Терри Спраул за оформление рукописи и Сью Селкирк за графические работы.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Коржинский Д. С.* Очерк метасоматических процессов.— В кн.: Основные проблемы в учении о магматогенных рудных месторождениях. М.: Изд-во АН СССР, 1955.
2. *Коржинский Д. С.* Зависимость активности компонентов от кислотности раствора и последовательности реакций при послемагматических процессах.— *Геохимия*, 1956, № 7.
3. *Коржинский Д. С.* Кислотно-основное взаимодействие компонентов в силикатных расплавах и направление котектических линий.— *ДАН СССР*, 1959, 128, № 2.
4. *Маракушев А. А.* Кислотно-щелочные свойства минералов и петрохимические расчеты.— *Вестн. МГУ. Сер. геол.*, 1973, № 5.
5. *Маракушев А. А., Безмен Н. И.* Химическое сродство металлов к кислороду и сере.— *Геол. рудн. месторожд.*, 1969, 11, № 4.
6. *Усанович М. И.* О кислотах и основаниях.— *Ж. общ. хим.*, 1939, 9, с. 182—192.
7. *Beus A. A., Grigorian S. V.* Geochemical Exploration Methods for Ore Deposits (in translation). Wilmette, Ill.: Appl. Publ., Ltd., 1975, Transl. 1977.
8. *Brush G. J., Dana E. S.* Spodumene and the results of its alteration.— *Amer. J. Sci.* 3rd ser., 1880, 20, 257—284.
9. *Burt D. M.* The influence of fluorine on the facies of Ca—Fe—Si skarns.— *Carnegie Inst. Wash. Yearbook*, 1972, 71, 443—450.
10. *Burt D. M.* Silicate-sulfide equilibria in Ca—Fe—Si skarn deposits.— *Carnegie Inst. Wash. Yearbook*, 1972, 71, 450—457.
11. *Burt D. M.* Concepts of acidity and basicity in petrology. The exchange operator approach.— *Geol. Soc. Amer. Abstrs with Programs*, 1974, 6, N 7, 674—676.
12. *Burt D. M.* Beryllium mineral stabilities in the model system CaO—BeO—SiO₂—P₂O₅—F₂O₋₁, and the breakdown of beryl.— *Econ. Geol.*, 1975, 70 (7), 1279—1292.
13. *Burt D. M.* Hydrolysis equilibria in the system K₂O—Al₂O₃—SiO₂—H₂O—Cl₂O₋₁; Comments on topology.— *Econ. Geol.*, 1975, 71 (3), 665—671.

14. *Burt D. M.* Chalcophile-lithophile tendencies in the helvite group: Genthelvite stability in the system $ZnO-BeO-Al_2O_3-SiO_2-SO_{-1}-F_2O_{-1}$.— *Trans. Amer. Geophys. Union*, 1977, 58 (12).
15. *Burt D. M.* Tin silicate-borate-oxide equilibria in skarns and greisens.— *The system $CaO-SnO_2-H_2O-B_2O_3-CO_2-F_2O_{-1}$* .— *Econ. Geol.*, 1978, 73.
16. *Hemley J. J.* Some mineralogical equilibria in the system $K_2O-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$.— *Amer. J. Sci.*, 1959, 257, 241—470.
17. *Huheey J. E.* *Inorganic Chemistry. Principles of Structure and Reactivity.* New York: Harper and Row, 1972.
18. *Jensen W. B.* Lewis acid-base theory.— *Chemistry*, 1974, 47, (3), 11—14; (4), 13—18; (5), 14—18.
19. *Kogarko L. N.* Role of volatiles.— In: *The Alkaline Rocks*/Ed. H. Sorensen. New York: Wiley, 1974, p. 474—487.
20. *Lewis G. N.* *Valence and the Structure of Atoms and Molecules.* New York: Chem. Catalogue Co., 1923.
21. *Lewis G. N.* Acids and bases.— *J. Franklin Inst.*, 1938, 226, 293—313.
22. *Ramberg H.* Chemical bonds and distribution of cations in silicates.— *J. Geol.*, 1952, 60, 331—355.
23. *Schuiling R. D., Vergouwer L., Rijst H. van der.* Gibbs energies of formation of zircon ($ZrSiO_4$), thorite ($ThSiO_4$), and phenacite (Be_2SiO_4).— *Amer. Miner.*, 1976, 61 (1/2), 166—168.
24. *Werf C. A. van der.* *Acids, Bases, and the Chemistry of the Covalent Bond.* New York: Van Nostrand Reinhold Co., 1961.

*Университет штата Аризона,
Геологический факультет, Темпе, США*



НЕКОТОРЫЕ НОВЫЕ ДАННЫЕ О СТРОЕНИИ ЖИДКОЙ И НАДКРИТИЧЕСКОЙ ФАЗ ВОДЫ

Ю. Е. Горбатый

Строение и свойства глубинных растворов и процессы их взаимодействия с горными породами не могут быть поняты прежде, чем будут накоплены достаточные знания о строении и свойствах растворителя, т. е. воды, при высоких температурах и давлениях. К сожалению, о строении жидкой воды даже при атмосферном давлении имеется весьма немного достоверных сведений [13]. Можно считать хорошо установленным фактом, что физические свойства воды, резко выделяющие ее из ряда гидридов остальных элементов подгруппы кислорода, определяются специфическим взаимодействием молекул, называемым водородной связью.

Другой важный факт, сейчас уже не подвергающийся сомнению, заключается в том, что в жидкой воде хорошо выражен ближний порядок, причем число молекул в первой координационной сфере близко к таковому для льда. Поэтому, независимо от выбора одной из множества предлагаемых моделей строе-

ния воды, можно утверждать, что в жидкой воде в той или иной форме имеются элементы льдоподобной структуры. По-видимому, именно это определяет такие аномалии для простых жидкостей свойства воды, как наличие максимума плотности, минимума изотермической сжимаемости и др.

Многочисленные попытки дать более полное, чем изложенное выше, описание структуры жидкой воды пока еще не привели к неоспоримым результатам. Поэтому имеет смысл рассмотреть, как влияют температура и давление на две выделенные здесь особенности строения воды, не углубляясь в детали этой чрезвычайно сложной проблемы. Прежде всего попытаемся ответить на вопрос, до какой температуры возможно существование водородных связей в жидкой и достаточно плотной надкритической фазе воды.

Еще не так давно считалось, что поскольку водородные связи относительно слабы, они не могут сохраняться при температурах, существенно превышающих 100—150°C. В работе Р. Мэрчи и Х. Эйринга [20] утверждалось, что вода состоит из свободно вращающихся мономеров при температуре 250°C, т. е. выше этой температуры водородные связи в воде отсутствуют. Однако экспериментальные данные, полученные при высоких температурах и давлениях, не подтвердили это предположение. Например, из работы В. Люка [19], исследовавшего инфракрасные спектры жидкой воды в обертоновой области при температурах и давлениях, отвечающих кривой насыщения, следует, что водородные связи сохраняются, по крайней мере, вплоть до критической точки. Однако и этот температурный предел кажется заниженным, поскольку В. Люк фактически исходил из того, что в критическом состоянии водородных связей уже нет.

Состояние водородных связей в значительной степени зависит не только от температуры, но и от плотности (точнее, от среднего расстояния между молекулами) и, следовательно, от давления. Однако для конденсированной фазы вследствие ее малой сжимаемости влияние давления незначительно. Принято считать, что при нормальной для жидкости плотности повышение давления на 90—100 бар оказывает такое же действие на состояние водородных связей, как понижение температуры на 1°C [12, 21].

В нашей работе [3] было найдено, что положение максимума полосы поглощения, отвечающей колебанию ν_{OH} в ИК-спектре HDO, в области температур от комнатной до 550°C и диапазоне плотностей 1,1—0,04 г/см³ не достигает значений, свойственных невозмущенным водородными связями колебаниям OH-групп. На этом основании сделан вывод о сохранении водородных связей даже при температуре 550°C и плотности всего 0,21 г/см³. Известно, однако, что на частоту внутримолекулярного колебания могут оказывать влияние не только специфические, но и универсальные взаимодействия типа вандерваальсовых. С этой точ-

ки зрения рассмотрим обнаруженную нами сильную корреляцию между относительным сдвигом полосы ν_{OH} HDO и ее интегральной интенсивностью. Для большей наглядности примем, что предельно возможный сдвиг максимума валентных полос HDO равен разности между частотами валентных колебаний мономерных молекул в разреженном паре ($\nu_{мон}$), когда водородные связи практически отсутствуют, и валентных колебаний во льду I ($\nu_{ТВ}$), когда реализуются все возможные водородные связи. Для ν_{OH} HDO максимально возможный сдвиг составит, таким образом, 432 см^{-1} , а для ν_{OD} HDO — 311 см^{-1} (по данным для ν_{OH} и ν_{OD} из [9]). Тогда экспериментально наблюдаемый сдвиг

можно выразить так: $\frac{\nu_{мон} - \nu}{\nu_{мон} - \nu_{ТВ}} \cdot 100\%$, где ν — наблюдаемое

положение максимума. На рис. 1 представлены наши данные для полосы ν_{OH} HDO, а также корреляционная зависимость для ν_{OD} HDO, построенная по данным Э. Франка и К. Рота [16]. Интересной особенностью этих корреляций является то, что минимальный относительный сдвиг для обеих полос составляет около 18%, хотя, казалось бы, в пределе он должен был быть равен нулю.

Э. Франк и К. Рот объяснили это смещение влиянием вандерваальсовых взаимодействий на частоту OD-колебания. В этом случае возникает вопрос, имеющий принципиальный характер. До сих пор смещение валентных OH- и OD-колебаний в низкочастотную сторону считалось беспорядным признаком образования водородных связей. Однако если частота валентного колебания может сдвигаться под влиянием иных факторов на 18% от максимально возможного смещения, тогда этот критерий вызывает сомнение. В этом случае выводы, сделанные в наших работах [3, 7], могут оказаться неверными, и на самом деле водородные связи в воде при наиболее высоких достигнутых нами температурах отсутствуют.

Чтобы разобраться в этом вопросе, лучше всего обратиться непосредственно к данным работы [16]. Экстраполяция значений интегральной интенсивности к бесконечно малой плотности дает величину $5,5 \cdot 10^5 \frac{\text{см}^2}{\text{моль}}$ (см^{-1}). Это, очевидно, и есть интегральный коэффициент экстинкции для OD-колебания мономерных молекул HDO. При плотностях 0,0165, 0,036 и 0,06 г/см³ интегральная интенсивность соответственно составляет $7 \cdot 10^5$, $8,5 \cdot 10^5$ и $10 \cdot 10^5 \frac{\text{см}^2}{\text{моль}}$ (см^{-1}). Столь резкое увеличение интенсивности

поглощения трудно объяснить чем-либо иным, кроме возрастания количества участвующих в водородных связях OD-групп, для которых интегральный коэффициент интенсивности, по крайней мере, на порядок больше [13]. Более того, спектры, отвечающие указанным плотностям, содержат два максимума, один из

которых, несомненно, относится к мономерным (Q-ветвь колебательно-вращательного спектра), а другой — к ассоциированным молекулам. Понятно, что поскольку измеряется суммарная интенсивность двух полос, корреляция в этой области теряет смысл. Присутствие в спектрах двух максимумов позволяет понять смысл смещения, получаемого при экстраполяции корреляционных кривых. Это смещение равно тому скачкообразному уменьшению частоты колебания O—H, которое имеет место при вступлении группы OH в водородную связь. Отсюда следует,

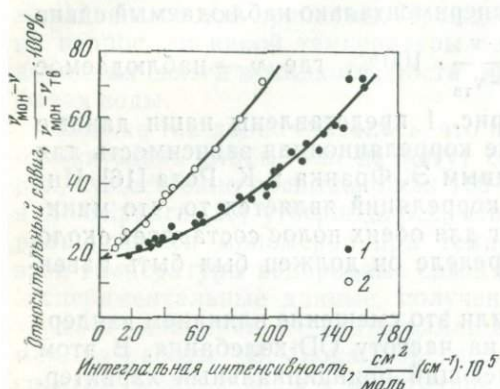


Рис. 1. Корреляционная зависимость между интегральной интенсивностью полос валентных колебаний HDO и их относительным сдвигом

1 — наши данные для ν_{OH} ;
2 — данные Е. Франка и К. Рота [16] для ν_{OD}

что, по крайней мере, при небольших плотностях водородные связи разрываются и образуются скачком, т. е. по такому механизму, который отвергается в «континуальной» (см. ниже) гипотезе строения воды.

Таким образом, можно сделать вывод, что максимально возможное значение частот валентных колебаний HDO, возмущенных водородными связями, составляет около 2672 см^{-1} для ν_{OD} и 3635 см^{-1} для ν_{OH} . Поэтому нет никаких оснований сомневаться в том, что данные, приведенные в работах [3, 7], свидетельствуют о существовании водородных связей в воде при температурах около 550°C , и можно с уверенностью предполагать, что в более плотной надкритической фазе они сохраняются до еще более высоких температур. Этот факт должен иметь большое значение для понимания свойств глубинных флюидов. Укажем в качестве примера на то, что существование водородных связей является необходимым условием для «туннельного» переноса протона, определяющего аномально высокую подвижность протона и гидроксила в воде и водных растворах.

Как было указано выше, кроме наличия водородного связывания, важной отличительной особенностью строения жидкой воды является существование ближнего порядка в расположении молекул, так что строение первой координационной сферы до некоторой степени напоминает таковое у льда. Это позволяет

нам говорить об элементах льдоподобной структуры в строении воды, хотя, конечно, их можно представлять себе самым различным образом. Сторонники «континуальной» гипотезы, например, подразумевают под этим понятием распространенную, динамически изменяющуюся трехмерную сетку связей, которые, в отличие от связей во льду, могут быть сильно искажены и иметь большой разброс по геометрическим и энергетическим характеристикам. С другой стороны, во многих других моделях строения воды допускается, что значительная часть возможного количества водородных связей вообще отсутствует, и наличие таких «разорванных» связей определяет подвижность молекул и изменчивость картины строения воды. При этом, однако, возникают участки со льдоподобной структурой, предполагаемые размеры которых в разных моделях отличаются очень сильно (от пятимолекулярного агрегата, являющегося основой кристаллической ячейки льда, до кластеров, объединяющих сотни молекул). Впрочем, для дальнейших рассуждений нам не столь уж необходимо иметь конкретное представление о том, как в действительности реализуются льдоподобное ближнее упорядочение структуры воды. Более важно выяснить, может ли это явление, и, следовательно, связанные с ним аномалии в свойствах, иметь место в условиях существования глубинных растворов, т. е. выяснить, до каких температур в жидкой воде наблюдаются элементы льдоподобной структуры и какое действие оказывает на них давление.

Для решения этого вопроса мы привлечем наши экспериментальные данные по изменению контура составной полосы ($v_2 + v_3$) D_2O при изобарическом нагревании и рассмотрим температурную зависимость внутреннего давления жидкой воды.

Внутреннее, или статическое, давление P_i определяется из термодинамического уравнения состояния:

$$P_i = - \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T = - \left[T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V - P \right], \quad (1)$$

где E — внутренняя энергия; V — удельный объем; P — давление; T — абсолютная температура.

Этот термодинамический параметр является, как известно, составляющей полного давления, которая возникает благодаря наличию сил межмолекулярного взаимодействия и выражает их вклад в полное давление [8]. В дальнейшем для удобства изложения мы будем называть внутренним давлением величину $P_s = -P_i$, положительным значениям которой отвечает преобладание сил притяжения.

Для вандерваальсовых жидкостей $P_s = a/V^2$ (где a — постоянная в уравнении Ван-дер-Ваальса) и является убывающей функцией температуры. Нами было обнаружено [6], что внутреннее давление воды ведет себя совершенно аномально. Оно воз-

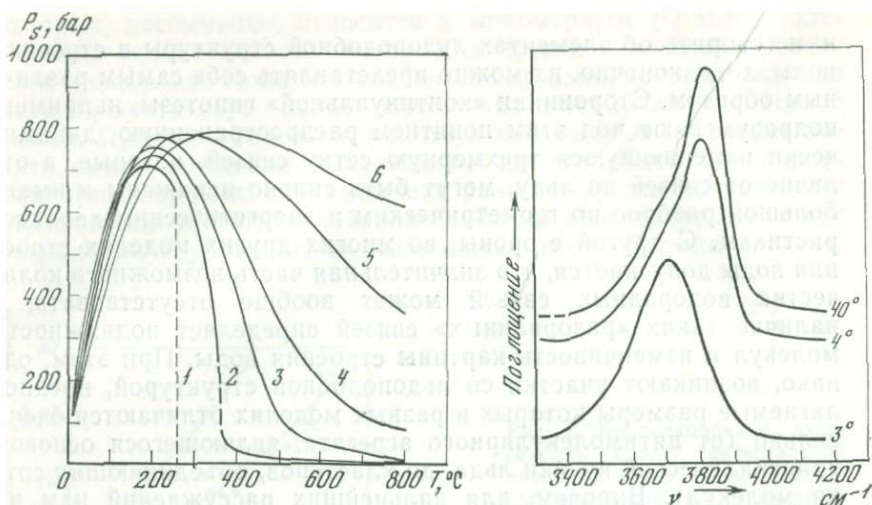


Рис. 2. Изобары внутреннего давления $P_s = -P_i$ для воды

1—2 — вычисленные по данным [10] для давлений 50, 200 бар; 3—6 — по данным [17] для давлений 500, 1000, 3000, 6000 бар соответственно

Рис. 3. Изменение спектров поглощения полосы $(\nu_2 + \nu_3)$ D_2O при плавлении льда

растает при изобарическом повышении температуры и затем проходит через максимум, положение которого относительно слабо зависит от давления. На рис. 2 представлены несколько изобар внутреннего давления воды. Привлекает внимание и anomalно высокая величина P_s в максимуме (для жидкого Ag , например, P_s не превышает 2000 бар). Другой особенностью изобар $P_s(t)$ является изменение знака этой величины при температуре, несколько превышающей температуру, отвечающую максимуму плотности. Нам кажется, что особенности строения воды проявляются в поведении внутреннего давления гораздо более резко, чем в случае какого-либо другого термодинамического параметра.

Вопрос о происхождении максимума P_s рассмотрен нами в работе [6], в которой показано, что подобное поведение изобар P_s является прежде всего следствием уменьшения количества связанных состояний. Выполненное в этой работе вычисление внутреннего давления для модели строения воды, предложенной Дж. Беллом [14], позволило количественно воспроизвести главные особенности изобар внутреннего давления воды. При этом было замечено, что максимум P_s в модели Дж. Белла в докритической области совпадает с фазовым переходом жидкость — газ, а выше критической точки отвечает температурам перехода

из жидкоподобного в газоподобное состояние, т. е. для области жидкого и жидкоподобного состояния в модели Дж. Белла наблюдается только возрастание внутреннего давления. Однако на экспериментальных кривых (см. рис. 2) убывающая ветвь P , имеется и в области температур существования жидкой и жидкоподобной фаз. С другой стороны, особенностью модели Дж. Белла является то, что во всей области жидкого состояния воды сохраняется координационное число, близкое к таковому для льда. На этом основании было высказано предположение, что льдоподобные конфигурации в жидкой воде существуют до температур, отвечающих максимумам внутреннего давления на экспериментальных изобарах P . Некоторые аргументы в пользу выдвинутой гипотезы можно найти в результатах наших исследований полосы поглощения, относящейся к составному колебанию ($\nu_2 + \nu_3$) в ИК-спектре D_2O [5]. Прежде всего следует заметить, что исследования этой полосы, так же как и валентной полосы ν_{OH} HDO, показали, что распределение колебаний по энергии имеет дискретный характер, а это свидетельствует о наличии спектроскопически и, следовательно, энергетически выделенных типов молекул в жидкой воде [2]. Это утверждение основывается на том, что контуры обеих этих одиночных (т. е. относящихся только к одному колебанию) полос сложные и состоят из нескольких компонентов. В работе [4] нами проведен тщательный анализ изменений контура полосы ($\nu_2 + \nu_3$) жидкой D_2O , происходящих при изобарическом нагревании до температуры $350^\circ C$, методом аппроксимации экспериментально наблюдаемых контуров суммой симметричных функций распределения. В результате было показано, что имеются два наиболее вероятных варианта разделения полосы на составляющие ее компоненты. В обоих вариантах полоса ($\nu_2 + \nu_3$) D_2O в интервале температур $20-200^\circ C$ состоит из трех компонентов с максимумами 3735 ± 25 , 3835 ± 15 , 3885 ± 15 cm^{-1} . Если указанные компоненты контура составной полосы ($\nu_2 + \nu_3$) действительно отвечают определенным типам молекул в жидкой воде, естественно предположить, что самый низкочастотный компонент относится к молекулам воды, участвующим в льдоподобных конфигурациях. Это предположение основывается на следующих соображениях. На рис. 3 показаны некоторые из спектров полосы ($\nu_2 + \nu_3$) D_2O , полученные при атмосферном давлении, ниже и выше температуры плавления D_2O ($3,83^\circ C$). В спектре льда D_2O при $3^\circ C$ эта полоса имеет максимум около 3720 cm^{-1} . Очень хорошо видно, что сразу же после расплавления льда при температуре $4^\circ C$ появляется другая полоса около 3820 cm^{-1} (отвечающая второму компоненту в разложении), но прежний максимум сохраняется в виде плеча на низкочастотном склоне новой полосы¹.

¹ В спектрах, полученных при давлениях 100, 250 и 500 бар [5], эта особенность проявляется в менее явном виде в сильной асимметричности контура полосы при низких температурах.

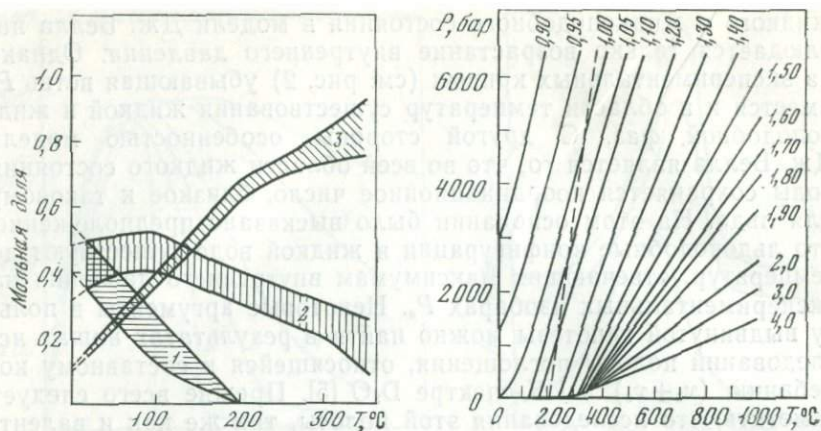


Рис. 4. Температурная зависимость вероятных значений концентраций трех типов молекул, отвечающих выделенным в контуре полосы ($\nu_2 + \nu_3$) D_2O компонентам

1 — компонент с максимумом при $3735 \pm 25 \text{ см}^{-1}$; 2 — при $3835 \pm 15 \text{ см}^{-1}$; 3 — при $3885 \pm 15 \text{ см}^{-1}$

Рис. 5. $P-t$ диаграмма состояния воды с нанесенной на нее линией максимумов P_s

Таким образом, весьма вероятно, что компонент полосы ($\nu_2 + \nu_3$) D_2O с максимумом около 3735 см^{-1} отвечает таким состояниям водных молекул, которые свойственны молекулам, участвующим в льдоподобных конфигурациях.

На рис. 4 показана вероятная зависимость концентрации трех типов молекул, отвечающих выделенным компонентам контура, от температуры. Здесь объединены данные для давлений 250 и 500 бар, и заштрихованные области показывают разброс вероятных значений концентрации. На этом графике видно, что молекулы, которые мы отнесли к типичным для элементов льдоподобной структуры, не сохраняются при температурах 250°C и выше. Возвращаясь теперь к рис. 2, нетрудно убедиться, что максимум внутреннего давления жидкой воды в интервале давлений 50—500 бар находится при температурах 200— 250°C .

Таким образом, два независимых метода показывают, что элементы льдоподобной структуры в жидкой воде сохраняются при достаточно высоких температурах, причем температурный предел их устойчивости довольно слабо зависит от давления. На $P-t$ диаграмме состояния воды (рис. 5) показано положение линии максимумов внутреннего давления, которая, как здесь предполагается, ограничивает ту область жидкой и жидкоподобной воды, в которой существуют элементы льдоподобной структуры.

Еще Д. Бернал и П. Фаулер [1] предполагали, что при температурах 200—250° С строение жидкой воды изменяется. Нам кажется также, что изменения в термодинамических свойствах, которые Р. Мэрчи и Х. Эйринг [20] связывали с исчезновением водородных связей при температуре 250° С, скорее всего отражают исчезновение элементов льдоподобной структуры. В области температур, отвечающих максимумам P_s , наблюдаются экстремумы на изобарах теплопроводности и удельной электропроводности [18], постоянных Генри для растворимости в воде некоторых газов [11, 15], констант диссоциации в водных растворах. Все это также подтверждает возможность изменения строения жидкой воды при указанных температурах.

Итак, мы рассмотрели две наиболее характерные особенности строения воды и проследили, какие изменения они претерпевают при повышении температуры и давления. Конечно, эти данные не могут быть непосредственно использованы для оценки возможного поведения концентрированного и весьма сложного по составу глубинного флюида, строение которого определяется не только собственной структурой растворителя. Поэтому было бы чрезвычайно интересно, если бы методы анализа структурных особенностей, описанные в этой работе, были распространены и на концентрированные водные растворы.

Автор выражает благодарность Г. В. Бондаренко и М. Б. Гейликману за ценные советы и помощь в проведении работы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бернал Д., Фаулер П. Структура воды и ионных растворов.— Усп. физ. наук, 1934, 14, № 1.
2. Бондаренко Г. В. Исследование состояния воды при высоких температурах и давлениях методом инфракрасной спектроскопии. М.: ИК АН СССР, 1977.
3. Бондаренко Г. В., Горбатый Ю. Е. Инфракрасные спектры ν_3 HDO при высоких давлениях и температурах.— ДАН СССР, 1973, 210, № 1.
4. Бондаренко Г. В., Горбатый Ю. Е. Анализ контура полосы поглощения $\nu_2 + \nu_3$ в спектрах жидкой D_2O при температурах от 20 до 350° С.— Ж. структ. хим., 1976, 17, № 6.
5. Бондаренко Г. В., Горбатый Ю. Е., Эдельштейн В. М. Влияние температуры и давления на колебательно-вращательные спектры надкритической фазы воды.— ДАН СССР, 1974, 214, № 2.
6. Гейликман М. Б., Горбатый Ю. Е. Аномальный характер внутреннего давления воды.— Ж. структ. хим., 1975, 16, № 6.
7. Горбатый Ю. Е., Бондаренко Г. В. Колебательно-вращательные спектры дейтероаналогов воды при давлениях до 500 бар и температурах до 550° С.— В кн.: Очерки физико-химической петрологии. М.: Наука, 1976. Вып. VI.
8. Мелвин-Хьюз Э. А. Физическая химия. М.: ИЛ, 1962.
9. Накамото К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. М.: Мир, 1966.

10. Ривкин С. А., Александров А. А. Термодинамические производные для воды и водяного пара. М.: Энергия, 1977.
11. Сорокин В. И. Растворимость ртути в воде в интервале температур 300—500° С и давлений 500—1000 атм.— ДАН СССР, 1973, 213, № 4.
12. Шишкин И. И., Новак И. И. Изучение молекулярных связей в жидкостях. Зависимость инфракрасных спектров поглощения водородной связи от температуры и давления.— Ж. технич. физ., 1953, 23, № 9.
13. Эйзенберг Д., Кауцман В. Структура и свойства воды. М.: Гидрометеоиздат, 1975.
14. Bell G. M. Statistical mechanics of water: lattice model with directed bonding.— J. Phys. C.: Solid State Phys., 1972, 5, 898.
15. Ellis A. J., Golding R. M. The solubility of carbon dioxide above 100° C in water and in sodium chloride solutions.— Amer. J. Sci., 1963, 261, N 1.
16. Franck E. U., Roth K. Infrared absorption of HDO in water at high pressures and temperatures.— Discuss. Faraday Soc., 1967, N 43.
17. Helgeson H. C., Kirkham D. H. Theoretical prediction of the thermodynamic behavior of aqueous electrolytes at high pressures and temperatures. I. Summary of the thermodynamic/electrostatic properties of the solvent.— Amer. J. Sci., 1974, 274, N 12.
18. Lawson A. W., Hughes A. J. High pressure properties of water.— In: High Pressure Physics and Chemistry. London: Acad. Press, 1963.
19. Luck W. A. P. Für Assoziation des Wasser. III. Die Temperaturabhängigkeit der Wasserbanden bis zum kritischen Punkt.— Ber. Bunsenges. phys. Chem., 1965, 69, N 7.
20. Marchi R. P., Eyring H. Application of significant structure theory to water.— J. Phys. Chem., 1964, 68, N 2.
21. Walrafen G. E. Raman spectra from HDO in H₂O to 7,2 kbar.— J. Phys. Chem., 1971, 55, N 10.

Институт экспериментальной минералогии АН СССР,
Черноголовка

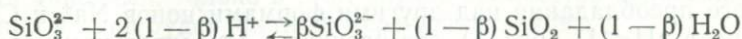
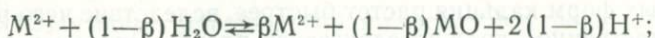
ПРИНЦИП КИСЛОТНО-ОСНОВНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ НА ПРИМЕРАХ ПРОСТЫХ ОБМЕННЫХ РЕАКЦИЙ

■

А. В. Зотов

В 1956 г. Д. С. Коржинским был высказан принцип кислотно-основного взаимодействия [4, 5]. Введя понятие «валовой коэффициент активности», Д. С. Коржинский путем термодинамического анализа системы с извне заданной кислотностью впервые указал на фундаментальную закономерность: повышение кислотности раствора понижает валовые коэффициенты активности всех основных компонентов и повышает валовые коэффициенты активности всех кислотных компонентов и притом тем сильнее, чем сильнее (более ионизированы) данные основания или кислоты. Эта формулировка относится к случаю, когда независимые инертные компоненты берутся в виде окислов. Если их брать в виде ионов, то рост кислотности раствора повышает валовые коэффициенты активности катионов и понижает валовые коэффициенты

активности анионов в обратной зависимости от степени ионизации [6, 8, 9]. Так, например, для реакций:



зависимость валовых коэффициентов активности выразится соотношениями:

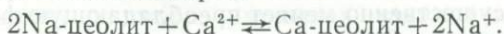
$$\frac{\partial \ln \gamma_{M^{2+}}^s}{\partial \ln [H^+]} = 2(1-\beta); \quad \frac{\partial \ln \gamma_{SiO_3^{2-}}^s}{\partial \ln [H^+]} = -2(1-\beta),$$

где β — степень диссоциации [6, с. 58—63].

Несмотря на то, что принцип кислотно-основного взаимодействия уже давно и широко используется при интерпретации геологических наблюдений, само явление еще недостаточно изучено. В настоящей работе обсуждаются некоторые возможности и трудности применения принципа кислотно-основного взаимодействия к достаточно простым обменным реакциям между твердой фазой и водным раствором.

МЕХАНИЗМ И УСЛОВИЯ ПРОЯВЛЕНИЯ КИСЛОТНО-ОСНОВНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

Рассмотрим простую обменную реакцию между водным раствором и твердой фазой, происходящую при комнатной температуре, например реакцию между цеолитом и водным раствором хлоридов кальция и натрия:



При подщелачивании раствора (и сохранении тех же суммарных концентраций натрия и кальция в растворе), согласно Д. С. Коржинскому, должен проявиться эффект кислотно-основного взаимодействия — валовой коэффициент активности Ca^{2+} понижается сильнее, чем Na^+ , и равновесие смещается влево.

Следует оговориться, что валовой коэффициент активности по смыслу не равнозначен коэффициентам активности, употребляемым в химической термодинамике. По своему определению валовой коэффициент активности катиона или аниона выражает их долю от общего содержания всех форм этих компонентов в растворе. Изменение валового коэффициента активности иона при изменении кислотности характеризует процесс перераспределения разных форм вследствие диссоциации.

Для данной конкретной реакции принцип кислотно-основного взаимодействия состоит в том, что при подщелачивании усиливается гидролиз ионов Na^+ и Ca^{2+} , т. е. увеличивается количество

недиссоциированных (NaOH^0 , $\text{Ca}(\text{OH})_2^0$) и менее диссоциированных ($\text{Ca}(\text{OH})^+$) частиц. При этом относительное количество гидролизированных форм кальция растет быстрее, вследствие чего равновесие, естественно, должно сдвигаться влево. Однако в поле резкого преобладания над другими формами ионов Na^+ и Ca^{2+} , т. е. пока $\text{pH} < 11$ (рис. 1), эта разница в относительном количестве гидролизированных форм будет ничтожна, и обычными аналитическими методами сдвиг равновесия вряд ли можно обнаружить. Зато в области, где один из компонентов начинает существенно гидролизываться, различия в активности ионов проявятся очень сильно. При $\text{pH} \sim 13$ натрий в растворе по-прежнему пред-

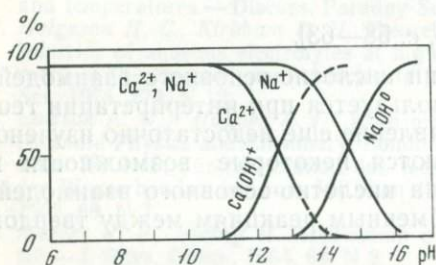
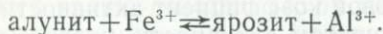


Рис. 1. Схема распределения разных форм натрия и кальция в водном растворе в зависимости от pH при 25° С по данным [10]

ставлен практически целиком ионом Na^+ , тогда как кальций — в основном ионом $\text{Ca}(\text{OH})^+$. Содержание Ca^{2+} поэтому понижается, и равновесие реакции должно резко сместиться влево.

Таким образом, заметное проявление эффекта кислотно-основного взаимодействия следует ожидать не при любом изменении кислотности, а только в тех диапазонах, когда один из сравниваемых компонентов существенно меняет преобладающую форму существования в растворе. Этот вывод вытекает и из приведенных выше дифференциальных уравнений Д. С. Коржинского [6].

В качестве примера проявления кислотно-основного взаимодействия можно привести экспериментально изученную обменную реакцию [13, 15]:



Уменьшение кислотности (от 1,5 до 0,1 н. H_2SO_4) при 90—150° С приводит к обогащению твердой фазы более сильным основанием — алюминием. Физический смысл явления состоит в том, что при увеличении pH преобладающей формой алюминия по-прежнему будет Al^{3+} , тогда как Fe^{3+} начнет интенсивно гидролизываться — до $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$.

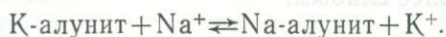
Напротив, в водных системах с K, Na, Ca и, возможно, Mg при сравнительно невысоких температурах (ниже 300° С) кислотно-основной эффект маловероятен и может проявляться только в

очень щелочных растворах, геологически, по-видимому, нереаль-ных.

Аналогичные рассуждения применимы к реакциям с обменными анионами, только в этом случае количество недиссоциированных частиц будет расти по мере подкисления.

ВЛИЯНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ

В общем виде Д. С. Коржинским были учтены только процессы диссоциации кислот и оснований. Однако можно представить случаи, когда эффект кислотно-основного взаимодействия связан с ними не прямо, а косвенно — через комплексообразование. Рассмотрим эту возможность на реакции:



В кислой сульфатной среде, в которой устойчив алунит, гидролиз ионов K^+ и Na^+ практически подавлен и кислотно-основное взаимодействие определять не может. Однако при подкислении растворов на определенном рубеже за счет SO_4^{2-} резко возрастает количество иона HSO_4^- . Способность щелочных катионов к комплексообразованию с SO_4^{2-} и HSO_4^- существенно разная. Образую довольно устойчивые, особенно при повышенных температурах, комплексы KSO_4^- и NaSO_4^- с сульфатным ионом, они почти не комплексоуются с HSO_4^- (согласно [14], константы диссоциации KHSO_4^0 на 2 порядка выше, чем KSO_4^-). Поскольку устойчивость комплексов KSO_4^- и NaSO_4^- тоже разная (ориентировочно pK их диссоциации при 25°C соответственно 0,96 и 0,72 [7]), подкисление раствора, уменьшая закомплексованность щелочных катионов, может привести к увеличению концентрации Na^+ по сравнению с K^+ . В результате твердая фаза будет обедняться калием.

Другой пример — равновесие между аурипигментом и антимонитом в щелочных сульфидных растворах:



При $25-90^\circ\text{C}$ в щелочных растворах ($\text{pH} > 11$) при достаточно высоком содержании сульфидной серы (позволяющем пренебречь гидроксокомплексами) сурьма и мышьяк представлены в растворе практически одними сульфидными комплексами (рис. 2) [2, 3]. Однако при подкислении раствора до pH 8—9 $\text{Sb}_2\text{S}_4^{2-}$ переходит в HSb_2S_4^- , тогда как форма мышьяка не изменяется ($\text{As}_2\text{S}_4^{2-}$). В результате этого при подкислении раствора (с сохранением суммарной концентрации сурьмы и мышьяка) равновесие сдвигается влево — в сторону образования As_2S_3 .

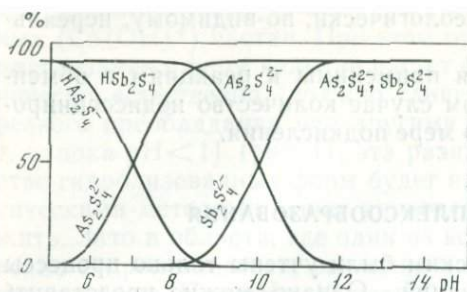


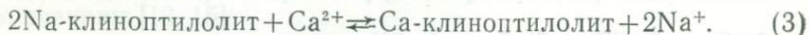
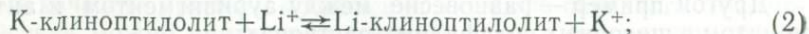
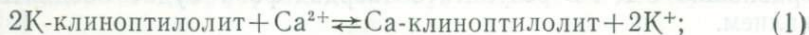
Рис. 2. Схема распределения сульфидных и гидросульфидных комплексов мышьяка и сурьмы в зависимости от pH при 25—90 °С.

В обоих примерах сохраняется общая направленность кислотно-основного взаимодействия — при подкислении более сильное основание замещается более слабым.

ОСЛОЖНЕНИЯ КИСЛОТНО-ОСНОВНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ВСЛЕДСТВИЕ ИЗМЕНЕНИЙ ТВЕРДЫХ ФАЗ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ КИСЛОТНОСТИ РАСТВОРА

В приложении принципа кислотно-основного взаимодействия к геологическим объектам таится опасность, связанная с неполной идентичностью твердых фаз, возникающих в условиях разной кислотности. При этом различия могут быть настолько тонкими, что не улавливаются при обычных методах исследования. С таким осложнением мы столкнулись при экспериментальном изучении обменных реакций между водными хлоридными растворами и цеолитами в зависимости от кислотности.

Совместно с З. Ю. Котовой нами исследованы при комнатной температуре ($22 \pm 3^\circ \text{C}$) три обменные реакции между водным хлоридным раствором и природным клиноптилолитом из Закавказья, предварительно насыщенным соответствующими катионами:



Во всех случаях, кроме реакции (2), к равновесию подходили с обеих сторон. Ионная сила при изучении двух первых реакций поддерживалась постоянной и составляла 1,5. Для реакции (3) в целях сопоставления с литературными данными [12] сохранялась постоянной не ионная сила, а общая нормальность раствора, равная 1.

Все три равновесия изучали в чистых хлоридных растворах и в растворах, слегка подщелоченных (при сохранении практически той же ионной силы). Подщелачивание осуществляли добавлением борного буфера, КОН или NaOH (введение натрия компенсировалось соответствующей добавкой в нейтральные раство-

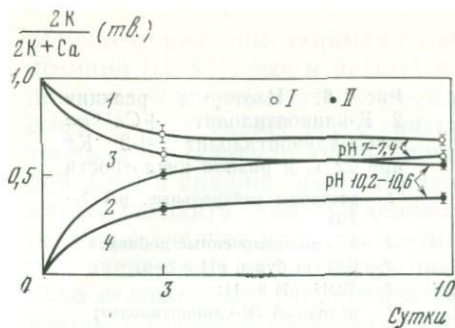


Рис. 3. Кинетика ионного обмена 2К-клиноптилолита (I) и Са-клиноптилолита (II) с раствором 0,25 м СаСl₂+0,75 м КСl при 22° С и разной кислотности

1, 2 — растворы нейтральные;
3, 4 — подщелоченные путем добавки КОН

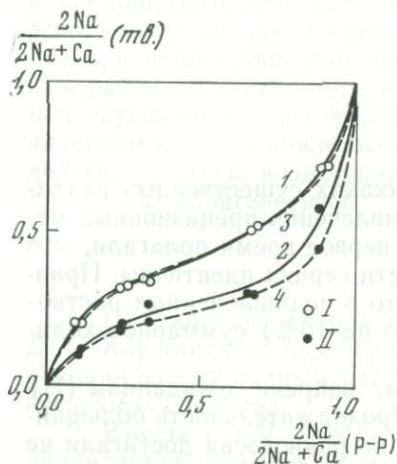


Рис. 4. Изотермы реакции 2 Na-клиноптилолит + Са²⁺ ⇌ Са-клиноптилолит + 2Na⁺ при 22° С и разной кислотности

1, 2 — растворы нейтральные, pH 7—7,5; 3, 4 — подщелоченные путем добавки 0,025 м буры; I — исходный 2Na-клиноптилолит; II — исходный Са-клиноптилолит

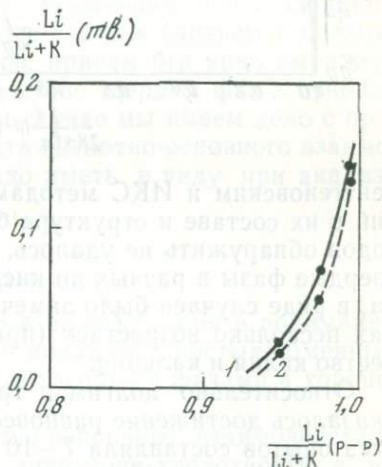


Рис. 5. Изотермы реакции Li-клиноптилолит + К⁺ ⇌ К-клиноптилолит + Li⁺ при 22° С и разной кислотности

1 — растворы нейтральные, pH 6,6—6,7; 2 — подщелоченные электролизом, pH ~ 8,5

ры NaCl). В случае реакции (2), равновесие которой очень сильно сдвинуто влево, подщелачивание производили путем электролиза.

Для опытов использовали две фракции клиноптилолита (<0,05 и 0,1—0,2 мм); принципиальная разница между ними в ходе обменных реакций не обнаружена. По количеству раствор резко преобладал над твердой фазой. Равновесные концентрации в цеолите определяли пламенной фотометрией (К, Na, Li) и атомной адсорбцией (Са), а в растворе — рассчитывали по исходным соотношениям. Твердые фазы в разных по кислотности сериях сопоставляли посредством химического анализа, а также

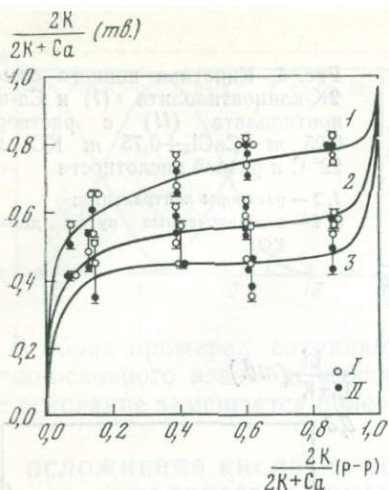


Рис. 6. Изотермы реакции $2 \text{ K-клиноптилолит} + \text{Ca}^{2+} \rightleftharpoons \text{Ca-клиноптилолит} + 2 \text{ K}^+$ при 22°C и разной кислотности

1 — растворы нейтральные, pH 7—7,4;
 2—3 — подщелоченные добавкой:
 2 — 0,025 *m* буры, pH 8,2—9,
 3 — KOH, pH 9—11;
 I — исходный 2K-клиноптилолит;
 II — исходный Ca-клиноптилолит

рентгеновским и ИКС методами. Никаких существенных различий в их составе и структуре без привлечения прецизионных методов обнаружить не удалось, и мы первое время полагали, что твердые фазы в разных по кислотности сериях идентичны. Правда, в ряде случаев было замечено, что в подщелоченных растворах несколько возрастает (примерно на 10%) суммарное количество калия и кальция.

Относительно долгим и трудным, вопреки ожиданиям [11], оказалось достижение равновесия. Продолжительность большинства опытов составляла 7—10 дней, но равновесия достигали не всегда, хотя и приближались к нему (рис. 3). Один из контрольных опытов, в ходе которого равновесие было уверенно достигнуто с обеих сторон, продолжался более 2 месяцев.

Основные результаты экспериментов изображены на рис. 4—6. Соотношения катионов, полученные в разных сериях опытов, не всегда полностью воспроизводятся, но общая тенденция их зависимости от кислотности проявляется постоянно и однообразно. Она состоит в том, что при увеличении pH при том же соотношении суммарных концентраций сравниваемых компонентов в растворе равновесие реакции (3) практически не смещается, а в реакциях (1) и (2) твердая фаза обогащается соответственно кальцием и литием.

Таким образом, в реакции (3) эффект кислотно-основного взаимодействия при изменении pH в пределах от 6 до 9 не проявился, что соответствует изложенным выше представлениям о природе этого эффекта. В реакциях (1) и (2) он, напротив, оказался очень сильным и противоречащим общей концепции — при подщелачивании твердая фаза обогащается более слабым основанием. Причину этого, вероятно, надо искать в свойствах самих цеолитов. Дело в том, что в них, в частности в клиноптилолите,

обменные катионы занимают несколько структурно различных позиций [1], которые в разных по кислотности растворах, по-видимому, могут заселяться по-разному. Следовательно, наблюдаемый эффект скорее всего связан не с изменением свойств раствора, а с различием коэффициентов активности ионов в твердой фазе в сравниваемых сериях. В связи с этим использование клиноптилолита для суждения об активности компонентов в растворе следует признать неудачным. Тем не менее проведенные эксперименты оказались полезны, так как указали еще на одно осложнение в применении принципа кислотно-основного взаимодействия к геологическим объектам. Ведь в реакциях (1) и (2) действительно идет процесс замещения более сильного основного компонента (калия) более слабым (литием и кальцием) при подщелачивании растворов, причем без ярко выраженных различий в структуре или в составе твердых фаз в отношении других компонентов. В данном случае мы имеем дело с проявлением как бы «ложного» эффекта кислотно-основного взаимодействия. Такую возможность надо иметь в виду при анализе природных парагенезисов.

ВЫВОДЫ

1. Принцип кислотно-основного взаимодействия в понимании Д. С. Коржинского подтверждается анализом простых обменных реакций между водным раствором и твердыми фазами в хорошо изученных системах.

2. Вместе с тем эффект кислотно-основного взаимодействия проявляется заметно не во всем диапазоне кислотности, а на определенных рубежах, где один из сравниваемых компонентов меняет форму нахождения в растворе (вследствие процессов диссоциации). Из этого следует, что проявление кислотно-основного взаимодействия в отношении таких компонентов, как К, Na, Са, в относительно низкотемпературных гидротермальных природных растворах ($< 300^\circ\text{C}$) маловероятно.

3. Кроме диссоциации, эффект кислотно-основного взаимодействия может быть обусловлен процессами комплексообразования. Общая направленность кислотно-основного взаимодействия при этом, по-видимому, не нарушается.

4. Возможно проявление «ложного» эффекта кислотно-основного взаимодействия из-за неполной идентичности твердых фаз, образующихся при разной кислотности, в отношении их структуры или содержания других компонентов.

Автор пользуется случаем выразить благодарность З. Ю. Котовой, В. А. Волченковой и Е. П. Фроловой, выполнившим основную аналитическую работу, а также Д. С. Коржинскому, Б. Н. Рыженко, И. А. Белицкому и Г. Р. Колонину за внимательное обсуждение затронутых в статье вопросов.

1. Брек Д. Цеолитовые молекулярные сита. М.: Мир, 1976.
2. Зотов А. В., Волченкова В. А., Котова З. Ю., Миронова Г. Д. Физико-химические условия современного образования сульфидов мышьяка в кальдере Узон на Камчатке.— В кн.: Современные гидротермы и минералообразование. М.: Наука, 1977.
3. Колпакова Н. Н. О формах существования сурьмы (III) в сульфидных растворах.— В кн.: Геохимия гидротермального рудообразования. М.: Наука, 1971.
4. Коржинский Д. С. Зависимость активности компонентов от кислотности раствора и последовательность реакций при послемагматических процессах.— Геохимия, 1956, № 7.
5. Коржинский Д. С. Термодинамические потенциалы открытых систем, кислотность и восстановительный потенциал которых определяются внешними условиями.— ДАН СССР, 1963, 152, № 2.
6. Коржинский Д. С. Теоретические основы анализа парагенезисов минералов. М.: Наука, 1973.
7. Лурье Ю. Ю. Справочник по аналитической химии. М.: Химия, 1965.
8. Рыженко Б. Н. О возможности определения валовых коэффициентов активности кислот и оснований.— Геохимия, 1965, № 5.
9. Сендеров Э. Э. О валовом коэффициенте активности компонента в гидротермальном растворе.— Геохимия, 1966, № 5.
10. Справочник физических констант горных пород. М.: Мир, 1969.
11. Челищев Н. Ф., Беренштейн Б. Г., Беренштейн Т. А. и др. Ионообменные свойства клиноптилолита.— ДАН СССР, 1973, 210, № 5.
12. Ames L. L. Some zeolite equilibria with alkaline earth metal cations.— Amer. Miner., 1964, 49, N 7/8.
13. Brophy G. P., Scott E. S., Snellgrove R. A. Sulfate studies. II. Solid solution between alunite and jarosite.— Amer. Miner., 1962, 47, N 1/2.
14. Hemley J. J., Hosteller P. B., Gude A. J., Mountjoy W. T. Some stability relations of alunite.— Econ. Geol., 1969, 64, N 6.
15. Höller H. Experimentelle Bildung von Alunit-Jarosit durch die Einwirkung von Schwefelsäure auf Mineralien und Gesteine.— Contribs Mineral. and Petrol., 1967, 15, N 4.

Институт геологии рудных месторождений,
петрографии, минералогии и геохимии АН СССР,
Москва



P — T — X_{CO₂} РАВНОВЕСНЫЕ ОТНОШЕНИЯ В СИСТЕМЕ CaO — Al₂O₃ — SiO₂ — CO₂ — H₂O

Д. М. Керрик, Е. Д. Гент

ВВЕДЕНИЕ

Изучение равновесий в системе CaO—Al₂O₃—SiO₂—CO₂—H₂O играет важную роль в определении физико-химических условий образования метаморфических ассоциаций в алюмосодержащих известковых породах. В последние годы [36, 21, 8, 9] неоднократно подчеркивалось значение этой системы при исследовании пород подобного типа. Наряду с изохимически метаморфизованными известковыми породами эта система также важна для изучения кальциевых метасоматитов — скарнов [26] и родингитов [12],

а также локальных реакционных зон, образованных в результате метасоматического обмена между мраморами и глиноземистыми породами [44].

Несмотря на многочисленные экспериментальные исследования этой системы, до настоящего времени не было сделано попытки количественно оценить $T - X_{\text{CO}_2}$ топологию для широкого диапазона давлений. Поэтому целью данного исследования является определение $P - T - X_{\text{CO}_2}$ топологии в рассматриваемой системе. Для этого на основе экспериментально изученных равновесий построены поверхности в координатах $P - T - X_{\text{CO}_2}$ с использованием термодинамических данных. Этот метод неоднократно рассматривался в ряде статей автора [25, 29, 38, 23].

В настоящей работе разбираются следующие равновесия¹:

- (1) $Cc + Al_2SiO_5 + Q = An + CO_2$,
- (2) $Ma + Q = An + Al_2SiO_5 + H_2O$,
- (3) $Ma + CO_2 = Cc + 2Al_2SiO_5 + H_2O$,
- (4) $Cc + 2Al_2SiO_5 = An + Co + CO_2$,
- (5) $Ma + Cc + 2Q = 2An + CO_2 + H_2O$,
- (6) $3Ma + 5Cc + 6Q = 4Zo + 5CO_2 + H_2O$,
- (7) $Ma = An + Co + H_2O$,
- (8) $Gr + Q = An + 2Wo$,
- (9) $4Zo + Q = 5An + Gr + 2H_2O$,
- (10) $2Zo + CO_2 = An + Cc + H_2O$,
- (11) $2Zo + 5Cc + 3Q = 3Gr + 5CO_2 + H_2O$,
- (12) $Cc + An + Wo = Gr + CO_2$,
- (13) $An + 2Cc + Q = Gr + 2CO_2$,
- (14) $6Zo = 6An + 2Gr + Co + 3H_2O$,
- (15) $Gr + Co = An + Ge$,
- (16) $3Cc + 3An = 2Gr + Co + 3CO_2$,
- (17) $2An + 3Cc = Gr + Ge + 3CO_2$,
- (18) $2Gr = An + 3Wo + Ge$,
- (19) $Cc + Q = Wo + CO_2$,
- (20) $2Zo + 4CO_2 = 3Al_2SiO_5 + 4Cc + 3Q + H_2O$,
- (21) $2Zo + Al_2SiO_5 + Q = 4An + H_2O$,
- (22) $6Al_2SiO_5 + 4Cc + H_2O = 2Zo + 3Co + 4CO_2$,
- (23) $2Zo + 2Al_2SiO_5 = 4An + Co + H_2O$,
- (24) $3Ma + 5Cc + 6Q = 4Zo + 5CO_2 + H_2O$,
- (25) $4Ma + 3Q = 2Zo + 5Al_2SiO_5 + 3H_2O$,
- (26) $Ma + 2Zo + 2Q = 5An + 2H_2O$,
- (27) $2Zo + 2Ky = Ma + 3An$,
- (28) $5Pr = 2Zo + 2Gr + 3Q + 4H_2O$,
- (29) $Ms + Q = Al_2SiO_5 + Kfs + H_2O$,
- (30) $Ms + Cc + 2Q = Kfs + An + CO_2 + H_2O$.

¹ Приняты следующие условные сокращения минералов: *An* — анортит; *And* — андалузит; *Cc* — кальцит; *Co* — корунд; *Ge* — геленит; *Gr* — гроссуляр; *Kfs* — калиевый полевой шпат; *Ky* — кианит; *Ma* — маргарит; *Ms* — мусковит; *Q* — кварц; *Pr* — пренит; *Sill* — силлиманит; *Wo* — волластонит; *Zo* — цонзит.

Низкотемпературные равновесия не приводятся вследствие неточностей, обусловленных значительным отклонением от идеальности в смеси $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$ при низких температурах ($\leq 400^\circ\text{C}$). В связи с этим реакции с участием Са-цеолитов или лавсонита не рассматриваются.

ТЕХНИКА И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Опыты при 2 кбар проведены в реакторах «Repé 41» с внешним диаметром капсулы 25,4 мм. Температуру поддерживали термоэлектрическим пропорциональным регулятором и измеряли многоканальным регистратором фирмы «Texas Instruments». Бронированные термопары, используемые для измерений, периодически контролировали по стандартной термопаре, откалиброванной на точке плавления золота. Давление регистрировали манометрами Бурдона, калиброванными по манганиновой ячейке в лаборатории К. У. Барнема. Ошибка температурных измерений для каждого опыта приведена на соответствующей диаграмме опытных данных. Давление измеряли с точностью $\pm 1\%$.

Опыты при 6 кбар проведены в сосудах внутреннего нагрева под давлением аргона. Температуру измеряли бронированными хромель-алюмелевыми термопарами с точностью $\pm 5^\circ\text{C}$; давление регистрировали манганиновой ячейкой, точность $\pm 1,5\%$. Направление реакции фиксировалось по изменению X_{CO_2} в ходе опыта и (или) по изменениям веса одной из фаз, участвующих в реакции (в настоящем исследовании — кварц или корунд). Сферические образцы диаметром ~ 2 мм готовили шлифованием выплеченных кубиков в воздушной абразивной мельнице из карбида вольфрама [4]. Образцы взвешивали на микровесах М-5 фирмы «Mettler», регистрируемый вес представлял результат пяти повторных взвешиваний. Каждый опыт, проводимый в $\text{Pd}_{50}-\text{Ag}_{50}$ ампулах, включал шлифованный образец, 0,02 г смеси порошка остальных твердых фаз в соответствующих весовых пропорциях и флюидную фазу. Флюид состоял из дистиллированной H_2O в опытах при $X_{\text{H}_2\text{O}}=1,0$. В смеси $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$ состав задавался гидратом щавелевой кислоты (для $X_{\text{CO}_2}^{\text{нач}}=0,5$) или смесью оксалата серебра + H_2O (при $X_{\text{CO}_2}^{\text{нач}}$ отличных от 0,5). Продолжительность опытов приведена в соответствующих диаграммах или таблицах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Реакция (8): $Gr + Q = An + 2Wo$. При изучении этого равновесия направление реакции фиксировалось по изменению веса кварцевых гранул. В опытах использованы гранаты двух составов, достаточно близких составу конечного гроссулярового члена (Cr_{88} и Gr_{95} , табл. 1). Температура равновесия, равная $600 \pm 10^\circ\text{C}$, при 2 кбар определена по пересечению линии растворимости кварца,

Таблица 1. Химический состав исходных материалов (в вес.%)

Компо- ненты	Волластонит* (Уилсборо, штат Нью- Йорк)	Анортит* (Миаке, Хонсю, Япония)	Гроссуляр, * <i>Gr₉₅</i> (Асбестос, Квебек)	<i>Gr₈₈</i> ** (Чигаугуа, Мексика)	Андалузит** (Мьянас, Жеракс, Бразилия)	Кианит** (Северная Каролина)
SiO ₂	50,93	43,97	39,2	39,13	37,1	36,9
TiO ₂	Не опр.	Не опр.	0,25	0,00	—	<0,02
Al ₂ O ₃	<0,01	35,61	21,8	19,35	62,1	62,8
Fe ₂ O ₃	0,02	—	0,0	4,40	0,38	0,13
FeO	—	0,39	1,91	0,13	—	—
MnO	0,01	<0,01	0,63	0,09	0,04	<0,02
MgO	Не опр.	Не опр.	0,24	0,76	—	<0,02
CaO	48,77	19,93	35,5	35,67	—	—
Na ₂ O	0,02	0,45	0,0	—	—	—
K ₂ O	Не опр.	Не опр.	0,0	—	—	—
Сумма	99,75	100,36	99,53	99,53	99,6	99,8

Структурные формулы

На число кислоро- дов	3	8	12	12	5	5
SiO ₂	0,991	2,032	2,98	2,985	1,006	0,997
TiO ₂	—	—	0,014	—	—	—
Al ₂ O ₃	—	1,941	1,995	1,739	1,986	2,001
Fe ³⁺	<0,01	—	—	0,253	0,009	0,003
Fe ²⁺	—	0,02	0,121	0,008	—	—
MnO	—	0,02	0,04	0,006	0,002	—
MgO	—	—	0,03	0,086	—	—
Na	0,01	0,04	—	—	—	—
Ca	1,017	0,988	2,892	2,915	—	—

* Анализ выполнен на автозонде «Етес» в Пенсильванском университете с использованием стандартов окисей и схемы Бенсе — Альби для коррекции результатов.

** Анализ из работы Д. М. Холдэвее [19].

** Анализ из работы Д. М. Холдэвее [18].

** Анализ выполнен Е. Д. Гентом на электронном зондовом анализаторе ARL-EMX в Университете Калгари.

рассчитанной по данным [1], с линией изменения его веса, построенной по опытным данным (рис. 1). Рентгеновским анализом порошка после экспериментов обнаружены небольшие пики кварца в опытах ниже 600°С, что подтверждает образование его как в навеске, так и на кварцевой грануле. Это явление отмечалось при изучении устойчивости сфена [23], и, возможно, оно объясняет выполаживание кривых изменения веса монокристалла кварца и в других равновесиях при низких температурах [42,

38]. Равновесие при $600 \pm 10^\circ \text{C}$ и 2 кбар хорошо согласуется с данными других исследований [33, 3, 22]. Однако следует отметить, что как в нашей работе, так и в других [33, 3] состав гроссуляра и анортита не соответствует составу чистых конечных членов. Поскольку мы имеем дело с твердофазовой реакцией, чувствительной к примесям в твердом растворе, очень важно определить различие между P — T кривой равновесия для нестехиометрических составов граната и анортита и соответствующей кривой

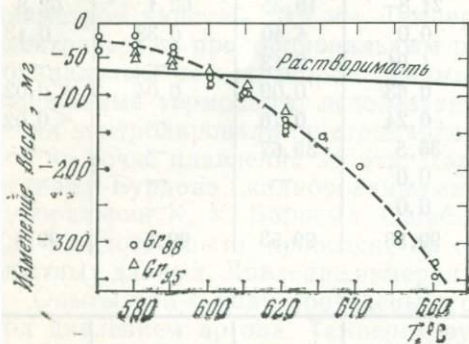


Рис. 1. Изменение веса кварцевых гранул в опытах по реакции (8) при $P_{\text{H}_2\text{O}} = P_{\text{фл}} = 2$ кбар. Продолжительность опытов 7 суток

для крайних членов твердых растворов. Последнюю можно рассчитать, допустив идеальность твердых растворов¹. Поскольку гранат представляет собой в основном твердый раствор гроссуляр-альмандинового ряда, активность гроссуляра можно выразить как:

$$a_{\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_{12}} = (X_{\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_{12}})^3,$$

где отражено, что смешение имеет место в позиции, занимаемой двухвалентным катионом в восьмерной координации. Согласно данным П. Орвиля [33], активность анортитового компонента в плагиоклазе An_{97} можно определить с помощью закона Рауля при P — T условиях, близких к 2 кбар и 600°C . Следовательно, можно допустить, что $a_{An} = X_{An} = 0,97$. Интегрируя при постоянном давлении выражение:

$$d \left(RT \ln \frac{a_{An}}{a_{Gr}} \right) - \Delta S_r^0 dT = 0$$

и приняв значения по нижнему пределу интегрирования, $a_{Gr} = 0,95$ и $a_{An} = 0,97$ при 600°C , получим температуру равновесия чистого гроссуляра и анортита — 590°C . Этот небольшой сдвиг в

¹ Такое допущение вполне оправдано для твердого раствора с составом, близким к составу конечного члена, для которого рассчитывается активность.

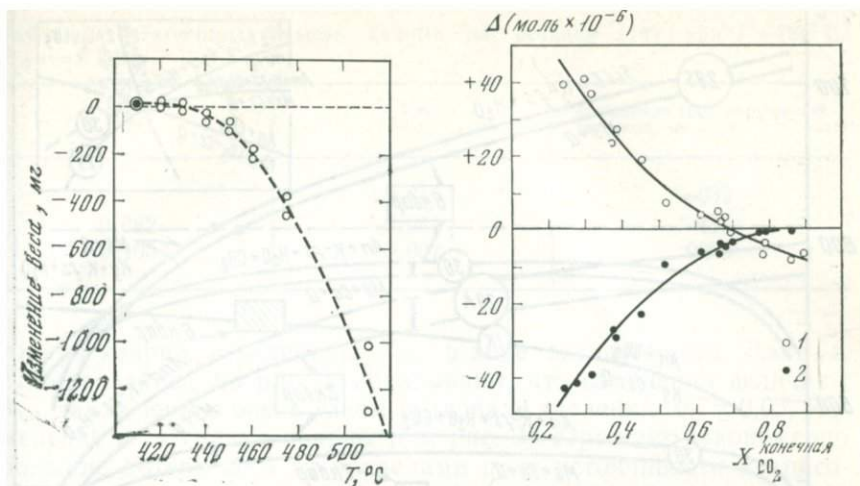


Рис. 2. Изменение веса кварцевых гранул в реакции (1А) при $P_{ф.л.}=2$ кбар, $X_{CO_2}^{исх.}=0,50$. Продолжительность опытов 7 суток

Рис. 3. Результаты экспериментов по изучению реакции (1К) при 6 кбар

По ординате — изменение массы реагирующего компонента; по абсциссе — значения X_{CO_2} , измеренные в каждой ампуле после эксперимента; 1 — кварц; 2 — CO_2 . Продолжительность опытов 7 суток

температуре равновесия объясняет хорошую сходимость кривой, полученной Х. Хакенгольцем [22] для синтетических фаз, с результатами данного исследования и работами [33, 3], в которых использованы природные образцы твердых растворов, близких к составам крайних членов.

Реакция (1): $Cc + Al_2SiO_5 + Q = An + CO_2$. Для изучения этого равновесия были выполнены две серии экспериментов: в одной (реакция 1А) ¹ в качестве полиморфа Al_2SiO_5 использован андалузит, в другой (реакция 1К) — кианит.

Реакция (1А): $Cc + And + Q = An + CO_2$. Это равновесие было изучено с использованием кварцевых гранул при $P=2$ кбар и $X_{CO_2}^{исх.}=0,5$, задаваемой разложением дегидрата щавелевой кислоты. Как показали контрольные опыты с кварцевыми гранулами и щавелевой кислотой, растворимость кварца во флюиде при $P-T$ условиях эксперимента незначительна, и ею можно пренебречь. Как видно из рис. 2, равновесие при $435 \pm 10^\circ C$ определяется пересечением линии, соответствующей нулевому изменению веса, с линией, построенной по экспериментальным точкам, обра-

¹ В обозначениях равновесий с участием полиморфов Al_2SiO_5 после номера реакции следует символ К, А или S, обозначающий кианит, андалузит или силлиманит соответственно.

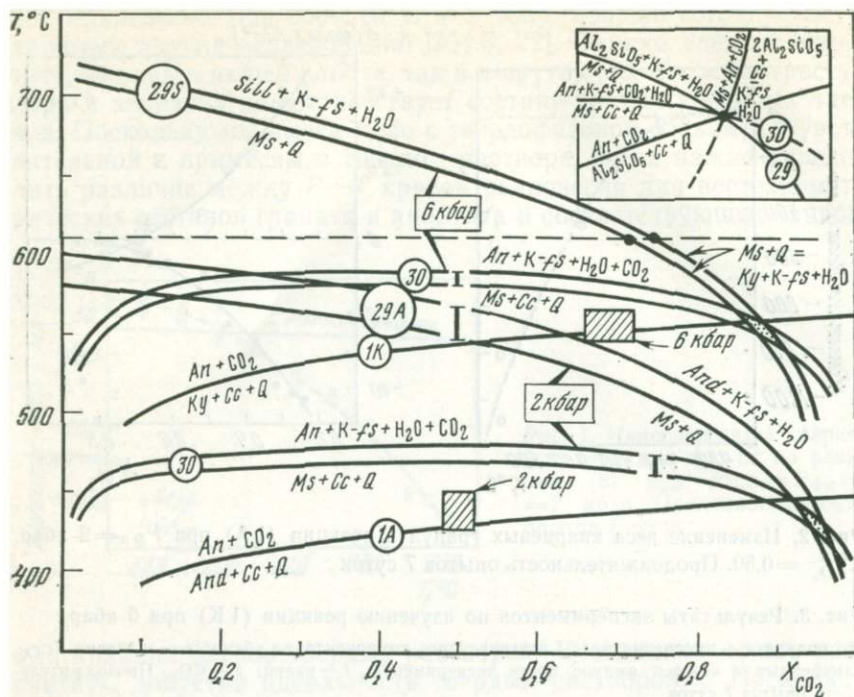


Рис. 4. Положение невариантной точки, включающей реакцию (1) при 2 и 6 кбар. На врезке — схематическая $T-X_{CO_2}$ диаграмма, показывающая равновесия, отвечающие этой невариантной точке

Заштрихованные прямоугольники показывают область неопределенности в положении этой невариантной точки при пересечении моновариантных линий (29) и (30). Температурный интервал неопределенности (вертикальные отрезки) приведен по следующим данным: для реакции (29 A) при 2 кбар — по [24]; для реакции (29 S) при 6 кбар — по [6]; для реакции (30) при 6 кбар — по [17]; положение кривой реакции (30) при 2 кбар рассчитано по значению $P_{фл}=4$ кбар, $X_{CO_2}=0.50$ [17], взятому в качестве исходной точки. В заштрихованных прямоугольниках показан экспериментальный интервал неопределенности для реакции (1) по результатам данной работы

ботанным методом наименьших квадратов. Кривая изменения веса ниже предполагаемой температуры равновесия обнаруживает заметное выполаживание. Как отмечалось выше для реакции (8), это явление, несомненно, отражает процесс образования зародышей и роста кристаллов кварца в шихте. Эти результаты согласуются с данными А. Томпсона [45], которым для равновесия (8) при 2 кбар получен довольно широкий интервал неопределенности по температуре (410—465°С).

Реакция (1K): $Cc + Ku + Q = An + CO_2$. Это равновесие получено в сосудах с внутренним нагревом при $P_{фл}=6$ кбар и $560 \pm \pm 5^\circ C$. Направление реакции фиксировалось по изменению веса

Таблица 2. Экспериментальные данные по реакции (16) при $T = 700^\circ \text{C}$, $P_{\text{фл}} = 2$ кбар

$X_{\text{CO}_2}^{\text{исх}}$	$X_{\text{CO}_2}^{\text{кон}}$	Изменение веса корундовых шариков, мг
0	0,049	+939
0,082	0,081	-115
0,105	0,097	0203

гранул кварца и величины X_{CO_2} в ходе эксперимента. Данные, суммированные на рис. 3, показывают, что изменения величины X_{CO_2} заключены в очень узком интервале значений: $0,7 \pm 0,03$. Изменение веса гранул кварца (см. рис. 3) отражает закономерно большие потери веса за пределами поля устойчивости кварцсодержащей ассоциации и отсутствие прироста веса внутри этого поля. Незначительное изменение веса монокристалла кварца в последнем случае также является следствием образования зародышей и роста кварца в шихте. Как показано на рис. 4, полученное экспериментально равновесие (1) может быть проверено независимым методом — путем построения инвариантной точки, включающей равновесия с мусковитом. Расчетная кривая равновесия реакции (1) при 2 и 6 кбар (см. рис. 4) совпадает и с этой инвариантной точкой, и с экспериментально установленным в данном исследовании положением равновесия.

Реакция (16): $\text{Cc} + \text{An} = \text{Gr} + \text{Co} + \text{CO}_2$. Реакция (16) изучена при 2 кбар и 700°C . Направление реакции определялось по изменению веса корундовых гранул и изменению состава флюидной фазы в ходе экспериментов. Исходный состав флюида задавался смесью оксалата Ag и H_2O . Сравнительно большое изменение веса корундовых гранул (табл. 2) позволило четко установить равновесные значения $X_{\text{CO}_2} = 0,05 - 0,08$ при 2 кбар и $700 \pm 10^\circ \text{C}$.

РАСЧЕТЫ

Топология изобарической диаграммы $T - X_{\text{CO}_2}$ получена с использованием экспериментально установленных равновесий (с учетом их интервала неопределенности), приведенных в данной и других работах, а также с привлечением расчетов по компьютерной программе APL. В результате равновесные кривые были проведены в пределах экспериментальной погрешности определения соответствующих равновесий, совпадая с отдельными экспериментальными точками, для которых было определено направление реакций, и они проходили внутри интервала неопределенности инвариантных точек, включающих рассматриваемые равновесия. Такой подход весьма полезен при оценке надежности экспе-

риментальных данных, поскольку любая существенная ошибка в определении положения одного или более равновесий неизбежно нарушит стройность термодинамических построений. Расчеты выполнены по компьютерным программам APL, описанным Дж. Слотером и др. [39] и модифицированным Д. Керриком с учетом активностей в смеси H_2O-CO_2 , рассчитанных с помощью усовершенствованного Холловеем уравнения Редлиха — Квонга.

Уравнения, а также исходные данные, использованные при расчете равновесий, обсуждались в предыдущих работах [36, 37]. Значения высокотемпературной энтропии кварца, волластонита, анортита, кальцита, корунда, полиморфов Al_2SiO_5 и геленита взяты по [37]. Энтропия гроссуляра рассчитана по данным теплоемкости, полученным К. Крупка с сотр. [30], а энтропия цоизита — по неопубликованным данным Д. Перкинса и Е. Эссена. Энтропия маргарита определена из уравнения:

$$S_{Ma} = S_{Ms} + S_{Al} - S_{\text{микроклина}}$$

с использованием высокотемпературной энтропии мусковита, анортита и микроклина [37] и поправки на мольный объем [38]. Полученное значение энтропии позволяет допустить, что в маргарите имеет место упорядоченное распределение Al—Si. Кроме того, авторами получена энтропия неупорядоченного маргарита путем учета конфигурационной энтропии ($\Delta S_{c/f/g}$) Al—Si, вычисленной по формуле:

$$\Delta S_{c/f/g} = -4R (X_{Al} \ln X_{Al} + X_{Si} \ln X_{Si}) = 5,51 \text{ кал/моль}^\circ \text{К.}$$

где X_i — частичное заполнение позиции компонентом i (в данном случае $n_{Al} = n_{Si} = 0,5$). Как видно из рис. 5, энтропия упорядоченного маргарита соответствует экспериментальному диапазону реакции разложения маргарита [5], тогда как кривая, соответствующая энтропии разупорядоченной фазы, не согласуется с данными Н. Чаттерджи. Поэтому при расчете $P-T-X_{CO_2}$ равновесий с участием маргарита была использована энтропия разупорядоченной фазы. Упорядоченное распределение Al—Si подтверждается результатами измерений средних длин связей T—O [2, 15].

В экспериментах с геленитом в качестве исходных фаз использовали синтезированные образцы. Е. Лачовский и Ф. Глассер [31] установили по данным хроматографического анализа, что синтетический геленит имеет неупорядоченное распределение Al—Si. Его энтропия получена путем прибавления $2,76 \text{ кал/}^\circ \text{К}$ [46] к соответствующему значению упорядоченного геленита [37]. Как показано на рис. 6, экспериментальные данные по равновесию реакции (18) не отражают характер распределения Al—Si в гелените, поскольку экстраполированные кривые для упорядоченного и неупорядоченного геленита близки к экспериментально установленным положениям равновесия. Поэтому степень упоря-



Рис. 5. Расчетные кривые реакции разложения маргарита, иллюстрирующие эффект неупорядоченности Al—Si в этой фазе. Горизонтальные линии — экспериментальные пределы неопределенности по [5]

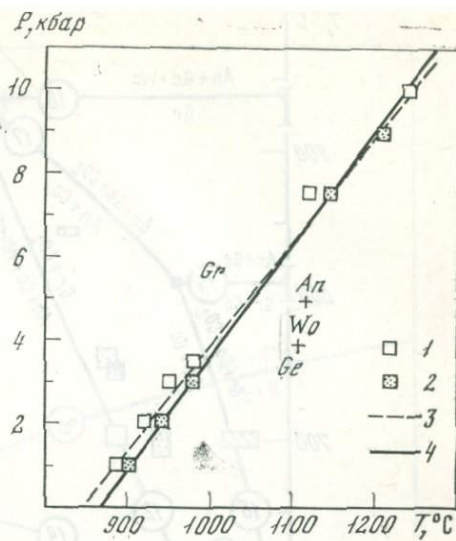


Рис. 6. Сравнение экспериментальных результатов с расчетными кривыми равновесия реакции (18)

1—2 — экспериментальные данные [22]: 1 — рост Gr, 2 — рост Ап+Wo+Ge; 3 — кривая, рассчитанная для упорядоченного геленита; 4 — для неупорядоченного

доченности Al—Si не влияет на экстраполяцию равновесий геленита, рассматриваемых в данной работе. В этом случае равновесия с геленитом рассчитывались для неупорядоченной формы.

ТОПОЛОГИЯ $T - X_{\text{CO}_2}$

На рис. 7—10 представлены изобарические $T - X_{\text{CO}_2}$ диаграммы, охватывающие значительный диапазон давлений (2—8 кбар), отвечающих условиям метаморфизма земной коры. Экспериментальные диапазоны равновесия, использованные в качестве опорных точек при построении $T - X_{\text{CO}_2}$ диаграмм, взяты из работ, указанных в подписях к рисункам. Погрешности в определении температуры любого экспериментального равновесия на рис. 7—10 показаны по данным соответствующей оригинальной работы.

При построении этих диаграмм положение равновесий устанавливалось в соответствии с существующими экспериментальными данными. Единственным исключением является реакция (12) при 4 кбар (см. рис. 8). Кривая равновесия в этом случае соответствует более высоким значениям X_{CO_2} , по сравнению с

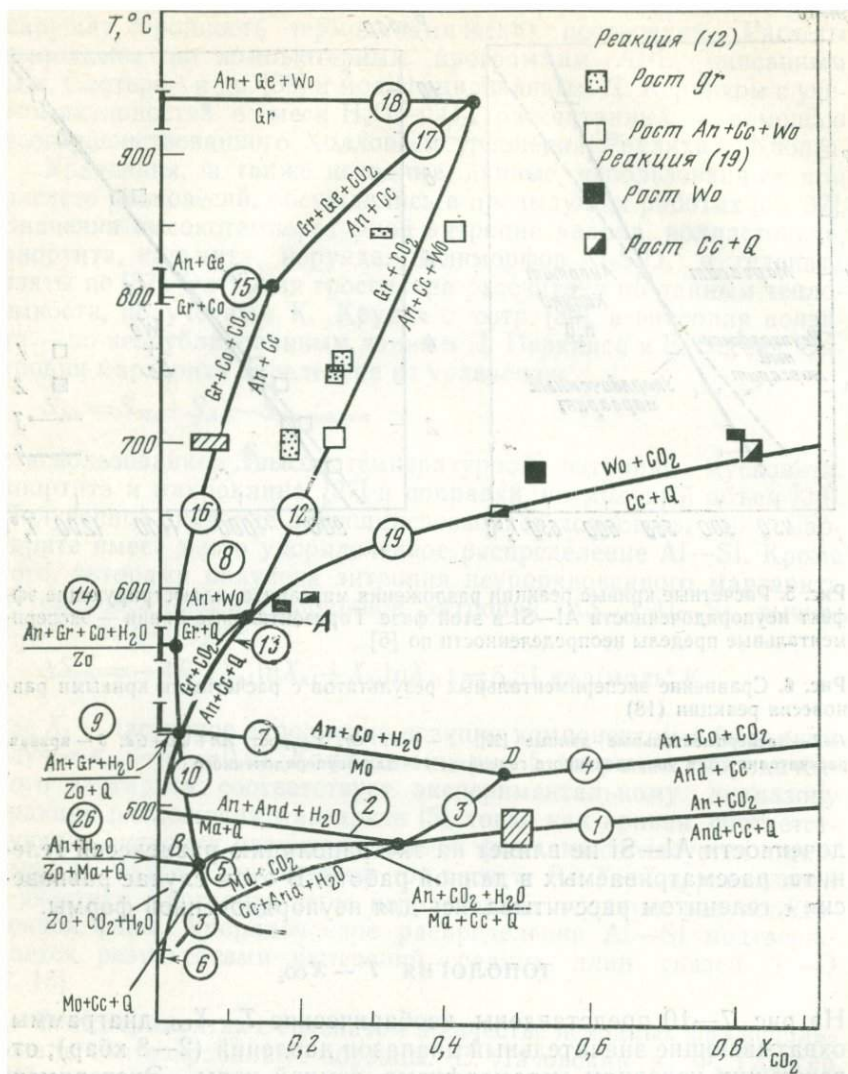


Рис. 7. Изобарическая $T-X_{CO_2}$ диаграмма, иллюстрирующая некоторые равновесия в системе $CaO-Al_2O_3-SiO_2-H_2O-CO_2$ при 2 кбар

Для равновесий при $P_{фл} = P_{H_2O}$ показан вертикальный интервал неопределенности по следующим данным: для реакции (9) — экстраполяции результатов [3] при 4 кбар; для реакции (14) — по [31]; для реакции (8) — данные авторов; для реакций (15) и (18) — по [22]. Заштрихованные прямоугольники для реакций (1) и (16) — экспериментальный диапазон неопределенности в данной работе. Результаты экспериментов для реакции (12) (см. врезку) приведены по [13], а для реакции (19) — по [14].

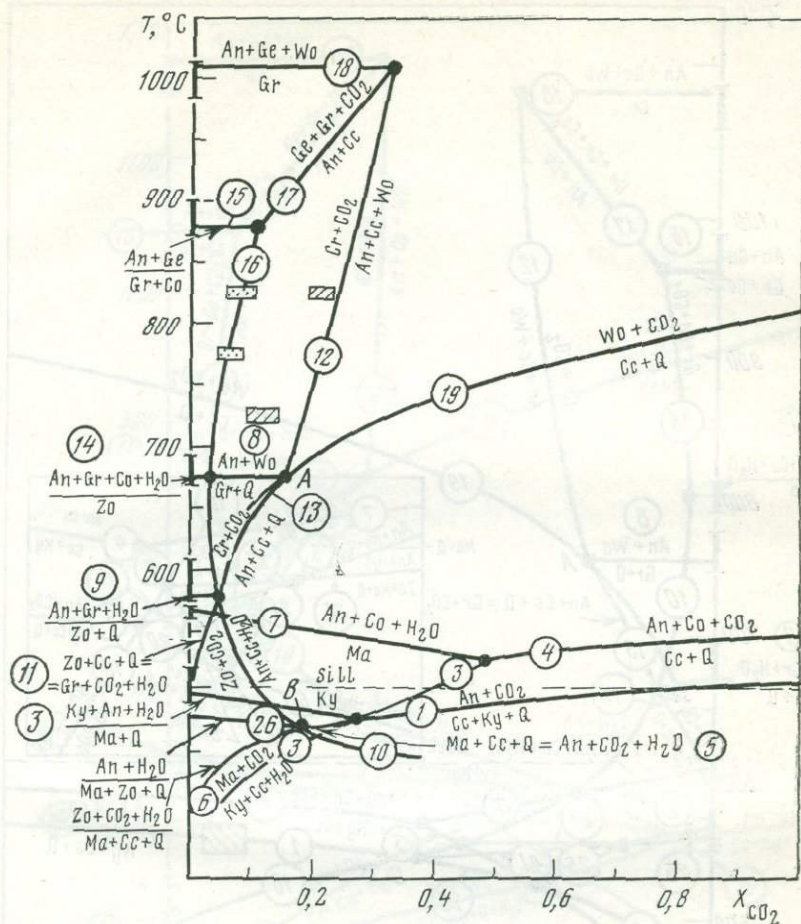


Рис. 8. Изобарическая (4 кбар) $T-X_{CO_2}$ диаграмма ряда равновесий в системе $CaO-Al_2O_3-SiO_2-CO_2-H_2O$

При $P_{фл} = P_{H_2O}$ показан температурный интервал неопределенности реакции: (3) — по [10]; (7) — по [5]; (14) — по [33]; (15) и (18) — по [22]; для реакции (9) — по экстраполированным от 5,3 кбар данным [3]. Результаты экспериментов для реакций (12) и (16) представлены по [20]. Равновесие кyanит — силлиманит — по [18]

данными [20], которые дают более пологий наклон $T-X_{CO_2}$, чем это следует из расчетов по термохимическим данным. Мы выполнили несколько опытов, чтобы определить положение этого равновесия при $P_{фл} = 2$ кбар, но во всех случаях на результаты влиял кварц, образующийся при закалке (вероятно, в результате

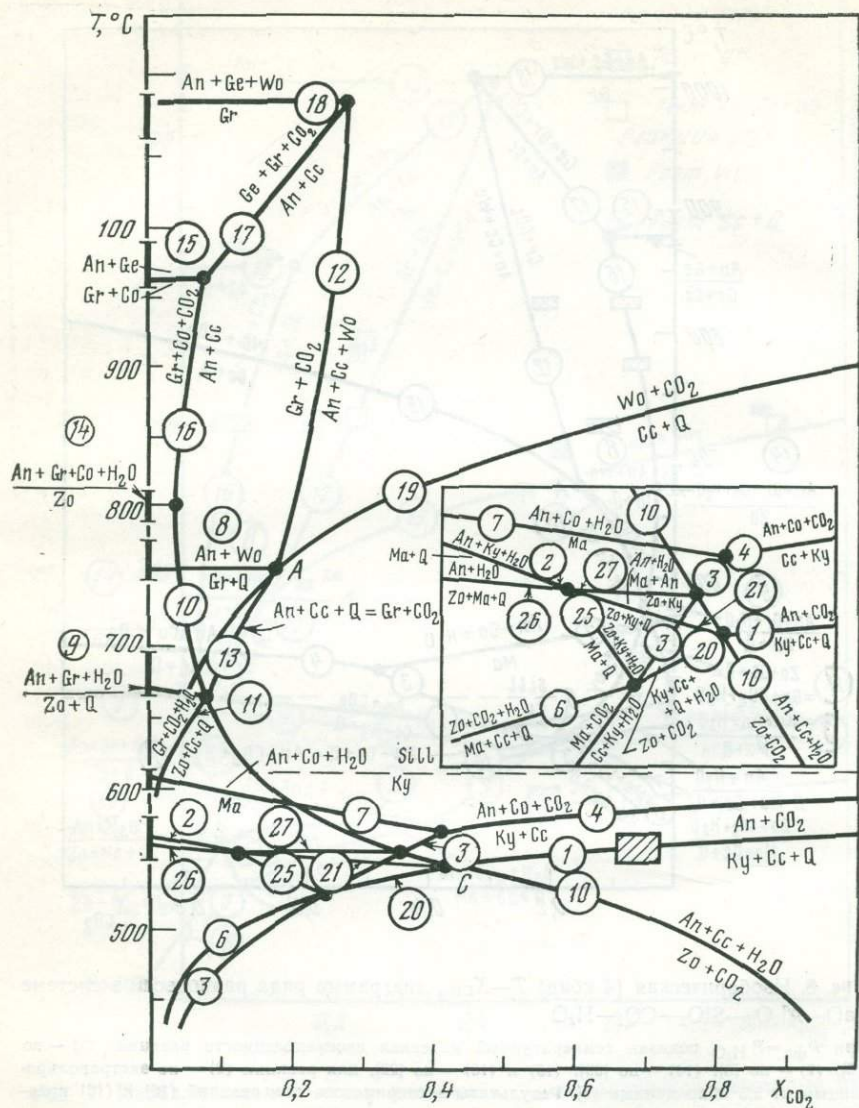


Рис. 9. Изобарическая (6 кбар) $T-X_{CO_2}$ диаграмма ряда равновесий в системе $CaO-Al_2O_3-SiO_2-CO_2-H_2O$

При $P_{фл} = P_{H_2O}$ показан температурный интервал неопределенности реакций: (7) — по данным [5]; (14) — по [33]; (8), (15) и (18) — по [22]; (2) — по экстраполированным данным [40] при 7 кбар; (9) — по [3] при 5,3 кбар. Равновесие кинит — силлиманит — по [18]. Заштрихованный прямоугольник — результаты исследования реакции (1) согласно настоящей работе. На врезке представлена схематическая диаграмма $T-X_{CO_2}$, демонстрирующая топологию низкотемпературной части системы

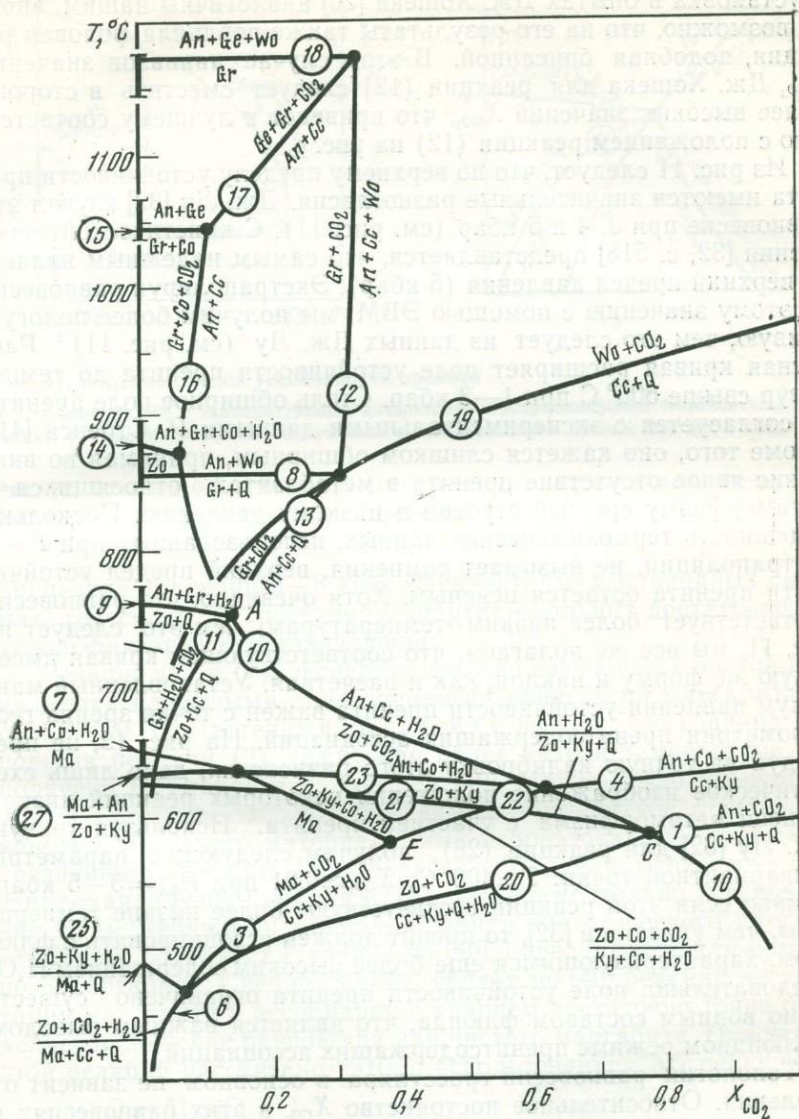


Рис. 10. Изобарическая (8 кбар) $T-X_{CO_2}$ диаграмма ряда равновесий в системе $CaO-Al_2O_3-SiO_2-CO_2-H_2O$

При $P_{фл} = P_{H_2O}$ показан температурный интервал неопределенности реакций: (7) — по данным [5]; (9) — по [33]; (8), (15) и (18) — по [22]; (14) — по экстраполированным от 6,8 кбар данным [33]

реакции: $Wo + CO_2 \rightarrow Cc + Q$)¹. Поскольку методика эксперимента и установка в опытах Дж. Хошека [20] аналогичны нашим, вполне возможно, что на его результаты также повлияла фоновая реакция, подобная описанной. В этом случае диапазон значений X_{CO_2} Дж. Хошека для реакции (12) следует сместить в сторону более высоких значений X_{CO_2} , что приведет к лучшему соответствию с положением реакции (12) на рис. 8.

Из рис. 11 следует, что по верхнему пределу устойчивости пренита имеются значительные разногласия. Дж. Лу [32] изучал это равновесие при 3, 4 и 5 кбар (см. рис. 11). С кинетической точки зрения [32, с. 518] представляется, что самым надежным является верхний предел давления (5 кбар). Экстраполируя равновесие по этому значению с помощью ЭВМ, мы получим более пологую кривую, чем это следует из данных Дж. Лу (см. рис. 11)². Расчетная кривая расширяет поле устойчивости пренита до температур свыше 500° С при 1—3 кбар. Столь обширное поле пренита не согласуется с экспериментальными данными Р. Стренса [41]. Кроме того, оно кажется слишком обширным, принимая во внимание явное отсутствие пренита в метабазитах, относящихся к метаморфизму средней ступени и низкому давлению. Поскольку надежность термохимических данных, использованных при P — T экстраполяции, не вызывает сомнения, верхний предел устойчивости пренита остается неясным. Хотя очевидно, что равновесие соответствует более низким температурам, чем это следует из рис. 11, мы все же полагаем, что соответствующая кривая имеет такую же форму и наклон, как и расчетная. Установленный максимум давления устойчивости пренита важен с точки зрения геобарометрии пренитсодержащих ассоциаций. На рис. 12, не претендуя на точную калибровку этого равновесия, дано лишь схематическое изображение положения некоторых реакций низкой ступени метаморфизма с участием пренита. Используя кривую Дж. Лу [32] для реакции (28), получим следующие параметры инвариантной точки: $T \approx 400^\circ \text{C}$; $X_{CO_2} \approx 0,01$ при $P_{\text{фл}} = 3$ —5 кбар. Однако если этой реакции соответствуют более низкие температуры, чем указано в [32], то пренит должен ассоциировать с флюидом, характеризующимся еще более высоким содержанием H_2O . Следовательно, поле устойчивости пренита ограничено существенно водным составом флюида, что является важным выводом о флюидном режиме пренитсодержащих ассоциаций.

Топология равновесий гроссуляра в основном не зависит от давления. Относительное постоянство X_{CO_2} в этих равновесиях в

¹ Закалочный кварц можно не заметить при обычном рентгеновском анализе продуктов эксперимента. Эта фаза не была обнаружена на стандартных дифрактограммах продуктов опыта, однако четко выделялась на порошковых грамах Гиньера.

² Энтропия пренита в данных расчетах определялась по $S_{\text{пренит}} = S_{\text{маргарит}} + S_{\text{диопсид}} - S_{\text{са-чермакит}}$ с поправкой на объем. Точность этой оценки подтверждается великолепной сходимостью расчетной P — T кривой реакции: пренит = анортит + волластонит + H_2O с данными [32].

$P, \text{ кбар}$

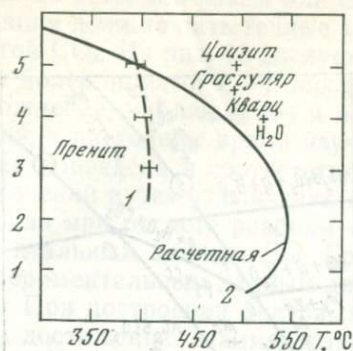


Рис. 11. Верхний предел устойчивости пренита

1 — по данным [32] с температурными интервалами неопределенности (горизонтальные отрезки); 2 — расчетная кривая, полученная с использованием данных [32] при 5 кбар

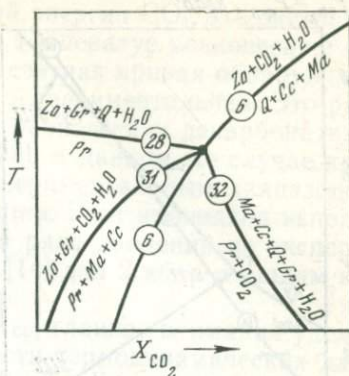
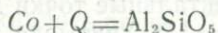


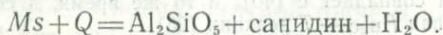
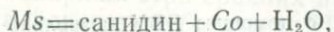
Рис. 12. Схематическая изобарическая $T-X_{\text{CO}_2}$ диаграмма, иллюстрирующая топологию некоторых равновесий с пренитом

диапазоне давлений 2—8 кбар означает, что в природных системах гроссулярь и гроссулярь + анортит + кальцит достаточно надежно фиксируют состав флюида.

Реакции (2) и (7), экспериментально изученные в чистой H_2O , являются ключевыми для топологии равновесий маргарита на рис. 6—10. Н. Чаттерджи [5] пришел к выводу, что граница равновесия реакции (2) лежит при более низкой температуре, чем получено Б. Сторре и К. Нитшем [40]. Можно было бы считать, что их данные несколько завышены по температуре, поскольку в качестве исходного материала ими использован природный загрязненный маргарит [5]. Однако $P-T$ кривая равновесия маргарит = андалузит + корунд + H_2O , экспериментально установленная Н. Чаттерджи [5] с использованием синтетического маргарита, близко совпадает с кривой по [40], определенной для природного маргарита. Следовательно, кривая по [40] реакции дегидратации маргарита в ассоциации с кварцем достаточно точно определяет положение равновесия для чистого маргарита. Положение этой реакции рассчитано нами с использованием ΔG реакции:



путем алгебраического сложения двух реакций:



Экспериментальные данные Н. Чаттерджи [5] были использованы в качестве исходной точки нулевого значения свободной энергии

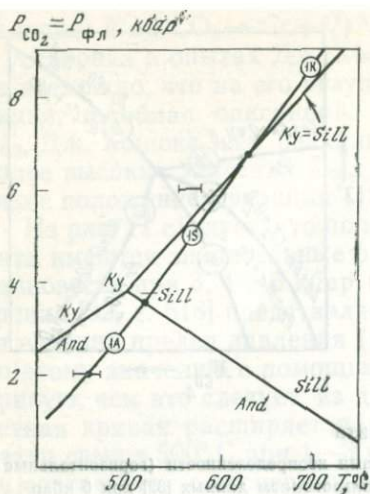


Рис. 13. Расчетная кривая равновесия реакции (1)

Температурные интервалы неопределенности при 2 и 6 кбар соответственно для реакций (IA) и (IK) рассчитаны по экспериментальным данным в газовой смеси (см. текст). Кривая равновесия этой реакции рассчитана с использованием данных при 2 кбар. Равновесные кривые для полиморфов Al_2SiO_5 — по [18]

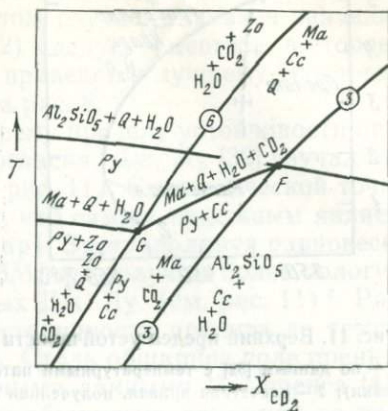


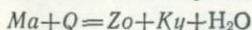
Рис. 14. Схематическая $T-X_{CO_2}$ диаграмма некоторых низкотемпературных равновесий

Ноинвариантная точка G и кривые равновесия, пересекающиеся в этой точке, взяты из работы [11]

этих двух реакций. В общих чертах методика алгебраического сложения свободных энергий реакций представлена в работе [38]. Поскольку полученная кривая равновесия хорошо согласуется с кривой из работы [40], последняя и использована при построении диаграмм на рис. 7—10¹. Сложив свободную энергию реакции $Co + Q = Al_2SiO_5$ со свободной энергией реакции (1), получим изобарные кривые равновесия реакции (4), которые хорошо сочетаются с представленными на рис. 7—10.

На рис. 13 показана $P-T$ кривая реакции (1) при $X_{CO_2} = 1,0$. Используя поправку Редлиха — Квонга на активность газовой смеси, мы экстраполировали наши экспериментальные точки для смешанных флюидов при 2 и 6 кбар до $X_{CO_2} = 1,0$. Учитывая маловероятность крупной ошибки при оценке высокотемпературной

¹ Экстраполирование значений реакции (2) с помощью ЭВМ позволило получить кривую, наклон которой совпадает с [40]; в то же время, в соответствии с этими расчетами, кривая $P_{H_2O} - T$ реакции (25):



оказалась значительно более пологой, чем у Б. Сторре и К. Нитша [40].

ΔS по твердым фазам или свободной энергии CO_2 , эта экстраполяция должна дать точные значения температур равновесия в чистой CO_2 . Из рис. 13 следует, что расчетная кривая обнаруживает более пологий $P-T$ наклон, чем экспериментальная. Это расхождение, наблюдаемое и в других равновесиях декарбонатизации, в настоящее время изучается [28]. В данном же случае кривая приведена в соответствие с экспериментальным диапазоном значений путем увеличения ΔS реакции. Этот же подход использован при расчете реакции (19) для ряда давлений по экспериментальным данным Дж. Гринвуда [14] для 2 кбар и нашим экспериментальным данным для 6 кбар.

При построении диаграммы $T-X_{\text{CO}_2}$ главное внимание уделяли достижению взаимосогласованности термодинамических данных. Имея данные по равновесиям $P-T-X_{\text{CO}_2}$ в какой-либо точке, можно построить полную поверхность равновесий в этих координатах. За исключением реакции (3), такое построение в достаточной степени отвечает принципу взаимосогласованности термодинамических констант для ряда давлений, хотя в некоторых случаях возникала необходимость в незначительных поправках положения равновесных кривых для того или иного давления с целью сведения их в одной инвариантной точке. Вследствие довольно низких значений ΔS равновесия (3) относительно незначительные ошибки в термодинамических данных могли вызвать большие погрешности в расчетах поверхности равновесия в координатах $P-T-X_{\text{CO}_2}$. Именно этим может объясняться трудность получения термодинамически согласованных данных по этому равновесию при различных давлениях.

ГЕОЛОГИЧЕСКОЕ ЗНАЧЕНИЕ

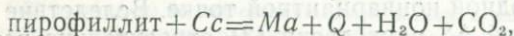
Из $P-T-X_{\text{CO}_2}$ зависимостей, установленных в данной работе, следует несколько геологически важных выводов.

Положение гроссулярсодержащих равновесий сравнительно слабо зависит от давления, поэтому обычные ассоциации с этой фазой, такие как $Gr+Q$, $Gr+An+Cc$, $Gr+Wo+Cc$, являются великолепными индикаторами состава флюида. Инвариантная точка A (см. рис. 7—10) отвечает максимальному значению X_{CO_2} в распространенной ассоциации $Gr+Q$. Изоморфизм гроссуляра и анортита, естественно, изменяет границы полей $T-X_{\text{CO}_2}$, что обсуждалось ранее [27, 25, 26, 36].

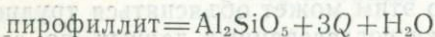
Цоизит весьма распространен в алюмокальциевых ассоциациях и в скарнах. При средних и низких давлениях эта фаза ограничена флюидами, богатыми H_2O (максимум X_{CO_2} при 2 и 4 кбар соответствует инвариантной точке B на рис. 7 и 8). Однако максимум X_{CO_2} для поля устойчивости цоизита существенно возрастает при увеличении давления (инвариантная точка C на рис. 9 и 10). Согласно анализу [26], при умеренных температурах поле

устойчивости цоизита на диаграмме $T-X_{\text{CO}_2}$ не должно существенно измениться при содержании пистацита до 15 мол. %.

За последние несколько лет было убедительно показано, что маргарит довольно широко распространен в кальциевых пелитах [10, 7]. Так же как цоизит, маргарит ассоциирует с богатыми H_2O флюидами, причем максимумы X_{CO_2} его устойчивости снижаются с 0,48 при 2 кбар (нонвариантная точка D на рис. 7) примерно до 0,38 при 8 кбар (точка E на рис. 10). Эти значения X_{CO_2} следует считать приблизительными, поскольку сравнительно острый угол пересечения линий равновесий, по которым установлены эти нонвариантные точки, дает значительный интервал неопределенности для X_{CO_2} . М. Фрей и П. Орвиль [11] схематически показали равновесия с участием маргарита в смеси летучих компонентов и подчеркнули их значения для маргаритосодержащих ассоциаций в массиве Готард в Швейцарских Альпах. Согласно рис. 8 и 9, рассмотренным ими ассоциациям должны соответствовать флюиды со значительным содержанием H_2O ($X_{\text{CO}_2} \approx 0,3$) в диапазоне давлений 4—6 кбар, присущих альпийскому метаморфизму. М. Фрей и Е. Ниггли [10] полагают, что образование в этом районе маргарита обусловлено реакцией:



схематически представленной на рис. 14. Поскольку равновесие реакции:



установлено при $T \approx 400^\circ \text{C}$ и $P_{\text{H}_2\text{O}} = P_{\text{фл}} = 4$ кбар [16], то нонвариантная точка F на рис. 14 и, следовательно, указанная выше реакция образования маргарита должны соответствовать флюидам с очень высоким содержанием H_2O ($X_{\text{CO}_2} \approx 0,05$). Совместное нахождение маргарита с минералами Al_2SiO_5 в ряде ассоциаций [7] определяет максимальную величину $X_{\text{H}_2\text{O}}$ в таких системах; однако большая доля графита в маргаритосодержащих ассоциациях затрудняет выводы о составе флюида [34].

Данное исследование субсидировано дотациями EAR74-22181 и EAR76-84199A01 от Отделения наук о Земле Национального научного фонда (доктору Д. М. Керрику) и дотацией А-4379 от Национального Совета по научным исследованиям, Канада (доктору Е. Д. Генту).

ЛИТЕРАТУРА

1. Anderson G. M., Burnham C. W. The solubility of quartz in supercritical water.— Amer. J. Sci., 1965, 263, 494—511.
2. Balley S. W. Cation ordering and pseudosymmetry in layer silicates.— Amer. Miner., 1975, 60, 175—187.
3. Boettcher A. L. The system $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ at high pressures and temperatures.— J. Petrol., 1970, 11, 337—379.
4. Bond W. L. Making small spheres.— Rev. Sci. Instrum., 1951, 22, 344—345.

5. *Chatterjee N. D.* Synthesis and upper thermal stability limit of 2M-margarite, $\text{CaAl}_2[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_{10}/(\text{OH})_2]$.— *Schweiz. mineral. und petrogr. Mitt.*, 1974, **54**, 753—767.
6. *Chatterjee N. D., Johannes W.* Thermal stability and standard thermodynamic properties of synthetic 2M₁-muscovite, $\text{KAl}_2[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2]$.— *Contribs Mineral. and Petrol.*, 1974, **48**, 89—114.
7. *Chinner G. A.* Dalradian margarite: a preliminary note.— *Geol. Mag.*, 1974, **111**, 75—78.
8. *Ferry J. M.* Metamorphism of calcareous sediments in the Waterville-Vassalboro area, south-central Maine: mineral reactions and graphical analysis.— *Amer. J. Sci.*, 1976, **276**, 841—882.
9. *Ferry J. M. P., T., f_{CO₂} and f_{H₂O}* during metamorphism of calcareous sediments in the Waterville-Vassalboro area, south-central Maine.— *Contribs Mineral. and Petrol.*, 1976, **57**, 119—143.
10. *Frey M., Niggli E.* Margarite, an important rock-forming mineral in regionally metamorphosed low-grade rocks.— *Naturwissenschaften*, 1972, **5**, 214—215.
11. *Frey M., Orville P. M.* Plagioclase in margarite-bearing rocks.— *Amer. J. Sci.*, 1974, **274**, 31—47.
12. *Frost R. B.* Contact metamorphism of serpentinite, chloritic blackwall and rodingite at Paddy-Go-Easy Pass, Central Cascades, Washington.— *J. Petrol.*, 1975, **16**, 272—313.
13. *Gordon T. M., Greenwood H. J.* The stability of grossularite in H₂O—CO₂ mixtures.— *Amer. Miner.*, 1971, **56**, 1674—1688.
14. *Greenwood J. H.* Wollastonite: stability in H₂O—CO₂ mixtures and occurrence in a contact-metamorphic aureole near Salmo, British Columbia, Canada.— *Amer. Miner.*, 1967, **52**, 1669—1680.
15. *Guggenheim S., Bailey S. W.* Refinement of the margarite structure in subgroup symmetry.— *Amer. Miner.*, 1975, **60**, 1023—1029.
16. *Haas H., Holdaway M. J.* Equilibria in the system Al₂O₃—SiO₂—H₂O involving the stability limits of pyrophyllite, and thermodynamic data of pyrophyllite.— *Amer. J. Sci.*, 1973, **273**, 449—464.
17. *Hewitt D. A.* Stability of the assemblage muscovite—calcitequartz.— *Amer. Miner.*, 1973, **58**, 785—791.
18. *Holdaway M. J.* Stability of andalusite and the aluminum silicate phase diagram.— *Amer. J. Sci.*, 1971, **271**, 97—131.
19. *Holdaway M. J.* Thermal stability of Al—Fe epidote as a function of *f*_{O₂} and Fe content.— *Contribs Mineral. and Petrol.*, 1972, **37**, N 4, 307—340.
20. *Hoschek G.* Gehlenite stability in the system CaO—Al₂O₃—SiO₂—H₂O—CO₂.— *Contribs Mineral. and Petrol.*, 1974, **47**, 245—254.
21. *Höy T.* Calc-silicate isograds in the Riondel area, woutheastern British Columbia.— *Can. J. Earth Sci.*, 1976, **13**, 1093—1104.
22. *Huckenholz H. G., Hölzl E., Lindhuber W.* Grossularite, its solidus and liquidus relations in the CaO—Al₂O₃—SiO₂—H₂O system up to 10 kbar.— *Neues Jahrb. Mineral., Abh.*, 1975, **124**, 1—46.
23. *Hunt J. A., Kerrick D. M.* The stability of sphene: experimental redetermination and geologic implications.— *Geochim. et cosmochim. acta*, 1977, **41**, 279—288.
24. *Kerrick D. M.* Experimental determination of muscovite+quartz stability with *P*_{H₂O} < *P*_{total}.— *Amer. J. Sci.*, 1972, **272**, N 10, 946—958.
25. *Kerrick D. M.* Review of metamorphic mixed-volatile (H₂O—CO₂) equilibria.— *Amer. Miner.*, 1974, **59**, 729—762.
26. *Kerrick D. M.* The genesis of zoned skarns in the Sierra Nevada, California.— *J. Petrol.*, 1977, **18**, 144—181.
27. *Kerrick D. M., Crawford K. E., Randazzo A. F.* Metamorphism of calcareous rocks in three roof pendants in the Sierra Nevada, California.— *J. Petrol.*, 1973, **14**, 303—325.
28. *Kerrick D. M., Jacobs G. K.* Experimental and thermodynamic analysis of decarbonation equilibria in *P—T—X_{CO₂}* space.— *Abstr. Amer. Geophys. Union.*, 1978.

29. *Kerrick D. M., Slaughter J.* Comparison of methods for calculating and extrapolating equilibria in P - T - X_{CO} space.—*Amer. J. Sci.*, 1976, 276, 883—916.
30. *Krupka K. M., Robie R. A., Hemingway B. S.* The heat capacities of corundum, periclase, anorthite, $CaAl_2Si_2O_8$ glass, muscovite, pyrophyllite, $KAlSi_3O_8$ glass, grossular, and $NaAlSi_3O_8$ glass between 350 and 1000° K.—*Trans. Amer. Geophys. Union*, 1977, 58, N 6, 523.
31. *Lachowski E. E., Glasser F. P.* Application of gas chromatography to mineral chemistry: aluminium-silicon ordering in melilites.—*Miner. Mag.*, 1973, 39, 412—419.
32. *Liou J. G.* Synthesis and stability relations of prehnite $Ca_2Al_2Si_3O_{10}(OH)_2$.—*Amer. Miner.*, 1971, 56, 507—531.
33. *Newton R. C.* Some calc-silicate equilibrium relations.—*Amer. J. Sci.*, 1966, 264, 204—222.
34. *Ohmoto H., Kerrick D.* Devolatilization equilibria in graphitic systems.—*Amer. J. Sci.*, 1977, 277, 1013—1044.
35. *Orville P. M.* Plagioclase cation exchange equilibria with aqueous chloride solution: Results at 700° C and 2000 bars in the presence of quartz.—*Amer. J. Sci.*, 1972, 272, 234—272.
36. *Pigage L. C.* Metamorphism of the Settler Schist, southwest of Yale, British Columbia.—*Can. J. Earth Sci.*, 1976, 13, 405—421.
37. *Robie R. A., Maldbaum D. R.* Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298,15° K (25,0° C) and one atmosphere (1,013 bars) pressure and at higher temperatures.—*Geol. Surv. Bull.*, 1968, 1259, 256.
38. *Slaughter J., Kerrick D. M., Wall V. J.* Experimental and thermodynamic study of equilibria in the system CaO - MgO - SiO_2 - H_2O - CO_2 .—*Amer. J. Sci.*, 1975, 275, 143—162.
39. *Slaughter J., Wall V. J., Kerrick D. M.* APL computer programs for thermodynamic calculations of equilibria in P - T - X_{CO_2} space.—*Contribs Mineral. and Petrol.*, 1976, 54, 157—171.
40. *Storre B., Nitsch K.-H.* Zur Stabilität von Margarit im System CaO - Al_2O_3 - SiO_2 - H_2O .—*Contribs Mineral. and Petrol.*, 1974, 43, 1—24.
41. *Strens R. G. J.* Reconnaissance of the prehnite stability field.—*Miner. Mag.*, 1968, 36, 864—867.
42. *Thompson A. B.* A note on the kaolinite-pyrophyllite equilibrium.—*Amer. J. Sci.*, 1970, 268, 267—275.
43. *Thompson A. B.* Analcite-albite equilibria at low temperatures.—*Amer. J. Sci.*, 1971, 271, 79—92.
44. *Thompson A. B.* Calc-silicate diffusion zones between marble and pelitic schist.—*J. Petrol.*, 1975, 16, 314—346.
45. *Thompson A. B.* Calcite-andalusite-anorthite-quartz equilibria in H_2O - CO_2 mixtures.—In: *Progress in Experimental Petrology*/Ed. G. M. Biggar. *Natur. Environ. Res. Council. Publ. Ser. D*, 1976, N 6.
46. *Waldbaum D. R.* The configurational entropies of $Ca_2Mg_2Si_2O_7$ - $Ca_2SiAl_2O_7$ melilites and related minerals.—*Contribs Mineral. and Petrol.*, 1973, 39, 33—54.

Университет штата Пенсильвания, Отделение геологических наук,
 Юниверсити Парк, США
 Университет Калгари, Геологический факультет,
 Альберта, Канада

ЭВОЛЮЦИЯ ФЛЮИДНЫХ СИСТЕМ В ЭНДОГЕННЫХ ПРОЦЕССАХ

Ф. А. Летников

Все разнообразие процессов эндогенного минералообразования в значительной мере предопределяется составом флюидов, под воздействием которых формируются те или иные минеральные ассоциации. В настоящее время, опираясь на обширный фактический материал по составу флюидной фазы, заключенной в породах и минералах, можно вполне определенно говорить о разнообразных флюидных системах, свойственных различным термодинамическим уровням коры и мантии. В основу наших построений положены многочисленные результаты газовых хроматографических анализов горных пород и минералов, выполненных в Лаборатории экспериментальной и теоретической петрологии Института земной коры СО АН СССР. Эти аналитические данные были использованы для физико-химических расчетов на ЭВМ, методика которых разработана И. К. Карповым.

ФЛЮИДНЫЕ КОМПОНЕНТЫ В ПОРОДАХ ВЕРХНЕЙ МАНТИИ

Сопоставление анализов флюидной фазы различных мантийных горных пород показало, что они отличаются друг от друга не только по содержанию отдельных компонентов, но главным образом степенью окисления флюидов, что дало возможность с общих позиций оценить флюидный режим формирования этих пород и решить некоторые вопросы общепетрологического характера [5, 6].

В табл. 1 приведены результаты хроматографических анализов мантийных пород, формировавшихся при различных $P-T$ условиях коры. Как уже подчеркивалось нами ранее [5], для мантийных нодулей лерцолитов, вынесенных базальтовой магмой при извержении молодых вулканов, в подавляющем числе случаев характерен восстановительный тип флюидов, что соответствует общеизвестным теоретическим концепциям [5, 7] о преобладании восстановленных газов в верхней мантии. Правда, при интерпретации этих данных встает вопрос о природе самих нодулей, состав которых в целом однообразен: оливин + диопсид + энстатит ± ± шпинель. До сих пор не ясно, являются ли нодули лерцолитов продуктами дифференциации исходного пиролита или же они имеют более древний возраст и захвачены базальтовой магмой при ее движении к поверхности Земли. Тем не менее состав этих нодулей достаточно однозначно указывает на их глубинную природу. По данным табл. 1, лерцолитам свойственно минимальное

Таблица 1. Содержание флюидных компонентов в мантийных породах (в мл/г)

Порода, регион (число проб)	H ₂ O	CO ₂	CO	CH ₄	H ₂	N ₂	$\frac{H_2}{H_2O}$	$\frac{CO}{CO_2}$	K _θ *	Сумма флюидных компонентов	Сумма газов	$\frac{\Sigma \text{газов}}{H_2O}$
Нодули лерцолитов в кайнозойских базальтах Прибайкалья (10)	0,15	0,13	0,26	0,006	0,19	1,07	1,26	2	1,82	1,86	1,71	11,4
Габбро, Прибайкалье (14)	9,86	1,26	0,26	0,01	2,27	0,04	0,23	0,20	0,22	13,7	3,84	0,38
Анортозиты, Прибайкалье (21)	6,16	0,36	0,29	0,04	1,25	0,05	0,2	0,8	0,24	8,15	2,0	0,32
Габбро-диабазы Норильского района (17)	24,5	0,45	0,002	—	0,7	0,05	0,03	0,004	0,03	25,7	1,2	0,04

* Здесь и далее $K_{\theta} = \frac{CO+CH_4+H_2}{CO_2+H_2O}$.

содержание флюидных компонентов, когда количество газов в породе более чем в 11 раз превышает содержание H_2O . Судя по всем характерным соотношениям — H_2/H_2O , CO/CO_2 , K_6 , флюид в лерцолите имеет отчетливо восстановительные свойства. Иными словами, флюидные системы, под воздействием которых образовались лерцолиты, были преимущественно восстановленными газовыми с минимальным содержанием воды.

Для лерцолита в базальте из Нигерии был определен флюидный состав (в мл/г породы): H_2O — 0,64; CO_2 — нет; CO — 0,63; CH_4 — 0,057; H_2 — 0,96; N_2 — 3,88. Он послужил основой для расчета равновесной газовой смеси без учета ее взаимодействия с породой. Расчет проводился на ЭВМ БЭСМ-6 по программе «Селектор». Следует заметить, что этот образец был выбран из-за аномально высокого содержания азота, превышающего стандартное его содержание в лерцолитах в 8—10 раз. Результаты расчетов приведены на рис. 1, где последовательно в интервале 900—1400°С рассмотрена флюидная система при 1 бар, 5 и 10 кбар, 15 и 20 кбар. При заданном исходном составе с ростом P и T появляется одно новое соединение — NH_3 , количество которого невелико, в основном же содержание азота остается почти неизменным вплоть до 20 кбар.

При сопоставлении мольных количеств флюидных компонентов при 1 бар, 5 и 10 кбар выявлены следующие изменения в системе (см. рис. 1, а). С ростом T от 900 до 1400°С, когда $P = 1$ атм, незначительно снижается количество H_2 , CH_4 , CO_2 и возрастает — CO и H_2O без изменения исходных аналитически определенных соотношений. Однако при 5 кбар система претерпевает глубокие преобразования и при повышении температуры от 900 до 1400°С характеризуется резким увеличением содержания H_2 и CO при общем снижении количества H_2O , CH_4 , CO_2 , причем для последней оно весьма незначительно. Если при 900°С и 5 кбар $N_2 > H_2O > CH_4 > CO_2 > H_2 > CO > NH_3$, то с ростом T до 1400°С $N_2 > H_2 > H_2O > CO_2 > CH_4 > CO > NH_3$. Если в первом случае это была существенно азотно-водно-метановая система, то во втором — азотно-водородно-водная, с высоким содержанием CO .

Повышение давления до 10 кбар приводит к незначительному уменьшению количества H_2O , N_2 , CH_4 , CO и росту CO_2 и NH_3 (см. рис. 1, а). В остальном система идентична таковой при 5 кбар. Из характерных деталей отметим резкое уменьшение содержания H_2O у границы 1050—1110°С при 10 кбар, чему отвечает некоторое повышение количества CO_2 (см. рис. 1, а). Условия, отвечающие $T = 1400$ °С и $P = 10$ кбар, характеризуются следующим рядом убывания флюидных компонентов: $N_2 > H_2 > H_2O > CO > CO_2 > CH_4 > NH_3$, когда систему можно считать азотно-водородно-водной с высоким содержанием CO .

Таким образом, в данном интервале давления рост T с 900 до 1400°С повышает восстановленность флюидной системы, ког-

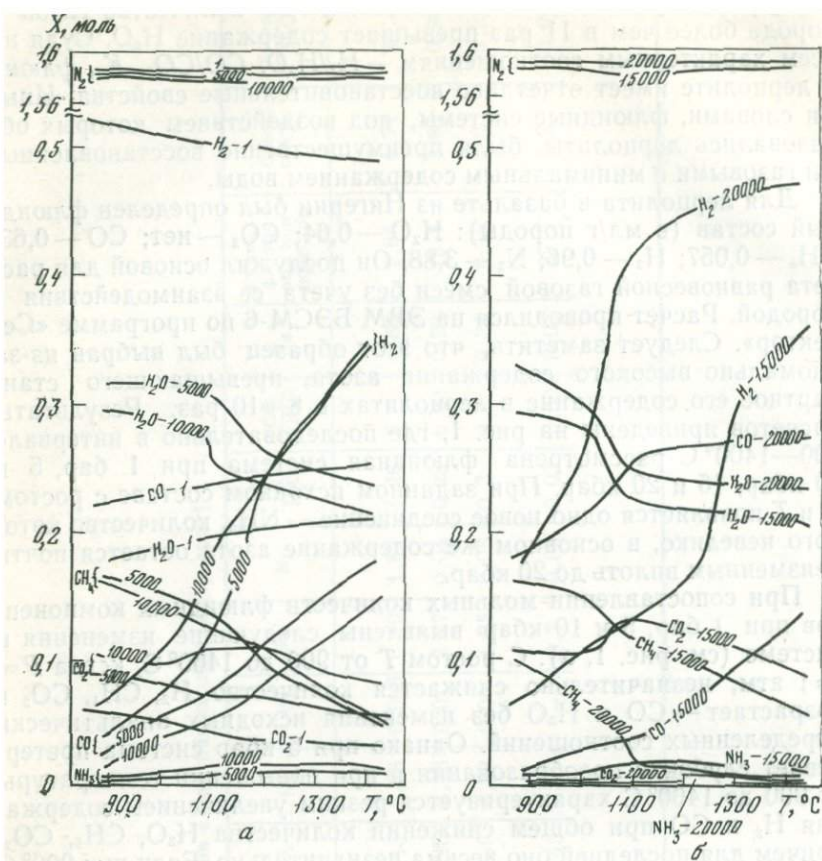


Рис. 1. Результаты расчета содержания компонентов в лерцолитовой флюидной системе
 а — при 5 и 10 кбар; б — при 15 и 20 кбар

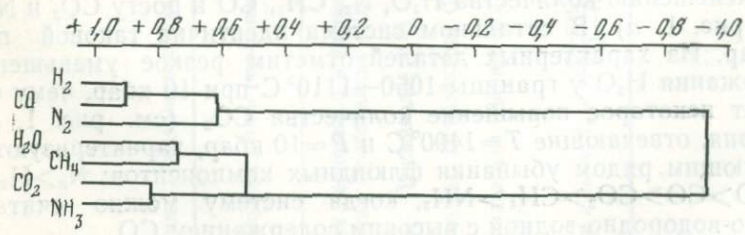


Рис. 2. Кластер-анализ для флюидных компонентов из лерцолита

да из собственно азотно-водной она переходит в азотно-водородно-водную. В еще большей мере эта особенность проявляется при повышении давления до 15—20 кбар (см. рис. 1, б): при 900°С и 15 кбар это азотно-водно-метановая система, где $N_2 > H_2O > CH_4 > CO_2 > H_2 > CO > NH_3$; при 1400°С и 15 кбар это азотно-водородно-водная система, где $N_2 > H_2 > H_2O > CO > CO_2 > CH_4 > NH_3$.

При давлении 20 кбар в начале T -интервала система является азотно-водно-водородной, где $N_2 > H_2O > H_2 > CH_4 > CO_2 > NH_3$, а в конце — азотно-водородно-окисноуглеродно-водной, где $N_2 > H_2 > CO > H_2O > CH_4 > CO_2 > NH_3$. Характерным отличием является то, что в последнем случае содержание CH_4 даже выше, чем CO_2 .

Таким образом, из приведенных расчетов следует, что вывод, сделанный ранее [7, 8], о существенно восстановленном характере флюидов в верхней мантии, получает еще одно подтверждение. При понижении давления, но главным образом температуры мантийная флюидная система испытывает инверсию и из восстановленной становится более окисленной, существенно водной. В условиях земной коры этот эффект должен усиливаться за счет окисляющего действия горных пород. Обработка полученных данных на ЭВМ БЭСМ-4 по программе «Кластер» для установления силы связи между флюидными компонентами дала следующие результаты (рис. 2). В кластере выделяются две четкие группы, между которыми существует отрицательная связь на уровне $-0,9$. В первую входят H_2-CO ($+0,9$), к ним на уровне $+0,6$ примыкает N_2 , т. е. это существенно восстановительная часть флюида. Во второй группе выделяются две подгруппы: H_2O-CH_4 ($+0,7$) и CO_2-NH_3 ($+0,8$), которые объединяются на уровне $+0,5$. Таким образом, во вторую группу входят в основном окисленные флюидные компоненты, и ее можно назвать водно-углекисло-метановой с подчиненным количеством аммиака. Подобное разбиение однозначно указывает на то, что для данной системы одновременное повышение количества H_2 , CO , N_2 приведет к понижению в ней H_2O , CH_4 , CO_2 , NH_3 , и обратная зависимость будет иметь место при росте окислительного паритета флюида. Весьма интересна тесная положительная связь H_2O с CH_4 (водно-метановая ветвь) и CO_2 с NH_3 (углекисло-аммиачная ветвь), что, возможно, играет самостоятельную роль в эволюции ювенильных флюидов при их миграции к поверхности Земли.

Сравнение анализов флюидной фазы других групп мантийных пород (см. табл. 1) показывает, что по мере подъема расплавов в верхние горизонты коры количество H_2O в них, по сравнению с лерцолитом, резко возрастает в то время как сумма изученных газов (CO , CO_2 , CH_4 , H_2 , N_2) увеличивается незначительно, а в габбро-диабазе их даже меньше, чем в лерцолитах. В этом же направлении повышается степень общей окис-

ленности флюидов при наличии устойчивой тенденции нарастания доли H_2O по сравнению с суммой всех остальных газов. Из этих данных можно сделать вывод, что вода в этих породах, по-видимому, имеет коровое происхождение, но этот вопрос достаточно сложен для столь однозначной трактовки на данном этапе изучения проблемы.

ФЛЮИДНЫЕ КОМПОНЕНТЫ В МЕТАМОРФИЧЕСКИХ ПОРОДАХ

В табл. 2 приведены средние значения анализов флюидной фазы для метаморфических пород, которые впоследствии подверглись минимальным изменениям и в значительной мере отображают флюидный режим процессов, сформировавших эти породы. Для архейских пород гранулитовой фации характерны восстановленные флюиды, а зеленосланцевой и амфиболитовой фаций — окисленные.

Совместное рассмотрение эклогитоподобных сланцев, с одной стороны, и сланцев и гнейсов сутамского комплекса — с другой (см. табл. 2), указывает на почти одинаковое суммарное содержание в них флюидных компонентов и преобладание газов над H_2O в 4,5 и 3,7 раза. По сравнению с эклогитоподобными сланцами другие породы этого комплекса характеризуются более высокой окисленностью флюидов и большим содержанием H_2O , что выражается в уменьшении соотношений H_2/H_2O и CO/CO_2 , причем первого — в большей мере. Если сравнить с этими породами кварц-гранат-биотит-ставролитовые сланцы по метапелитам, характеризующим амфиболитовую фацию метаморфизма, то очевидна совсем иная флюидная обстановка развития процессов метаморфизма в этих условиях. Во-первых, это существенно окисленный флюид, в котором $H_2O >$ суммы газов в 4 раза, сумма газов меньше, чем в породах гранулитовой фации, а H_2O — в 7—9 раз больше. Количество CO_2 даже меньше, чем в породах сутамского комплекса, при отсутствии CH_4 и крайне низком содержании CO . Общая сумма флюидных компонентов в породах амфиболитовой фации в 2,5 раза выше, чем в гранулитовой (за счет H_2O). Подобное различие во флюидном составе четко параллелизуется с типичными парагенетическими ассоциациями в этих породах. Так, если для сутамского комплекса характерны «сухие» парагенезисы, в которых флогопиты недосыщены H_2O , с максимальным содержанием фтора [2], то в сланцах амфиболитовой фации широко разлиты обычный биотит и ставролит.

Интересно сопоставление пачки метапелитов, которую на расстоянии в несколько километров пересекают изограды различных индекс-минералов, вплоть до зоны силлиманитовых плагиогнейсов с началом мигматизации. Здесь точно так же, как было установлено нами ранее [5] для подобных зональных метаморфических комплексов, от зеленосланцевой к амфиболитовой

Таблица 2. Содержание флюидных компонентов в метаморфических породах (в мл/г)

Порода, регион (число проб) *	H ₂ O	CO ₂	CO	CH ₄	H ₂	N ₂	$\frac{H_2}{H_2O}$	$\frac{CO}{CO_2}$	K _g	Сумма флюидных компонен- тов	Сумма газов	$\frac{\Sigma \text{газов}}{H_2O}$
Эклогитоподобные сланцы сута́мского ком- плекса, Алдан (4)	0,72	0,32	0,41	0,07	1,05	1,38	1,45	1,27	1,46	3,78	3,24	4,5
Сланцы и гнейсы гра- нулитовой фации су- тамского комплекса, Алдан (30)	1,03	0,39	0,47	0,12	1,21	0,58	1,17	1,21	1,26	3,84	2,8	3,7
Метапелиты зелено- сланцевой фации, Во- сточный Саян (6)	17,9	0,41	0,03	—	0,62	0,08	0,03	0,07	0,03	19,04	1,14	0,06
Кварц - биотит - гра- нат - ставролитовые сланцы по метапели- там, Восточный Саян (7)	6,92	0,26	0,01	—	1,35	0,16	0,19	0,04	0,18	8,7	1,78	0,25
Силлиманитовые пла- гиогнейсы по метапели- там, Восточный Саян (8)	9,4	0,3	0,02	—	1,3	0,11	0,13	0,06	0,13	11,13	1,73	0,18

* Образцы для гранулитового комплекса Алдана — из коллекции В. М. Кастрькиной, для Восточного Саяна — из коллекции В. А. Макрыгиной.

фации уменьшается количество H_2O (почти в 2,5 раза) и CO_2 , увеличивается содержание H_2 (более чем в 2 раза) и N_2 , степень восстановленности флюида при росте метаморфизма увеличивается в 6 раз с проявлением тенденции к преобладанию доли газов во флюиде (см. табл. 2), когда в амфиболитовой фации 25% флюида представлено газовой компонентой (по-видимому, это значение даже выше, ибо мы не учитываем He , H_2S , SO_2 и другие газы).

Начало гранитизации приводит к частичному окислению флюида и росту доли в нем воды, что выражается в сжигании соотношения H_2/H_2O и уменьшении K_0 . Количество газов в породе остается практически неизменным, и с учетом этих данных гранитизация может рассматриваться для данного случая как процесс, идущий на фоне общего повышения P_{H_2O} . Если до зоны гранитизации процесс метаморфизма протекает путем «усыхания» породы и значительной потери его флюидной компоненты (особенно H_2O), то в зоне гранитизации имеет место привнос H_2O из другого эндогенного источника, имеющего глубинную природу. Отсюда очевидно явление привноса кремнезема и щелочей в составе существенно водного флюида, производящего гранитизацию. Поэтому можно допустить, что до зоны гранитизации и мигматитов в метаморфическом преобразовании пород определяющая роль принадлежит флюидам тех пород, которые подвергаются метаморфизму, в то время как в зону гранитизации поступают ювенильные, более глубинные флюиды. С этих позиций становится понятной приуроченность полей гранитизации и гнейсово-купольных структур к глубинным разломам, зачастую фиксируемым по геофизическим данным и в верхней мантии.

ФЛЮИДНЫЕ КОМПОНЕНТЫ В ГРАНИТОИДАХ

Влияние флюидного режима на эволюцию гранитоидных комплексов рассматривалось нами ранее [5]. В табл. 3 приведены новые данные относительно содержания флюидных компонентов в гранитоидах Кокчетавской глыбы, Қалба-Нарыма и Забайкалья.

Для Кокчетавской глыбы (Северный Казахстан) сравниваются более глубинные биотитовые граниты (ордовик — силур) и генетически родственные им и близкие петрохимически мало-глубинные биотитовые граниты и аляскиты (верхний силур — девон). При этом если для первых характерны глубокий эрозионный срез, слабое развитие аутометасоматических явлений и отсутствие связанных с ними рудопроявлений, то ко вторым часто приурочены рудопроявления и зоны метасоматитов при сравнительно небольшом эрозионном срезе. Подобное различие условий образования практически почти идентичных в петрохимическом отношении пород существенно сказалось на их флюидной составляющей. В первую очередь малоглубинным грани-

Таблица 3. Содержание флюидных компонентов в гранитоидах (в мл/г)

Порода, регион (числ проо)	H ₂ O	CO ₂ †	CO	CH ₄	H ₂	N ₂	$\frac{H_2}{H_2O}$	$\frac{CO}{CO_2}$	K _г	Сумма	Сумма газов	$\frac{\Sigma \text{газов}}{H_2O}$
Биотитовые граниты (верхний ордовик — нижний силур), Кокче- тавская глыба (9)	4,8	0,49	0,17	0,003	1,74	0,27	0,36	0,34	0,36	7,4	2,6	0,54
Биотитовые граниты, аляскиты (верхний си- лур — девон), Кокче- тавская глыба (16)	2,8	0,25	0,06	—	0,32	0,59	0,11	0,24	0,12	4,02	1,22	0,5
Биотитовые и рогово- обманковые гранодио- риты, Нарым (5)	2,7	0,3	0,2	0,02	1,1	0,6	0,4	0,7	0,44	5,1	2,4	0,88
Биотитовые порфи- ровидные граниты, На- рым (8)	2,9	0,12	0,2	0,06	1,92	0,27	0,65	1,6	0,71	5,5	2,6	0,9
Апограниты, амазони- товые граниты, Забай- калье (14)	2,8	0,12	0,04	0,005	0,15	0,4	0,05	0,3	0,06	3,52	0,7	0,25
Аплиты, пегматиты, За- байкалье (9)	2,35	0,19	0,062	0,006	0,63	0,52	0,27	0,32	0,28	3,76	1,41	0,6

там свойственны меньшая степень консервации всех флюидных компонентов за исключением азота, содержание которого возрастает более чем в 2 раза, снижение уровня восстановленности флюидов в 3 раза, но практически неизменное соотношение Σ газов/ H_2O . В малоглубинных условиях более широко проявляется общая дегазация расплавов, и это обуславливает развитие в гранитах и во вмещающих их породах процессов метасоматоза и возникновения рудоносных гидротермальных систем, в то время как у более глубоких магм выше степень консервации исходного ювенильного флюида в кристаллизующемся расплаве. Ранее эта же закономерность была установлена и для гранитоидов Забайкалья [1]. Учитывая малоглубинный характер формирования молодых гранитов, более значительное окисление флюидов и высокое содержание азота, можно полагать, что часть магматического флюида могла быть заимствована из окружающих пород на месте становления. Таким образом, в первом приближении по содержанию флюидных компонентов в гранитоидах можно судить об уровнях их формирования, степени дегазации и решать в этом плане задачи прикладного характера при оценке рудоносности конкретных массивов. При сравнении гранодиоритов и биотитовых гранитов Нарыма, сформировавшихся примерно на одном уровне глубинности, обнаружено много идентичных черт в их флюидной характеристике: у них близки или одинаковы содержания H_2O , CO , суммарное содержание компонентов, сумма газов и соотношения газов и H_2O (см. табл. 3). Отличие заключается лишь в более высоком уровне восстановленности флюидов в биотитовых гранитах за счет возрастания содержания H_2 и снижения CO_2 . Возможно, это обусловлено меньшей окислительной способностью расплавов биотитовых гранитов по сравнению с гранодиоритовыми и составов ювенильных, существенно восстановленных флюидов, под воздействием которых формировались гранитоиды [4]. Сравнение по всем рассмотренным показателям апогранитов и амазонитовых гранитов, с одной стороны, и генетически близких им аплитов и пегматитов — с другой, указывает на их существенное отличие. В аплитах и пегматитах выше уровень восстановленности флюидов, в 2 раза выше содержание газов, но ниже — H_2O , более чем в 4 раза больше водорода. При общем близком валовом содержании флюидных компонентов гранитоидные расплавы, из которых кристаллизовались аплиты и пегматиты, отличались большей «сухостью» по сравнению с малоглубинными апогранитами и амазонитовыми гранитами. На ЭВМ БЭСМ-6 по программе «Селектор» для биотитового гранита из Прибайкалья (содержание, мл/г: H_2 —0,155; H_2O —0,572; CO —0,11; CO_2 —0,147; CH_4 —0,130; N_2 —0,42) был рассчитан равновесный газовый состав без учета взаимодействия флюида с породой. На рис. 3 отражены результаты расчета для 800 и 1050°С и давления до 4,5 кбар. В изобарических условиях при повышении температуры увели-

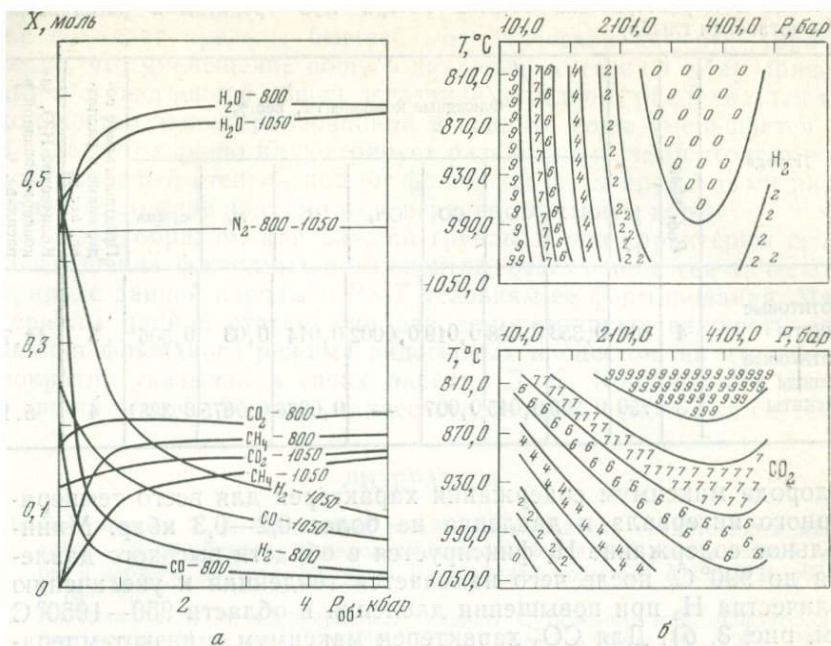


Рис. 3. Результаты расчета содержания компонентов в гранитной флюидной системе (а) и тренд-анализ содержания H_2 и CO_2 в гранитной системе (б)

0 — минимальные, 9 — максимальные количества компонента

чивается количество CO и H_2 , но уменьшается — H_2O , CO_2 , CH_4 . В данном $P-T$ диапазоне аммиак не образуется, а количество азота остается неизменным. В изотермических условиях рост давления в интервале 0,001—2 кбар приводит к увеличению в системе количества H_2O , которое до 4,5 кбар практически не меняется. В этом же направлении повышается содержание CH_4 и крайне незначительно — CO_2 , резко снижается количество H_2 и CO (см. рис. 3). Отсюда следует важный в петрологическом отношении вывод о том, что для данной системы биогитового гранита снижение P до 0,1—0,5 кбар при 800—1050°C приводит к резкому повышению восстановительных свойств равновесного с гранитом флюида и в приповерхностных условиях флюид является сугубо восстановительным. Возможно, именно вследствие этого фаялитовые граниты с восстановленными флюидами характерны для малоглубинных условий, когда эволюция расплавов протекала под воздействием мантийных флюидов, экранированных от воздействия окружающих окисленных флюидных систем. Проведенный на ЭВМ БЭСМ-6 тренд-анализ для отдельных флюидных компонентов системы показывает, что эта зависимость в $P-T$ поле более сложная (см. рис. 3, б). Так, для

Таблица 4. Характеристика степени потери H_2O гранитными расплавами (Кокчетавская глыба)

Порода	$P_{об}$, кбар	T , °C	Флюидные компоненты, вес. %							Предполагаемое содержание в расплаве, вес. %	Количество H_2O , законсервированной в расплаве, %
			H_2O	CO_2	CO	CH_4	H_2	N_2	сумма		
Биотитовые граниты	4	800	0,353	0,088	0,019	0,0002	0,014	0,03	0,506	3	11,7
Биотитовые граниты и аляскиты	3	750	0,206	0,045	0,007	—	0,0026	0,0675	0,3281	4	5,1

водорода максимум содержания характерен для всего температурного интервала и давления не более 0,2—0,3 кбар. Минимальное содержание H_2 фиксируется в области высокого давления до 990°С, после чего намечается тенденция к увеличению количества H_2 при повышении давления в области 950—1050°С (см. рис. 3, б). Для CO_2 характерен максимум в низкотемпературной области, однако при уменьшении давления высокобарной области, но при повышении температуры доля CO_2 в флюиде резко уменьшается (см. рис. 3, б). Следовательно, даже в сравнительно простой флюидной системе изменение количеств, а отсюда парциальных давлений и фугитивности отдельных компонентов не носит линейный характер, когда в $P-T$ сечении системы имеются свои максимумы и минимумы. Это, вероятно, играет решающую роль в эволюции природных систем, когда их прохождение через зону флюидного минимума или максимума знаменует изменение характера процессов минералобразования и смену одних парагенезисов другими [3].

С учетом данных, приведенных в табл. 3, была предпринята попытка оценить степень консервации воды в гранитных расплавах различных уровней глубинности, для которых по двухполюсовым геотермометрам были определены T и P кристаллизации [9]. Эти данные послужили основой для определения содержания H_2O в расплавах при данных P и T по известной диаграмме Г. Браунча [10], когда $P_{об} > P_{H_2O}$. Судя по данным расчета (табл. 4), в более глубоких биотитовых гранитах в каркасе породы (включая H_2O в биотите) консервируется 11,7% исходного количества H_2O в расплаве; в малоглубинных гранитах — 5,1%. Таким образом, даже недосыщенные водой расплавы при кристаллизации генерируют большое количество собственно водного высокотемпературного флюида, который выполняет образующиеся при кристаллизации поры и трещины или

же покидает пределы бывшей магматической камеры. Характерно, что уменьшение общего давления всего на 1 кбар приводит к существенной общей дегазации исходного расплава, когда количество законсервированной в граните воды уменьшается в 2 раза, что хорошо иллюстрирует развиваемый нами тезис о все возрастающей степени потери флюидной фазы гранитными расплавами по мере подъема их в верхние горизонты коры.

Таким образом, для каждой группы пород характерны свои соотношения флюидных компонентов, отвечающие генетической природе данной породы и $P-T$ условиям ее формирования. Материалы данной статьи еще раз демонстрируют важность познания флюидного режима эндогенных процессов, на что неоднократно указывал в своих работах Д. С. Коржинский, заложивший основы физико-химического анализа природных систем.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гантимурова Т. П. Флюидный режим формирования гранитоидных массивов.— В кн.: Тезисы докладов совещания «Флюидный режим земной коры и верхней мантии». Иркутск: Ин-т земной коры СО АН СССР, 1977, с. 76—78.
2. Кастрькина В. М. Сапфириновые породы Сутамского метаморфического комплекса.— Изв. высш. учебн. завед. Геол. и разведка, 1974, № 1, с. 31—40.
3. Коржинский Д. С. Теоретические основы анализа парагенезисов минералов. М.: Наука, 1973, с. 288.
4. Леонтьев А. Н., Гантимурова Т. П. Флюидный режим в ареале гранитообразования.— В кн.: Тезисы докладов совещания «Флюидный режим земной коры и верхней мантии». Иркутск: Ин-т земной коры СО АН СССР, 1977, 64—66.
5. Летников Ф. А., Карпов И. К., Киселев А. И. Флюидный режим земной коры и верхней мантии. М.: Наука, 1977, с. 212.
6. Летников Ф. А. Особенности флюидного режима эндогенных процессов в коре и мантии.— В кн.: Тезисы докладов совещания «Флюидный режим земной коры и верхней мантии». Иркутск: Ин-т земной коры СО АН СССР, 1977, 5—9.
7. Маракушев А. А., Перчук Л. Л. Термодинамическая модель флюидного режима Земли.— В кн.: Очерки физико-химической петрологии. М.: Наука, 1974, 102—130. Вып. IV.
8. Нарсеев В. А., Летников Ф. А. Об эволюции расплавов и гидротерм на различных уровнях вулcano-плутонических систем.— В кн.: Теоретические проблемы вулcano-плутонических формаций. М.: Наука, 1969, с. 96—102.
9. Перчук Л. Л., Александров А. Л. Расчет изобарических диаграмм для дуполовошпатового равновесия.— В кн.: Современные методики петрологических исследований. М.: Наука, 1976, с. 5—10.
10. Brown G. C. A comment on the role of water in the partial fusion of crustal rocks.— Earth and Planet. Sci. Lett., 1970, 9, 355—358.

Институт земной коры СО АН СССР,
Иркутск

СОСТОЯНИЕ И СВОЙСТВА ФЛЮИДОВ В УСЛОВИЯХ ГЛУБИННОГО ПЕТРОГЕНЕЗИСА

Ю. П. Мельник

При высоком и сверхвысоком давлении многие свойства веществ испытывают не только количественные, но и качественные изменения. Наиболее четко эти изменения проявляются в твердых телах, исследованию которых в низкотемпературном диапазоне посвящено значительное число работ [1, 7, 13]. Поведение газов в этих условиях изучено значительно хуже, однако на основании новейших экспериментальных данных можно составить некоторое представление о состоянии и свойствах флюидов. Теоретические разработки, в частности применение метода молекулярной динамики, позволяют существенно дополнить и расширить экспериментальные данные.

В настоящее время нет четких критериев для различения газообразного и жидкого, жидкого и твердого состояний вещества при высоком давлении. Классические представления о газах как веществах, отличающиеся малой плотностью и вязкостью, значительной сжимаемостью, способностью к неограниченной взаимной смесимости, претерпели существенные изменения. Для сильно сжатых газов не характерны и такие особенности, как хаотичное движение молекул и полная структурная неупорядоченность.

Экспериментальные измерения при высоких давлениях показали, что плотность сильно сжатых газов при сверхкритической температуре близка к плотности жидкостей и даже твердых тел (табл. 1). Так, при 400°K и $P=10$ кбар плотность газообразных O_2 и CO_2 значительно больше, чем плотность жидкой воды в тех же условиях. Двуокись углерода вообще отличается высокой

Таблица 1. Плотность некоторых веществ (в г/см^3) в твердом, жидком и газообразном (флюидном) состояниях

Вещество	Твердое, $T=T_{\text{пл}}$	Жидкое, $T=T_{\text{пл}}$	Газообразное, $P=10$ кбар		
			400°K	1000	1500°K
H_2	0,087	0,077	0,122	0,097	0,084
CH_4	0,487	0,454	0,549	0,454	0,407
N_2	0,947	0,865	1,045	0,827	0,722
O_2	1,33	1,288	1,410	1,084	0,931
H_2O	0,917	1,000	1,188*	0,926	0,743
CO_2	1,501	1,178	1,504	1,280	1,140

* Жидкое состояние.

плотностью — при $P=10$ кбар в изученном диапазоне температур (400—1500° К) плотность CO_2 выше 1,14 г/см³. В условиях амфиболитовой и гранулитовой фаций метаморфизма, кристаллизации гранитных расплавов и мигматитообразования ($T=1000$ —1200° К, P до 10—12 кбар) плотность основных компонентов флюида, кроме более легкого водорода, находится в пределах 0,4—1,3 г/см³, причем плотность чистой воды составляет ~0,9 г/см³. Газообразный водород при $P>5$ —10 кбар вплоть до 1200—1500° К остается более плотным, чем жидкий и даже твердый водород при низкой (14° К) температуре и атмосферном давлении.

Относительная сжимаемость газов в этих условиях также сопоставима со сжимаемостью жидкостей (табл. 2). Термодина-

Таблица 2. Коэффициенты сжимаемости некоторых жидкостей и газов при высоком давлении

Вещество	Состояние	$-\beta \cdot 10^3, \text{ бар}^{-1}, \text{ при } 400^\circ \text{ К}$		
		5 кбар	10	15 кбар
Идеальный газ	Газообразное	20,0	10,0	6,7
H_2	»	8,0	2,7	1,3
N_2	»	5,9	2,5	1,3
O_2	»	5,8	2,5	1,3
CH_4	»	4,5	3,0	1,4
CO_2	»	3,9	2,0	1,5
NH_3	Жидкое	3,4	2,0	1,3
H_2O	»	1,8	1,5	1,1

мический коэффициент сжимаемости¹ определяется из соотношения:

$$\beta = -\frac{1}{V} \left(\frac{dV}{dP} \right)_T;$$

для идеального газа:

$$\beta = -\frac{1}{P}.$$

Коэффициенты сжимаемости реальных газов при высоком давлении ближе к жидкостям, чем к идеальному газу. Сходство по этому параметру между газами и жидкостями увеличивается при росте давления — при $P=10$ —15 кбар и 400° К различия

¹ Не следует смешивать с фактором сжимаемости: $Z=PV/RT$, который выражает отклонение реального газа от идеальности. Во многих работах фактор сжимаемости называют «коэффициентом сжимаемости».

практически исчезают. При высоком давлении довольно близки и коэффициенты сжимаемости различных газов. Столь же неопределенными становятся и другие характеристики, по которым обычно различаются жидкости и газы.

По мнению М. П. Вукаловича и П. Н. Новикова [2], различать жидкость и газ имеет смысл лишь тогда, когда они существуют одновременно, соприкасаясь друг с другом, что может наблюдаться только при температуре ниже критической. Состояние вещества при температуре выше критической не может (или, вернее, может с одинаковым правом) называться жидким или газообразным.

Заметим также, что при давлении выше критического может существовать только одна фаза, которую в зависимости от температуры можно называть жидкой или газообразной, причем между этими состояниями имеется непрерывный переход. Для определения такого состояния целесообразно применять термины «флюидное состояние» и «флюид», широко используемые как в отечественной, так и в зарубежной геологической литературе.

Рассмотрим более детально взаимоотношения между различными фазовыми состояниями и характерными точками (тройная точка, нормальная точка кипения или сублимации, критическая точка) на примере фазовой диаграммы CO_2 (рис. 1).

В нормальной точке сублимации твердая двуокись углерода находится в равновесии с газообразной фазой при атмосферном давлении ($P=1,013$ бар) и $194,7^\circ\text{K}$. На границе фазового раздела газ сосуществует с твердой фазой вплоть до тройной точки, где при $P=6,18$ бар и $T=216,6^\circ\text{K}$ находятся в равновесии все три фазы: твердая, газ и жидкость. Каждая из этих фаз гомогенна и имеет четкие границы раздела с соседними фазами, причем на границах наблюдается скачкообразное изменение объема: так, на границе твердой фазы и жидкости $\Delta V=8,0$ см³/моль, или 27,4% ($t \rightarrow ж$). От тройной точки отходят вправо в область более высоких T и P две границы раздела фаз: газ — жидкость и жидкость (флюид) — твердая фаза. Между жидкостью и флюидом не может быть фазового раздела, и граница между ними (пунктирная линия) проведена условно.

Температура и давление на границах раздела связаны функциональными зависимостями $T_{\text{кип}}=f(P)$ и $T_{\text{пл}}=f(P)$. По мере перемещения по кривым равновесия наблюдается уменьшение различий плотности и других свойств сосуществующих фаз. Это явление лучше изучено для равновесия газ — жидкость, где для многих газов очень точно определены параметры так называемой критической точки, в которой различие между газом (паром) и жидкостью исчезает, а кривая $T_{\text{кип}}=f(P)$ обрывается. Параметры критической точки CO_2 составляют: $T=304,2^\circ\text{K}$, $P=73,8$ бар. При всех $T > T_{\text{кр}}$ жидкая фаза неустойчива.

При перемещении вдоль кривой $T_{\text{пл}}=f(P)$ при увеличении давления также уменьшается различие в плотности сосущест-

вующих твердой и жидкой (флюидной) фаз, хотя это изменение выражено не так резко, как в случае равновесия газ — жидкость. Пока не известно, обрывается ли кривая $T_{пл} = f(P)$ и существует ли еще одна критическая точка, в которой исчезает различие между флюидом и твердой фазой. Если обратиться к экспериментальным данным, пока еще весьма немногочисленным, то оказывается, что тенденция уменьшения $\Delta V_{пл}$ (или $V_{тв} - V_{пл}$) при повышении давления действительно наблюдается. Так, в окрестности тройной точки при атмосферном давлении и $T = 63,15^\circ \text{K}$ $\Delta V_{пл}$ азота составляет $2,8 \text{ см}^3/\text{моль}$ (объем увеличивается на $\sim 9,5\%$), $\rho_{ж} = 0,87 \text{ г/см}^3$, $V_{ж} = 32,4 \text{ см}^3/\text{моль}$, тогда как при $P = 20\text{—}22 \text{ кбар}$ и комнатной температуре (до 298°K) изменение объема при переходе твердой фазы во флюидную — около $0,35 \text{ см}^3/\text{моль}$ (увеличение объема всего на $\sim 1,6\%$), причем флюидная фаза при этих давлениях значительно плотнее жидкости в тройной точке: $\rho_{фл} = 1,30\text{—}1,32 \text{ г/см}^3$, $V_{фл} = 21,2\text{—}21,5 \text{ см}^3/\text{моль}$ [16].

Необходимо заметить, что при очень высоком давлении возрастает не только плотность, но и вязкость флюида, что может привести, по мнению П. Бриджмена [1], к резкому замедлению и даже прекращению кристаллизации — газ переходит как бы в стеклообразное состояние.

Обратим внимание еще на одно явление — расслоение газовых смесей при высоком давлении и сверхкритической температуре, открытое И. Р. Кричевским, Д. С. Циклисом и др. По мнению М. Г. Гоникберга [3], оно служит ярким подтверждением правильности представлений о глубокой и далеко идущей аналогии свойств жидкостей и сжатых газов. На рис. 2 показана часть диаграммы давление — состав для системы $\text{NH}_3\text{—N}_2$, построенной по экспериментальным данным. При повышении температуры область гетерогенности, где сосуществуют две газовые фазы различного состава, отделенные поверхностью раздела, смещается в сторону более высоких давлений. Последующими экспериментальными исследованиями обнаружена также ограниченная взаимная растворимость газов в системах He—CO_2 , $\text{H}_2\text{O—N}_2$ и, что особенно важно для геологических процессов, $\text{H}_2\text{O—CO}_2$.

Таким образом, в условиях глубинного петрогенезиса при P до $10\text{—}20 \text{ кбар}$ и T до 1500°K газы находятся преимущественно в состоянии сверхкритического сжатого флюида, свойства которого значительно ближе к свойствам жидкости, чем к свойствам газов при умеренном давлении.

Экстраполяция экспериментальных данных в область давлений выше $20\text{—}22 \text{ кбар}$ (рис. 3) по уравнениям, полученным Р. Миллсом и др. [16] для азота:

$$P_{пл} = -1,592 + 0,0009598 \cdot T_{пл}^{1,7895};$$

$$\Delta V_{пл} = 2,244 (P_{пл} + 0,831)^{-0,5707}$$

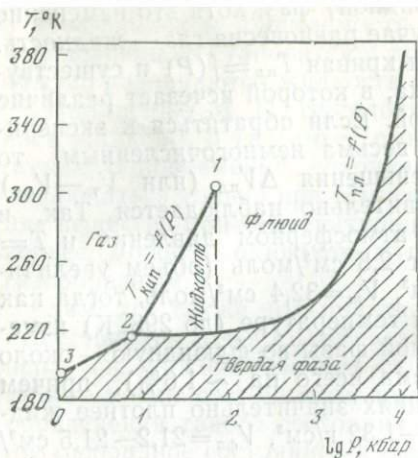


Рис. 1. Фазовая диаграмма двуокиси углерода

1 — критическая точка; 2 — тройная точка; 3 — нормальная точка сублимации

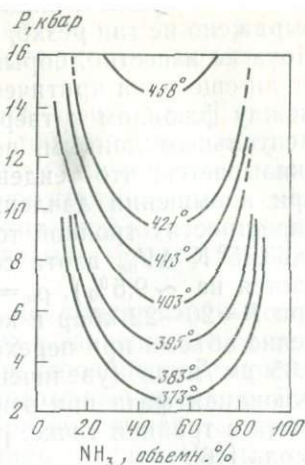


Рис. 2. Расслоение газовой смеси (равновесие газ — газ) в системе аммиак — азот, по М. Г. Гоникбергу [3]

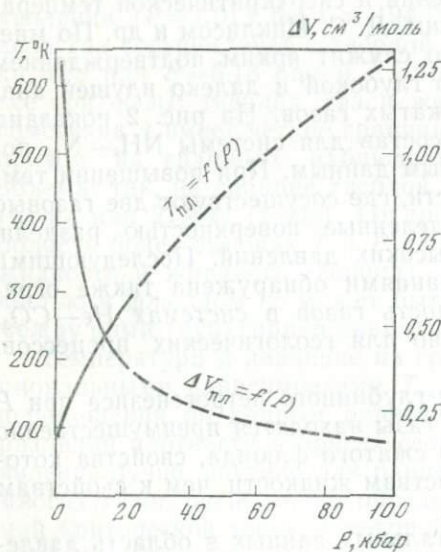


Рис. 3. Зависимость температуры и изменения объема при плавлении азота от давления, по экспериментальным данным [16] (пунктир — экстраполяция)

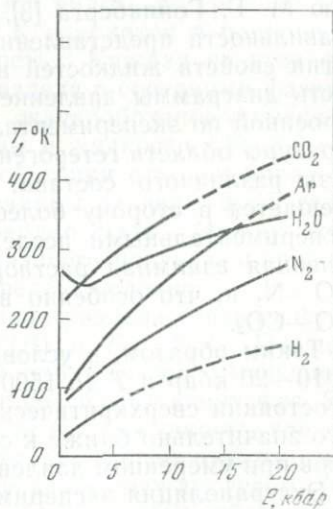


Рис. 4. P — T кривые плавления газов при высоком давлении, по экспериментальным данным (пунктир — экстраполяция)

(где P — кбар, T — °К, $V_{пл}$ — см³/моль), показывает, что при $P = 80$ — 100 кбар и соответствующей температуре равновесия (570 — 650 °К) молярные объемы и плотности сосуществующих фаз очень близки (различие менее 1,3%), а $\rho = 2,1$ — $2,3$ г/см³.

Из сравнения кривой плавления азота с кривыми плавления других газов (рис. 4) видно, что при $P > 10$ кбар и комнатной температуре наблюдается затвердевание CO₂, H₂O, Ag, а при $P > 20$ кбар затвердевают практически все распространенные газы, кроме H₂ и He. При давлении около 100 кбар многие газы остаются твердыми до 600—800°К. Эти экстраполяции имеют и некоторое экспериментальное подтверждение. Так, опытами Ч. Писториуса и др. [17] установлено, что при $P = 220$ кбар стабильная в этих условиях модификация льда (лед VII) главится при 715°К.

Если предпринять еще более далекую экстраполяцию до давлений порядка 1 Мбар, то рассчитанные значения плотности флюида достигают $\sim 6,3$ — $6,6$ г/см³ при $T_{пл} \sim 2250$ — 2350 °К, а изменение объема при «плавлении» — всего около 0,04 см³/моль. Естественно, эти величины сугубо ориентировочные, поскольку увеличение плотности при давлении порядка нескольких десятков килобар определяется сжатием самих молекул, а при еще более высоком давлении — деформацией электронных оболочек атомов, т. е. явлениями, которые плохо изучены даже в твердых телах при низких температурах. Столь же трудно установить пределы возможного сжатия флюидов в глубинах Земли. Если обратиться к опытам по изучению поведения водорода при сверхвысоком давлении, то оказывается, что измеренная плотность при изэнтропийном сжатии в области 0,4—8 Мбар изменялась от 0,45 до ~ 2 г/см³, причем вплоть до $P \sim 3$ Мбар, $\rho \sim 1$ г/см³ водород остается в молекулярной фазе, а при более высоком давлении он переходит в металлическое состояние [7]. Эти данные относятся к низкой температуре, однако напомним, что плотность твердого водорода при низком давлении ($P < 1$ бар) в диапазоне его устойчивости (0—14°К) составляет всего 0,07—0,09 г/см³ [5]. При увеличении давления до 1—2 Мбар плотность твердого H₂ возрастает почти в 10 раз. Сопоставление с расчетными данными для азота показывает, что при давлении порядка 500—1000 кбар и температуре в несколько тысяч градусов плотность флюида будет в 3—8 раз превышать плотность большинства твердых газов при атмосферном давлении (от 0,48 у CH₄ до 1,29 у O₂ [6]), достигая значений 4—7 г/см³. Заметим, что при этих параметрах плотность горных пород типа диабаз, дунита или эклогита находится в пределах 4,5—5,9 г/см³, а у нижней границы мантии при $P = 1,372$ Мбар на глубине 2900 км средняя плотность 5,185 г/см³ [12]. Какими могут быть фазовые и другие соотношения «флюида» и «породы», представить трудно.

Рассмотрим свойства флюидов в условиях земной коры и верхней мантии. Реальные газы при высоком давлении занима-

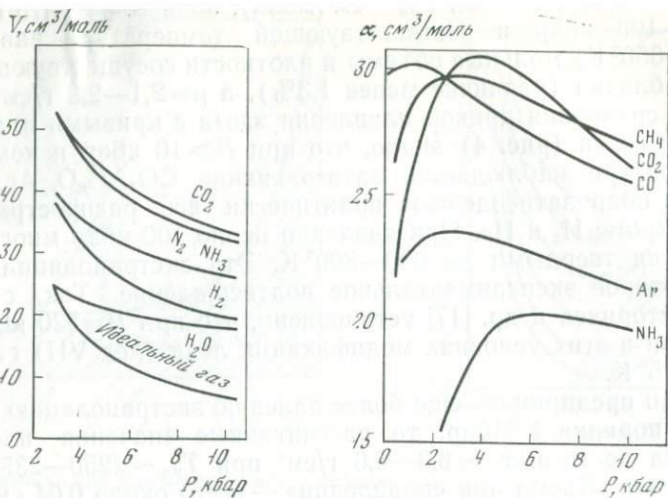


Рис. 5. P — V кривые (изотермы 800°K) реальных газов и идеального газа при высоком давлении

Рис. 6. Изотермы $\alpha=f(P)$ различных газов при $T=1000^\circ\text{K}$

ют, как правило, больший объем, чем занимал бы идеальный газ в идентичных условиях (рис. 5). Из рассмотренных газов наиболее велики отклонения от идеальности у окиси и двуокиси углерода, азота и метана.

Величина отклонения газа от идеальности может быть выражена в виде отношения: $Z=PV/RT$, которое называется фактором или коэффициентом сжимаемости (не смешивать это понятие с термодинамическим коэффициентом сжимаемости β , см. табл. 2). Для идеального газа $Z=1$, для сжатых газов величина фактора сжимаемости обычно превышает 1, достигая 5—6 при давлении в несколько килобар.

Другой мерой отклонения газа от идеальности является так называемая первая корректировочная функция α :

$$\alpha = V_{\text{реал}} - V_{\text{ид}} \quad \text{или} \quad \alpha = V_{\text{вн}} - V_{\text{ид}},$$

которая при $P > 1000$ бар у большинства газов положительна. Кривые $\alpha=f(P)$ обычно имеют максимум в области 1—6 кбар, т. е. величина α вначале резко возрастает, достигая максимального значения порядка 30—34 $\text{см}^3/\text{моль}$ у CO , CO_2 , CH_4 , N_2 , затем постепенно уменьшается (рис. 6).

В практических расчетах более удобно использовать коэффициент фугитивности (летучести) γ , значения которого приводятся в ряде работ [8, 12, 14, 15]: $\gamma=f/P$. Фугитивность (f) представляет собой эффективное давление, которое заменяет реаль-

Таблица 3. Коэффициенты фугитивности различных газов при давлении 15 кбар

$T, ^\circ\text{K}$	H_2O	NH_3	H_2	O_2	CO_2	N_2	CO	CH_4
400	0,23	105	521	6066	27 630	54 490	62 480	84 230
500	0,81	103	146	1350	5 176	7 950	8 388	11 180
600	1,36	72,2	61,9	477	1 592	2 105	2 151	2 812
700	1,92	52,1	33,4	222	656	791	792	1 026
800	2,42	38,2	22,6	122	329	373	322	470
900	2,75	29,1	14,6	76,1	189	205	204	251
1000	2,95	23,0	10,9	51,6	121	126	126	150
1100	3,09	18,7	8,6	37,3	83,1	84,2	84,6	97,3
1200	3,10	15,7	7,0	28,3	60,6	59,8	59,9	67,4
1300	3,10	13,4	6,0	22,4	46,1	44,7	44,8	49,8
1400	3,10	11,7	5,2	18,2	36,5	34,6	34,8	37,2
1500	3,11	10,4	4,5	15,2	30,0	27,7	27,9	29,1

ное или измеряемое давление в термодинамических уравнениях. Такая формальная подстановка позволяет применять для реальных газов все зависимости, выведенные для идеальных газов.

Коэффициенты фугитивности обычно находятся путем интегрирования функций $\alpha = f(P)$ согласно:

$$\lg \gamma = \frac{\int_1^P \alpha \cdot dP}{RT},$$

где значения α газов определяются из экспериментальных или теоретических $P - V - T$ данных.

Коэффициенты фугитивности резко увеличиваются с ростом давления, особенно при сравнительно низких температурах, где отклонения реальных газов от идеальности максимальны (табл. 3). Так, при 500°K γ_{CO_2} изменяется от 0,81 при 0,5 кбар до 252,3 при 10 кбар и до 5176 при 15 кбар [8].

Анализ экспериментальных и расчетных данных показал, что существуют значительные вариации коэффициентов фугитивности и других термодинамических величин индивидуальных газов в зависимости от T и P . Эти различия наиболее четко проявляются при высоком давлении (5—15 кбар), характерном для процессов глубинного петрогенезиса. В области умеренных температур ($500\text{—}700^\circ\text{K}$) величины γ газов закономерно увеличиваются в ряду: $\text{H}_2\text{O} < \text{NH}_3 < \text{H}_2 \leq \text{H}_2\text{S} < \text{O}_2 \approx \text{CO}_2 < \text{CH}_4 \leq \text{N}_2 \approx \text{CO}$. Между крайними членами ряда отношение коэффициентов фугитивности достигает 2—3 порядков, например при 600°K и 15 кбар $\gamma_{\text{CO}} = 2151$, $\gamma_{\text{H}_2\text{O}} = 1,36$, $\gamma_{\text{CO}}/\gamma_{\text{H}_2\text{O}} \approx 1600$.

В области более высоких температур (1000—1200° К) ряд имеет вид: $H_2O < H_2 < NH_3 < O_2 < H_2S < CO_2 \approx CO \approx N_2 < CH_4$, причем абсолютные значения γ и отношения их уменьшаются.

Эти данные еще раз подтверждают тезис о том, что в глубинах Земли флюиды обладают особыми свойствами, принципиально отличающимися от свойств идеального газа и даже от свойств жидкости [11].

Ряды коэффициентов фугитивности в определенной степени характеризуют и термодинамическую устойчивость соответствующих соединений газов с металлами. При высоком и сверхвысоком давлении должна возрастать устойчивость карбидов, нитридов, карбонатов по сравнению с гидридами и гидроокислами. Естественно, что такие сопоставления справедливы при равенстве прочих параметров равновесия (температуры, состава флюида и др.). В глубинных зонах Земли возможно стабильное существование и некоторых летучих соединений тяжелых металлов, например карбонилы Fe, Ni, Cr и других, устойчивости которых способствует резкое повышение фугитивности CO с ростом давления.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бриджмен П. Новейшие работы в области высоких давлений. М.: ИЛ, 1948.
2. Вукалович М. И., Новиков П. Н. Уравнения состояния реальных газов. М.: Госэнергоиздат, 1948.
3. Гоникберг М. Г. Химическое равновесие и скорость реакций при высоких давлениях. М.: Химия, 1969.
4. Доливо-Добровольский В. В. Термодинамический расчет реакций метаморфизма с участием воды и углекислоты.— В кн.: Региональный метаморфизм докембрийских формаций СССР. М.; Л.: Наука, 1965.
5. Есельсон Б. Н., Благый Ю. П., Григорьев В. Н. и др. Свойства жидкого и твердого водорода. М.: Стандартгиз, 1969.
6. Малков М. П. Справочник по физико-техническим основам криогеники. М.: Энергия, 1973.
7. Международная конференция по физике и технике высоких давлений. (Тезисы докладов). М.: Наука, 1975.
8. Мельник Ю. П. Термодинамические константы для анализа условий образования железных руд. Киев: Наукова думка, 1972.
9. Мельник Ю. П. Физико-химические условия образования докембрийских железистых кварцитов. Киев: Наукова думка, 1973.
10. Мельник Ю. П. Фугитивность газов при высоких T и P : модификация принципа соответственных состояний.— В кн.: Тезисы V Международной конференции по физике и технике высоких давлений. М.: Наука, 1975.
11. Мельник Ю. П. О влиянии давления на метаморфические реакции с участием воды и углекислоты.— В кн.: Термодинамический режим метаморфизма. Л.: Наука, 1976.
12. Перчук Л. Л. Термодинамический режим глубинного петрогенезиса. М.: Наука, 1973.
13. Попова С. В., Бендилиани Н. А. Высокие давления. М.: Наука, 1974.
14. Рыженко Б. Н., Волков В. П. Коэффициенты летучести индивидуальных газов в широком диапазоне температур и давлений.— Геохимия, 1971, № 7.
15. Шмулович К. И., Шмонов В. М. Коэффициенты летучести (фугитивности) CO_2 от 1,0132 до 10 000 бар и от 450° до 1300° К.— Геохимия, 1975, № 4.

16. Mills R. L., Liebenberg D. H., Bronson J. C. Sound velocity and the equation of state of N_2 to 22 kbar.—J. Chem. Phys., 1975, 63, N 3, 1198—1204.
17. Pistorius C. W., Pistorius M. C., Blakey J. P., Admiraal L. G. Melting curve of ice VII to 200 kbar.—J. Chem. Phys., 1963, 38, N 3, 600—603.

Институт геохимии и физики минералов АН УССР,
Киев

КОНТРОЛЬ СОСТАВА МАГМАТИЧЕСКОГО И МЕТАМОРФИЧЕСКОГО ФЛЮИДА В ГЛУБИНАХ ЗЕМЛИ

Л. Л. Перчук, И. В. Лаврентьева

ВВЕДЕНИЕ

Д. С. Коржинский впервые доказал изменение состава метаморфического флюида с глубиной. В его классической работе «Факторы минеральных равновесий и минералогические фации глубинности», вышедшей в 1940 г., было показано возрастание P_{CO_2} при увеличении глубинности метаморфизма. Эта работа послужила толчком к разработке модели флюидного режима Земли [8—10, 14, 22]. В дальнейшем широкое развитие получили методы хроматографического анализа газовых вытяжек из метаморфических пород при температуре, близкой к условиям метаморфизма [6, 7], а также расчет состава этого газа при высоких P — T параметрах [3, 7]. Эти работы, как и предшествующие, показали, что с глубиной метаморфизма растет восстановленность флюида. Вместе с тем в самобуферирующихся системах увеличение температуры приводит к возрастанию f_{O_2} , например в равновесиях Mt — Hem , Mt — Qz — Fe , W — Mt и др. Близкие к этим соотношения наблюдались и в некоторых природных магматических системах: остывающие интрузии, современные застывающие лавовые озера и др. Такие же зависимости получаются при моделировании на ЭВМ глубинного флюида в условиях закрытой системы. Таким образом, в первом случае наблюдается независимое изменение f_{O_2} от температуры, а во втором — зависимое.

Эта работа посвящена анализу состава магматического и метаморфического флюида при изменении температуры и давления и выявлению преобладающего в природе типа системы.

¹ Приняты следующие условные сокращения минералов: Mt — магнетит; Hem — гематит; Qz — кварц; Fe — фаялит; W — вюстит; Alm — алмадин; Ky — кyanит.

КРИТЕРИИ ОЦЕНОК СОСТАВА ПРИРОДНОГО ФЛЮИДА

Казалось, что прямым источником информации о составе глубинного флюида могли бы служить анализы газов, отобранных в момент извержения вулканов. Таких данных сейчас накопилось очень много. Однако они не всегда оказываются надежными из-за контаминационных процессов. Так, например, известно, что основная часть водяного пара в этих газах имеет приповерхностную природу. Кроме того, не удастся найти какие-либо общие закономерности в изменении состава вулканических газов в каждом данном регионе. Если исключить из анализа H_2O , то в ряде случаев хроматографический анализ таких газов дает некоторое представление о составе глубинного магматического флюида.

Более надежны данные по высокотемпературным газовым вытяжкам из метаморфических и магматических пород. Они дают достаточную информацию об элементарном составе глубинного флюида. Однако не всегда остается уверенность в сингенетичности этого газа и породы.

Наиболее точный метод — это анализ минеральных равновесий с участием газовой фазы. Он позволяет рассчитывать парциальные давления летучих компонентов в процессе, в ходе которого достигнуто данное минеральное равновесие. По нашему мнению, это наиболее перспективный метод изучения флюидного режима Земли. Для этого необходимы лишь надежные термодинамические данные по свойствам сжатых газов и их смесей в широком интервале T и P , а также целенаправленный поиск наиболее информативных минеральных парагенезисов. Критерием надежности оценки состава природного флюида может служить удовлетворительная взаимосогласованность данных этого метода с результатами термодинамической обработки данных газового анализа.

Мы провели такую работу для некоторых метаморфических комплексов и представим результаты после того, как напомним основные закономерности флюидного режима метаморфизма, выведенные из анализа минеральных равновесий.

ПРОБЛЕМА СОСТАВА МЕТАМОРФИЧЕСКОГО ФЛЮИДА

В самом общем случае режим H_2O , CO_2 , O_2 в процессах метаморфизма и гранитизации терригенных толщ земной коры определяется глубиной и мало зависит от температуры [14, 15]. В табл. 1 представлены четыре состава флюида, приведенного к системе $C-O-N$ вместе с некоторыми внешними параметрами метаморфизма.

В табл. 1 и на рис. 1 видно, что фугитивность кислорода быстро уменьшается с ростом температуры, давления, а глубже ~20—25 км она остается постоянной на уровне $10^{-18,5}$. Это

Таблица 1. Обобщенный состав флюида на разных уровнях глубинности регионального метаморфизма терригенных толщ, выведенный из анализа газовой-минеральных равновесий

P , кбар	T , °К	$\lg f_{O_2}$	$X_{CO_2}^f$	$X_{H_2O}^f$	ΣX_i^*	H	C	O
2	723	-15,5	0,05	0,89	0,06	64,96	1,71	33,33
4	823	-17,3	0,032	0,787	0,181	69,94	1,16	28,90
6	923	-18,3	0,065	0,383	0,552	75,43	1,42	23,16
9	1023	-18,5	0,139	0,118	0,743	—	—	—
10	1100	-18,5	0,23	0,06	0,71	73,72	7,98	18,30

* $X_i = 1 - (X_{H_2O} + X_{CO_2})$ — мольная доля всех компонентов флюида за вычетом H_2O и CO_2 . При расчете элементарного состава флюида эта величина полностью принималась как водород.

Таблица 2. Рассчитанный состав восстановленной части метаморфического флюида на основе данных табл. 1

Заданы				Рассчитаны			
R , кбар	T , °К	$\lg f_{O_2}$	X_{CO_2}	X_{H_2O}	X_{CH_4}	X_{CO}	X_{H_2}
2	723	-15,5	0,05	0,949	$0,9 \cdot 10^{-22}$	$1,32 \cdot 10^{-10}$	$8,94 \cdot 10^{-9}$
4	823	-17,3	0,032	0,96	$0,41 \cdot 10^{-11}$	$3,95 \cdot 10^{-7}$	$1,3 \cdot 10^{-5}$
6	923	-18,5	0,065	0,926	0,0038	0,00032	0,003
9	1023	-18,5	0,139	0,036	0,797	0,028	0,0019
10	1100	-18,5	0,23	0,00224	0,235	0,535	$1,61 \cdot 10^{-4}$

очень малая величина, определяющая при данных T и P нижнюю границу стабильности магнетита. Однако юстит пока ее обнаружен в метаморфических породах, поэтому следует считать, что она приблизительно на порядок занижена или же на $\sim 50^\circ$ завышена температура метаморфизма.

Если задать P , T , f_{O_2} , $X_{CO_2}^f$ из табл. 1 как известные параметры, то можно рассчитать компонентный состав восстановленной части флюида — X_{CH_4} , X_{CO} , X_{H_2} , X_{H_2O} . Мольная доля H_2O известна из независимых отределений, и ее значения можно сравнить с рассчитанными. Эти данные приведены в табл. 2 и на диаграмме рис. 2, где видно, что до 6 кбар флюид на 92,6—95% сложен водяным паром, а при больших давлениях резко восстанавливается, несмотря на возрастание температуры. Это происходит вследствие снижения f_{O_2} и возрастания давления.

Действительный состав флюида на каждом данном уровне глубинности и в каждом данном метаморфическом комплексе может отличаться от приведенных данных (см. табл. 1, 2), пре-

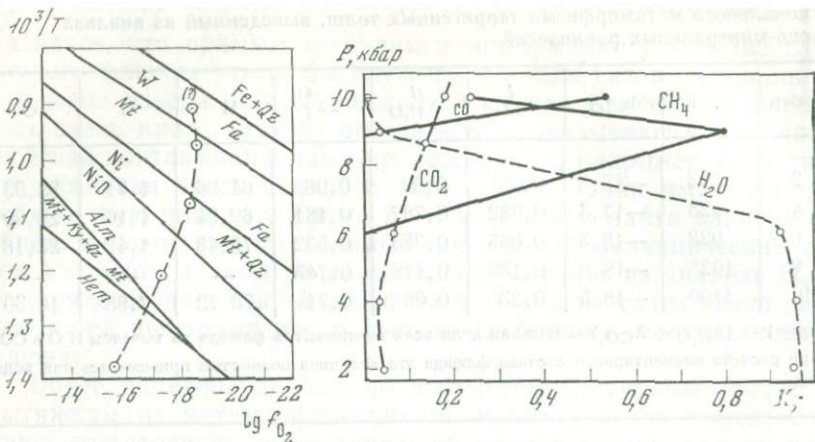


Рис. 1. Обобщенная кривая режима кислорода как функции температуры метаморфизма

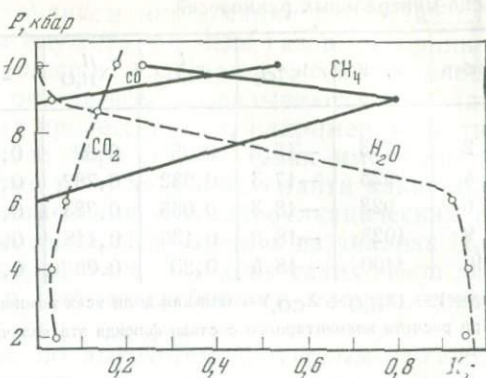


Рис. 2. Схема изменения состава метаморфического флюида с глубиной (давлением) метаморфизма

жде всего потому, что мы совершенно не учли такие компоненты, как азот, сера, аргон и т. п.

В нашем распоряжении имеются данные газового анализа 27 образцов из метаморфических пород Ладужской формации и несколько десятков образцов (около 80) из сугамского комплекса Алданского щита (данные В. М. Кострыкиной). На их основе при заданных внешних параметрах были рассчитаны составы метаморфического флюида. Результаты помещены в табл. 3 и сопоставлены с исходными составами и с данными по общему составу метаморфического флюида (см. табл. 2). Для обоих комплексов цифры согласуются весьма удовлетворительно.

Легко заметить, что до сих пор все расчеты мы выполняли при заданном значении f_{O_2} . Если систему закрыть и проследить за реакциями в газовой фазе при заданных градиентах температуры и давления, получим совершенно иной результат (табл. 4). В этом случае фугитивность кислорода попадает в прямую зависимость от температуры (следовательно, и от давления) и с глубиной нарастает (рис. 3). Для сопоставления на график рис. 3 нанесена та же зависимость из табл. 1. Видно, что наряду с возрастанием f_{O_2} при повышении давления флюид становится существенно водно-водородно-метановым (см. табл. 4). Это совершенно не согласуется с результатами газового анализа метаморфических пород и расчетом величин P_{CO_2} и P_{H_2O} из газоминеральных равновесий. Следует заметить, что здесь и далее расчеты компонентного состава равновесий газовой смеси не

Таблица 3. Составы метаморфического флюида Ладожской и Сутамской формаций, рассчитанные по результатам валового газового анализа

№	Заданы				Рассчитаны							
	P , кбар	T , °К	$\lg f_{O_2}$	X_{CO_2}	X_{H_2O}	X_{CH_4}	X_{CO}	X_{H_2}	X_{N_2}	X_{NH_3}	X_{CO_2}	$\lg f_{O_2}$
Ладожская формация												
1	0,001	273	—	0,23	0,47	0,002	0,06	0,16	0,08	—	—	—
2	4	923	-17,3	0,032	0,885	10^{-6}	$3,3 \cdot 10^{-5}$	$6,8 \cdot 10^{-4}$	0,08	—	—	—
3	4	923	—	—	0,000	0,070	0,863	0,000	0,058	0,000	0,0003	-30,1
Сутамская формация												
1	0,001	273	—	0,1	0,22	0,01	0,01	0,27	0,3	—	—	—
2	12	1073	-18,5	0,19	0,0008	0,286	0,191	0,0002	0,335	$5,1 \cdot 10^{-5}$	—	—
3	12	1073	—	—	0,369	0,120	0,004	0,005	0,365	0,005	0,130	-15,6

1 — газовый анализ; 2 — расчет состава по модели открытой системы; 3 — расчет состава по анализу (модель закрытой системы).

могут содержать ошибок. Они выполнялись по специально составленной программе для ЭВМ БЭСМ-6 с использованием процедуры А. Кререра [20] и независимо контролировались по программам И. К. Карпова. Результаты оказались практически одинаковыми.

Итак, из анализа данных по составу метаморфического флюида можно сделать главный вывод. Решающим фактором флюидного режима метаморфических процессов является независи-

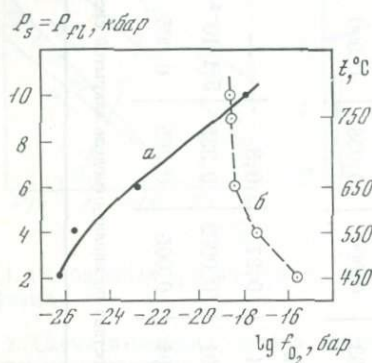


Рис. 3. Режим f_{O_2} при метаморфизме

2 — вычисленный по модели закрытой системы;
5 — по данным табл. 1

мость химического потенциала кислорода от реакций, прстекающих в метаморфических породах и поровых растворах. Фугитивность кислорода полностью определяет все газовые и газово-минеральные реакции, идущие с выделением или поглощением O_2 .

В частных случаях метаморфизма возможен переход кислорода в инертное состояние. Такие случаи известны нам лишь при метаморфизме железисто-кремнистых формаций и железистых

Таблица 4. Компонентный состав (X_i) флюида, рассчитанный по модели закрытой системы при $P-T$ параметрах метаморфического градиента [14]

Компоненты	Давление, кбар			
	2	4	6	10
	723° К	823	923	1100° К
H_2	0,0018	0,1109	0,3229	0,223
H_2O	0,946	0,8547	0,638	0,634
CO	0,00004	0,0343	—	—
CO_2	0,033	—	—	$C_2H_6=0,133$
CH_4	0,0191	—	0,039	0,00998
Сумма	0,9999	0,9999	0,9999	0,99998
$lg f_{O_2}$	-26,16	-25,465	-22,858	-17,873

стых эклогитов, где возможно сосуществование магнетита и гематита. На это обращалось внимание в литературе и ранее [4]. Однако позднее было показано [9, 14], что метаморфизм этих формаций протекает в условиях резко отличного режима f_{O_2} и температуры. Вероятно, это обусловлено огромной массой железа, поэтому независимый контроль активности кислорода за реакциями окисления-восстановления становится невозможным, и он переходит в инертное состояние.

ПРОБЛЕМА СОСТАВА МАГМАТИЧЕСКОГО ФЛЮИДА

Очевидно, что с глубиной в Земле снижается содержание кислорода. Это отражено в составе магматических пород, внедрившихся в земную кору с разных глубин магмообразования. На диаграмме рис. 4 приведена корреляция между содержанием кислорода в сухой магне разного состава (от дацита до кимберлита) и приближенным значением давления, при котором данные магмы могли генерироваться в мантии.

В табл. 5 сосредоточены данные по составу газовой фазы для этих четырех главных типов пород, они не являются единственно возможными, а отражают лишь доступную нам на сегодняшний день статистику. Мы отмечали выше, что газовый анализ пород даже из одной толщи или месторождения не дает однозначных результатов. В качестве примера в табл. 6 приведены данные В. В. Наседкина [12] по составу вулканических стекол из некоторых месторождений перлита в СССР. Видно, сколь непостоянны значения содержаний всех газов. Однако состав газов имеет ярко выраженный углекисло-водородно-азотный характер (вода не учитывалась). В табл. 5 в анализе фумарольного газа, связанного с андезито-дацитовою магмой, главными составляющими также являются H_2O , CO_2 , N_2 .

Попытаемся скоррелировать содержание кислорода в магне (породе) и в условно равновесном флюиде. На диаграмме рис. 5 видно, что эта корреляция прекрасно выдержана. Следовательно, валовая концентрация кислорода во флюиде также уменьшается при возрастании глубинности генерации магм. Однако пока ничего не известно о составе этих флюидов и термодинамических условиях выплавления магм в мантии. Давление, которое мы выбрали для сопоставлений на диаграмме рис. 4, определено условно, но не произвольно.

Так, глубина магматических очагов под вулканами Камчатки составляет 40—60 км. Приблизительно на глубинах 60—80 км расположены очаги базальтовой магмы под вулканами Гавайских о-вов. Глубины зарождения кимберлитовых магм оцениваются в 250—300 км [17]. Платформенные перидотиты никогда не содержат алмазов. Следовательно, верхний предел по давлению составляет при магмообразовании не более 42 кбар. Шпи-

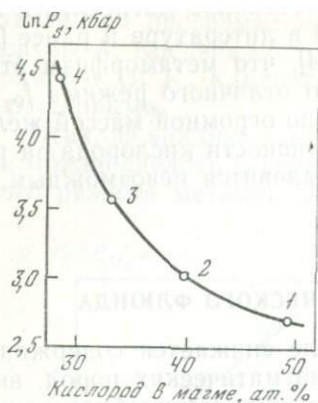


Рис. 4. Изменение содержания кислорода в сухой магме разного состава как функция глубины ее генерации

1 — дацит ($h \approx 45$ км); 2 — базальт ($h \approx 60$ км); 3 — перидотит ($h \approx 100$ км); 4 — кимберлит ($h \approx 250$ км). 1 — 4 — соответствует табл. 5

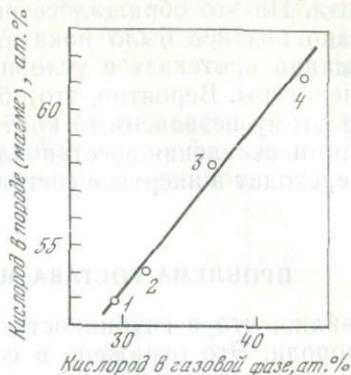


Рис. 5. Корреляция содержания кислорода в магме с условно равновесным с ней флюидом на разных уровнях глубинности

1 — андезито-дацит ($h = 45$ км); 2 — базальт ($h = 60$ км); 3 — перидотит ($h = 100$ км); 4 — кимберлит ($h = 250$ км)

нелевые перидотиты (магмы) формируются в интервале давлений 16—25 кбар [13]. Следовательно, платформенные перидотитовые магмы должны зарождаться в интервале давлений 25—42 кбар. Мы провели расчеты при $P = 35$ кбар.

Температуры ликвидусов четырех выбранных типов пород определяли по «оливиновому» геотермометру [16, 23].

Средние анализы газовой фазы, приведенные в табл. 5, пересчитаны на компонентный состав флюида при заданных T и P по специальной программе, учитывающей коэффициенты фугитивности индивидуальных газов до давлений 100 кбар. Эти коэффициенты рассчитываются по принципу соответствующих состояний с корреляцией по известным зависимостям¹. Результаты расчетов по модели закрытой системы приведены в табл. 7, там же они сравнены с исходным составом газов. Видно, что наложенные условия (P и T) резко изменили состав газовой фазы. Однако нас прежде всего интересуют зависимости состава флюида и фугитивности кислорода в нем от давления.

На диаграмме рис. 6 видны эти зависимости. Во всяком случае высокое давление газа при генерации кимберлитовой магмы обеспечило сравнительно низкую фугитивность кислорода

¹ Этим объясняется различие результатов, приведенных в табл. 7, и данных, опубликованных ранее [18].

Таблица 5. Состав газов, равновесных с некоторыми магматическими породами (средние значения, объемн. %)

№	Молекулярный состав, объемн. %					Элементарный состав, ат. %						
	H ₂	H ₂ O	CO ₂	CO	CH ₄	N ₂	H	O	C	N	Ar	S
1	20,1	42,3	14,4	9,6	5,0	6,7	51,70	29,51	11,93	6,73	0,13	—
2	22,6	—	0,6	64,9	11,9	—	35,39	31,64	32,97	—	—	—
3	0,71	52,09	19,29	0,82	—	—	41,50	37,10	6,8	11,0	0,1	3,5
4	1,6	47,4	42,7	0,3	8,0	—	40,29	43,47	16,24	—	—	—

1 — алмаз из кимберлитов; CH₃OH — 0,3; CH₃CH₂OH — 1; C₂H₆ — 0,3% [21]; 2 — платформенные ультраосновные породы [19]; 3 — средний анализ газа из базальтовых лавовых озер [2]; 4 — среднее из 37 анализов фумарольных газов вулкана (андезиты — дациты) Безымянного [1]. Все анализы усреднены нами. 1 и 2 получены методом массового вскрытия микропор и микровключений.

Таблица 6. Результаты общего анализа проб газа, заключенного в вулканическом стекле [12]

№ обр.	Вес раздробленной пробы, г	Количество отобранного газа, см ³	Удельное газо-содержание, см ³ /кг	Содержание, объемн. %						Содержание воды в стекле (в вес. %), полученное по разности (H ₂ O+CO ₂)—CO ₂
				CO ₂	H ₂	N ₂	He+Ne	Ar+Kr+Xe	сумма	
1	500	9,9	19,8	81,7	0,0	18,3	0,0028	0,9793	100	3,01
2	458	7,6	24,0	46,6	31,1	29,3	0,0038	0,0481	100	3,20
3	455	8,1	22,8	22,5	53,75	23,75	0,1485	0,0333	100	3,39
4	455	4,4	18,6	6,7	60,0	33,3	0,0000	0,0357	100	2,97
5	1000	2,3	2,3	0,0	55,5	45,0	0,0000	0,0000	100	4,08
6	500	5,8	11,6	30,0	46,7	34,3	0,0037	0,5185	100	5,65
7	500	44,7	89,4	0,0	0,0	100	0,0000	0,0000	100	—

1—4 — пористый перлит, Арагацкое месторождение, Армения; 5 — массивный перлит, Мухор-Тала, Забайкалье; 6 — стекловатый сваренный туф, Архарлы, Южный Казахстан; 7 — перлит, Кечалдат, Азербайджан. Кислород, CO, CH₄ не обнаружены.

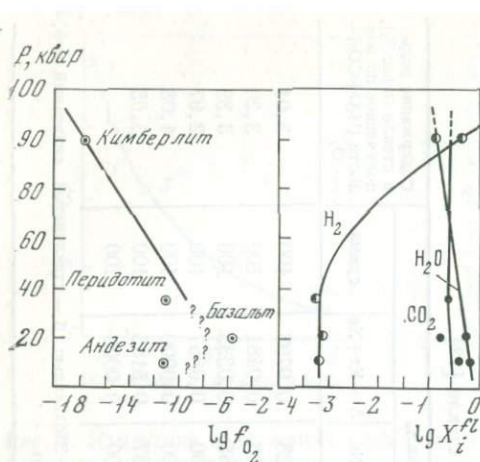


Рис. 6. Изменение состава магматического флюида с давлением, рассчитанное по модели закрытой системы

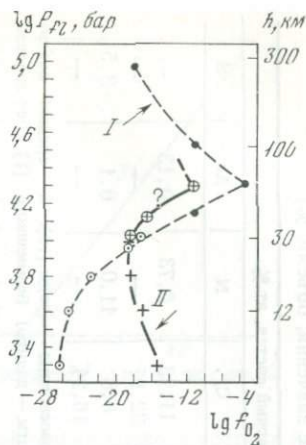


Рис. 7. Изменение фугитивности кислорода в природном флюиде, рассчитанное в зависимости от давления по разным моделям

I — модель закрытой системы; II — модель открытой системы

($10^{-17,8}$ бар) несмотря на достаточно большое значение температуры ($T=1600^\circ\text{K}$). На втором графике рис. 6 видно закономерное изменение концентрации главных компонентов флюида — H_2O , CO_2 , H_2 . Некоторое исключение по водяному пару составляет газ из платформенного перидотита, в первичном анализе которого не приведены данные по содержанию H_2O [19].

Разумеется, четырех обобщенных составов газа далеко не достаточно для суждения о закономерностях изменения состава магматического флюида с глубиной. Однако существенно восстановительные условия и зависимости, подобные намеченным, получаются на основе независимого определения f_{O_2} в подобных породах. Г. Ульмер с сотрудниками [24] определили в Бушвельдском габбро-перидотитовом комплексе температуру солидуса $t=1110^\circ\text{C}$ и $f_{\text{O}_2}=10^{-11,5}$ бар, а в карбонатитовом комплексе Ока (Онтарио, Канада) $t=710^\circ\text{C}$ и $f_{\text{O}_2}=10^{-17,4}$ бар. В липаритах, андезитах и базальтах нередко встречаются шарики железа, ассоциирующие с иоцитом (вюститом). Так, в базальтах и долеритах Армении А. Х. Мнацаканян [11] обнаружил идеальные шарики металлического железа и иоцита. В некоторых случаях шарики слоисты: ядро сложено чистым железом, далее следует иоцит, а внешний слой образован магнетитом. Содержание шариков — 5 г/т; при повышении кремнекислотности первичного «расплава» оно быстро снижается. Это свидетельствует о первичности иоцита и Fe в вулканических породах. В той же работе

Таблица 7. Результаты теоретического расчета состава флюидной фазы, равновесной с некоторыми магматическими породами при заданных T и P (модель закрытой системы). Анализы характеризуют средние составы газов для данного типа пород

Компо- ненты	Алмаз из кимбер- лита [1]		Платформенные ультрабазиты [2]		Базальтовые лавы [19]		Андезито-дациты [21]	
	анализ	расчет	анализ	расчет	анализ	расчет	анализ	расчет
	0,001* 298	90 1600	0,001 298	35 1473	0,001 298	20 1473	0,001 298	15 1273
H ₂	20,1	40,19	22,6	0,06	0,709	0,060	1,6	0,041
H ₂ O	42,3	21,74	—	0,01	52,087	56,271	47,4	60,841
CO	9,6	0,00	64,9	50,4	0,824	0,031	0,3	0,83
CO ₂	14,4	28,73	0,6	22,76	19,289	19,468	42,7	37,20
CH ₄	5,0	3,3	11,9	26,80	—	0,000	8,0	1,08
S**	0,13	0,12 (Ar)	—	—	10,628	10,035	—	—
C _г H _г ***	1,6	—	—	—	—	—	—	0,008
N ₂	6,3	5,92	—	—	16,463	14,135	—	—
Сумма	99,43	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
-lg f _{O₂}	—	17,2	—	10,03	—	5,4	—	11,1

* В числителе — P , кбар, в знаменателе — T , °К.

** S = H₂S + SO₂ + SO₃ + S₂ + Cl₂ + Ar.

*** C_гH_г = C₂H₆ + C₃H₈ + C₄H₁₀ + CH₃OH + CH₃CH₂OH.

Таблица 8. Оценки lg f_{O₂} в липаритах, андезитах и базальтах по равновесию железо — иоцит

Порода	t , °C	P , кбар (зарождение)	lg f _{O₂} , бар
Липарит	800	10 (?)	-19
Андезит	900	15 (?)	-17
Базальт	1200	20 (?)	-12

[11] приведена ссылка на находки иоцита в туфах близ Штутгарта. Иоцит встречен и в интрузивных гранитных массивах Рудного Алтая [13]. Здесь он образует сростки с полевым шпатом, кварцем и биотитом. Эти находки позволяют оценить фугитивность кислорода по равновесию $Fe + 1/2 O_2 = FeO$ (табл. 8).

Для липарита $t = 800^\circ C$ взята по данным А. Х. Мнацаканяна [11], остальные значения температуры и давления — из табл. 7 (условно). Значение f_{O_2} для базальта близко к предсказанному (10^{-13} бар) ранее [14].

На диаграмме рис. 7 показаны зависимости $\lg f_{O_2}$ от давления природного флюида, полученные для двух моделей. Видно, что модель закрытой системы имеет максимум по f_{O_2} в области зарождения базальтов. Видимо, такой же максимум должен существовать и для модели открытой системы, так как по независимым оценкам [22] фугитивность кислорода здесь существенно ниже (10^{-20} бар).

Диаграмма на рис. 7 показывает четкую связь $\lg f_{O_2}$ с общим давлением флюида, хотя исходные данные имели различную «природу»; газовый анализ выполнялся в разное время и разными авторами из совершенно различного по статистической достоверности материала. Это указывает на очень большой эффект влияния давления (глубинности), на несколько порядков превосходящий любые другие эффекты. Нужны лишь анализы газов и достаточно точные оценки $P-T-f_{O_2}$ параметров их равновесий с минералами.

Авторы выражают благодарность П. Н. Копылову за расчет составов газов по программе РП007 на БЭСМ-6, а также С. О. Фирсовой, подготовившей образцы для анализа и рассчитавшей средние составы газовых вытяжек из пород Лэддоги и Сутама. Мы признательны М. Б. Эпельбауму, сделавшему ряд ценных замечаний.

ЛИТЕРАТУРА

1. Башарина Л. А. Эксгаляции кислых лав вулкана Безымянного.— В кн.: Современный вулканизм северо-восточной Сибири. Новосибирск: Изд-во СО АН СССР, 1964.
2. Волков В. П., Рузайкин Г. И. Метаморфическое моделирование газовых равновесий в вулканическом процессе. М.: Наука, 1974.
3. Карпов И. К., Дорогокупец П. И., Петров Б. В. Проблема корректного построения физико-химических моделей регионального метаморфизма в равновесных и стационарных условиях. Термодинамический режим метаморфизма.— В кн.: Труды II сессии Научного совета по геологии докембрия. Л.: Наука, 1976.
4. Коржинский Д. С. Факторы минеральных равновесий и минералогические фации глубинности. М.: Изд-во АН СССР, 1940.
5. Коржинский Д. С. Физико-химические основы анализа парагенезисов минералов. М.: Изд-во АН СССР, 1957.
6. Летников Ф. А., Шкандрий Б. О. Флюидный режим метаморфизма. Термодинамический режим метаморфизма.— В кн.: Труды II сессии Научного совета по геологии докембрия. Л.: Наука, 1976.
7. Летников Ф. А., Карпов И. К. и др. Флюидный режим земной коры и верхней мантии. М.: Наука, 1977.
8. Маракушев А. А., Перчук Л. Л. Происхождение и эволюция магматических метаморфических флюидов.— В кн.: Доклады. I Международный геохимический конгресс. М.: ВИНТИ, 1972. Т. III, кн. 1.
9. Маракушев А. А., Перчук Л. Л. Термодинамическая модель флюидного режима Земли.— В кн.: Очерки физико-химической петрологии. М.: Наука, 1974. Вып. IV.
10. Маракушев А. А., Перчук Л. Л. Термодинамические расчеты газовых и газовой-минеральных равновесий в связи с проблемой происхождения флюидов.— В кн.: Геодинамические исследования. М.: Наука, 1975. № 3.

11. Мнацканян А. Х. Акцессорно-минералогические и геохимические особенности меловых вулканических серий Северной Армении как индикаторы комагматичности и металлогенической специализации вулканических комплексов.— В кн.: Акцессорные минералы и элементы как критерии комагматичности и металлогенической специализации магматических комплексов. М.: Наука, 1965.
12. Наседкин В. В. Водосодержащие вулканические стекла кислого состава, их генезис и изменения.— Тр. ИГЕМ АН СССР, 1963, вып. 98.
13. Осипов М. А. Иоцит из интрузивных пород Рудного Алтая.— ДАН СССР, 1962, 146, № 6.
14. Перчук Л. Л. Термодинамический режим глубинного петрогенеза. М.: Наука, 1973.
15. Перчук Л. Л. Режим воды и углекислоты при метаморфизме и гранитизации.— В кн.: Термодинамический режим метаморфизма. Л.: Наука, 1976.
16. Перчук Л. К. Термодинамический режим магматизма и метаморфизма на ранних стадиях развития островных дуг.— В кн.: Геохимия, минералогия, петрология. МГК, XXV сессия. Доклады советских геологов. М.: Наука, 1976.
17. Перчук Л. Л. Усовершенствование дупироксенового геотермометра для глубинных пород.— ДАН СССР, 1977, 233, № 6.
18. Перчук Л. Л., Лаврентьева И. В. Изменение состава магматического и метаморфического флюида с глубиной.— В кн.: Всесоюзный симпозиум «Флюидный режим земной коры и верхней мантии». (Тезисы докладов). Иркутск: Ин-т земной коры АН СССР, 1977.
19. Петерсилье И. А. Геология и геохимия природных газов и дисперсных битумов некоторых геологических формаций Кольского полуострова. М.: Наука, 1964.
20. Crerar A. A. A method for computing multicomponent chemical equilibria based on equilibrium constants.— Geochim. et cosmochim. acta, 1975, 39.
21. Melton C. E., Giardini A. A. Experimental result and a theoretical interpretation of gaseous inclusions.— Amer. Miner., 1975, 60, N 5/6.
22. Mitchell R. H. Composition of olivine, silica activity and oxygen fugacity in kimberlite.— Lithos, 1973, 6, N 1, 2, 3.
23. Perchuk L. L., Vaganov V. I. The temperature regime of formation of continental volcanic series.— Akad. Sci. USSR, Inst. Chem. Phys., Inst. Exp. Miner. Chernogolovka, 1977.
24. Ulmer G. C., Rosenhauer M., Woermann E. et al. Applicability of electrochemical oxygen fugacity measurements to geothermometry.— Amer. Miner., 1976, 61, N 7/8.

*Институт экспериментальной минералогии АН СССР,
Черноголовка*



АКТИВНОСТЬ И КОНЦЕНТРАЦИЯ ДВУОКСИ УГЛЕРОДА В МЕТАМОРФИЧЕСКОМ ФЛЮИДЕ

К. И. Шмулович

Обсуждение концентрационных соотношений компонентов природного метаморфического флюида, развернувшееся в последние годы в литературе, привело к построению гипотезы о возрастании содержания углекислоты во флюиде при увеличении глубинности метаморфизма. Эта гипотеза восходит к основопо-

лагающей работе Д. С. Коржинского [7], и впоследствии неоднократно приводились данные, подтверждающие ее [4, 11, 13, 14]. Косвенным подтверждением гипотезы о возрастании концентрации углекислоты с давлением являются результаты анализа включений в минералах глубоко метаморфизованных пород гранулитовой фации [5, 12, 26]. Однако практически все расчеты параметров равновесия минеральных реакций, на которых основан вывод о возрастании концентрации углекислоты с

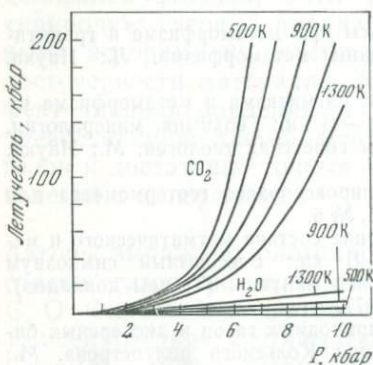


Рис. 1. Зависимость летучести CO_2 и H_2O от давления по данным P — V — T измерений

В настоящей работе рассмотрена гипотеза, сформулированная следующим образом: любые известные парагенезисы регионального метаморфизма могут образоваться при сравнительно низких концентрациях двуокиси углерода, не превышающих 10 мол.%. При этом изменение парагенетических соотношений, т. е. возрастание степени «карбонатности» природных ассоциаций при увеличении глубинности метаморфизма, обусловлено только изменением термодинамических свойств CO_2 во флюиде при возрастании температуры и давления.

Впервые на возможность протекания реакций карбонатизации при изотермо-изохимических условиях указал Ю. П. Мельник [10], который на основе принципа соответственных состояний предсказал резкое изотермическое возрастание летучести углекислоты при увеличении давления. Точные экспериментальные измерения P — V — T соотношений при высоких давлениях и температурах, выполненные в лабораториях Д. С. Циклиса [15], и нашей [16], в общем подтвердили прогноз Ю. П. Мельника. Результаты в виде графика зависимости летучести углекислоты от давления представлены на рис. 1. Заметим, что масштаб по оси ординат отличается от абсциссы в 20 раз. Можно видеть разительное несоответствие между CO_2 и H_2O : если летучесть

глубинностью метаморфизма, выполнены либо для значительно упрощенных моделей природного флюида, либо с использованием некорректной физической модели, где парциальное давление компонента и общее флюидное давление являются независимыми факторами равновесия, что неверно по определению парциального давления. Ошибка, обусловленная использованием относительного химического потенциала [9], практически не скажется на расчетах реакций гидратации, но при оценках равновесных концентраций CO_2 в реакциях карбонатизации полученные величины будут существенно завышены.

углекислоты экспоненциально возрастает с давлением, то летучесть воды в первом, грубом приближении является линейной функцией давления с коэффициентом, немного отличающимся от 1. Эта особенность углекислоты наиболее явно проявляется при очень высоких давлениях, характерных для ультраметаморфизма и мантийных процессов. Экспериментальные данные [21, 24] показывают, что в условиях верхней мантии флюид, состоящий из свободной углекислоты, существовать не может, поскольку CO_2 реагирует с минералами субстрата, образуя карбонатные ассоциации.

Таким образом, основной тезис Д. С. Коржинского о последовательной карбонатизации минеральных парагенезисов при увеличении глубинности метаморфизма, приведший к созданию концепции «минеральных фаций глубинности», имеет строгое физическое обоснование: движущей силой этого явления является изменение собственных свойств флюида и его компонента — CO_2 .

Количественный расчет условий минералообразования требует информации о более тонких эффектах, связанных с особенностями поведения углекислоты в гидротермальных системах. Исследования минералообразующих сред, законсервированных во включениях, показывают, что наиболее общей моделью метаморфического флюида является состав системы $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 + \text{MeCl}_x + G_{\text{ин}}$. Влияние H_2O и MeCl_x на термодинамические свойства двуокиси углерода, в первую очередь на ее активность, можно попытаться оценить экспериментально.

Свойства CO_2 в системе $\text{H}_2\text{O} - \text{CO}_2$ исследовали двумя методами: измерением $P - V - T$ соотношений в бинарной системе при высоких давлениях и температурах и определением параметров равновесия реакций карбонатизации под давлением чистой углекислоты и в системе $\text{H}_2\text{O} - \text{CO}_2$. Измерение объемных эффектов смешения, выполненное на двух различных установках при 400 и 500°С до максимального давления 5 кбар, показало общую закономерность: избыточные мольные объемы V^{mix} , выраженные уравнением

$$V^{\text{mix}} = V_{\text{смеси}} - V_{\text{H}_2\text{O}}X_{\text{H}_2\text{O}} - V_{\text{CO}_2}X_{\text{CO}_2}, \quad (1)$$

при увеличении давления ($T = \text{const}$) проходят через максимум. При 400°С максимальный объемный эффект смешения наблюдается при ~300 бар, при 500°С — при ~600 бар. Другой замечательной особенностью изотермических кривых $V^{\text{mix}} - P$ является практически полное отсутствие эффекта при $P > 2$ кбар. Коэффициент активности компонента смеси (например, CO_2) можно определить через соотношения:

$$RT \ln \gamma_{\text{CO}_2} = RT \ln (a_{\text{CO}_2} / X_{\text{CO}_2}) = \int_0^P (\bar{V}_{\text{CO}_2} - V_{\text{CO}_2}) dP, \quad (2)$$

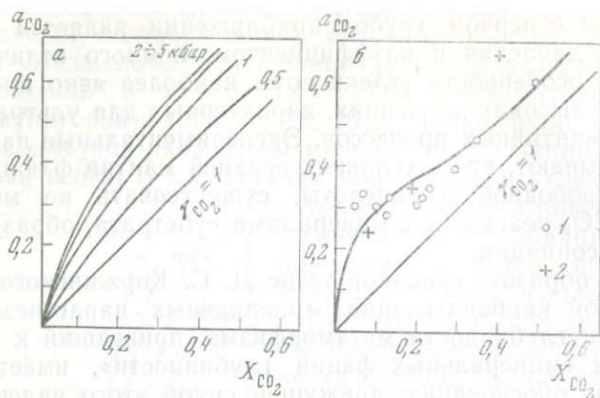


Рис. 2. Диаграмма активность — концентрация в системе $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$
 а — по $P-V-T$ измерениям на изотерме 500°C ; б — по минеральным равновесиям; 1 — данные автора по реакциям (5) и (6) [19]; 2 — данные [27]

где γ_{CO_2} , a_{CO_2} , X_{CO_2} — коэффициент активности, активность и мольная доля CO_2 в смеси; \bar{V}_{CO_2} — парциальный мольный объем CO_2 ; V_{CO_2} — объем чистой CO_2 при P и T . Поскольку $\bar{V}_{\text{CO}_2} = F(X_{\text{CO}_2})$ при $X_{\text{CO}_2} = 1$, где $F(X_{\text{CO}_2}) = (\partial V_{\text{смеси}} / \partial X_{\text{CO}_2})_{P,T}$, то условие $V^{\text{mix}} = 0$ означает, что $\bar{V}_{\text{CO}_2} = V_{\text{CO}_2}$ и интеграл в уравнении (2), начиная с давления P_0 (где $V^{\text{mix}} = 0$), также равен 0. Так как γ_{CO_2} является интегральной функцией, то, начиная с P_0 , коэффициент активности остается постоянным. Результаты расчета активности CO_2 по $P-V-T$ данным представлены на рис. 2, а.

Существование экстремума на изотермической зависимости V^{mix} от P и незначительность или отсутствие объема смешения при высоких давлениях уже отмечались в литературе как для смесей полярный — неполярный: $\text{H}_2\text{O}-\text{CH}_4$, $\text{H}_2\text{O}-\text{N}_2$, $\text{H}_2\text{O}-\text{Ar}$ [2, 19], так и для смесей неполярных компонентов: CO_2-He [1]. Это позволяет сделать важный петрологический вывод: коэффициенты активности газовых компонентов, оцененные при низких и средних давлениях, можно экстраполировать на высокие давления, характерные для ультраметаморфизма и мантии. Результаты, полученные с использованием эмпирического модифицированного уравнения Редлиха — Квонга [23], в общем не противоречат сделанным выводам, хотя некоторое повышение активности в интервале от 10 до 100 кбар при 700°C недостаточно обосновано.

Экспериментальные исследования карбонатных равновесий под давлением чистой CO_2 и в смеси $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$ реализованы в системах $\text{CaO}-\text{MgO}-\text{SiO}_2$ и $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ [3, 17—19]. Результаты расчета активностей углекислоты в обеих системах

практически одинаковы (см. рис. 2, б). В основе расчета лежат соотношения:

$$a_{\text{CO}_2} = \gamma_{\text{CO}_2} \cdot X_{\text{CO}_2} = \exp \left(A - \frac{\Delta V^s P}{RT} - \ln P_{\text{общ}} \cdot f_{\text{CO}_2}^{P,T} \right); \quad (3)$$

$$A = (1/RT) (\Delta V^s P_{\text{CO}_2} + RT \ln P_{\text{CO}_2} \cdot f_{\text{CO}_2}^{P,T}). \quad (4)$$

Константа A определяется по экспериментальным данным под давлением чистой углекислоты, $f_{\text{CO}_2}^{P,T}$ — коэффициент летучести по [20]. На рис. 2, б точки соответствуют давлениям от 1 до 6 кбар и температурам от 600 до 850° С. Отметим, что разброс сравнительно небольшой, причем какая-либо закономерность в расположении точек по давлению или температуре не наблюдается. Близкие результаты получены ранее [13, 27], но для диаграммы на рис. 2, б основу представляют данные по реакции:



Кривая этой реакции имеет очень крутой наклон к оси составов флюида в температурном интервале 600—900° С (рис. 3). Кривые реакции (5) для давлений 1—6 кбар получены экспериментально [19], для 8 и 10 кбар — экстраполяцией. Эта реакция и более низкотемпературная ветвь, соответствующая уравнению:



наиболее пригодны для оценки величины a_{CO_2} . Погрешность определения многопараметрической функции зависит от величин производных этой функции по параметрам. Для реакций (5) и (6) $(\partial X_{\text{CO}_2} / \partial T)_P$ минимальна в широком интервале P и T , а следовательно, и оценка a_{CO_2} наиболее точна.

Диаграмма на рис. 3 является сильно упрощенной частью более общей диаграммы системы $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$. Отметим две особенности этой диаграммы: очень низкие значения равновесных концентраций углекислоты для гроссулярсодержащих парагенезисов и относительно малый наклон к оси составов кривой реакции:



Известные результаты экспериментального изучения кривой реакции (7) [22, 28] дают в области низких X_{CO_2} заниженные значения $T_{\text{равн}}$, так как было пропущено явление кристаллизации волластонита из надкритического плотного флюида с малой мольной долей углекислоты в процессе закалки.

Приведенные результаты показывают, что термодинамические свойства двуокиси углерода в надкритических водно-угле-

¹ Приняты следующие условные сокращения минералов: *Cal* — кальцит; *An* — анортит; *Wol* — волластонит; *Gros* — гроссуляр; *Q* — кварц; *Dol* — доломит; *Trem* — тремолит; *Tal* — тальк.

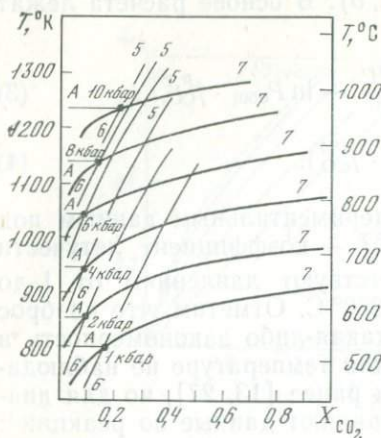


Рис. 3. Часть $T-X_{CO_2}$ диаграммы системы $CaO-Al_2O_3-SiO_2-CO_2-H_2O$

1, 2, 4, 6 кбар по экспериментальным данным;
8, 10 кбар — экстраполяция;
цифры у кривых соответствуют уравнениям реакций в тексте;
реакция A: $Gros+Q=Al+2Wol$

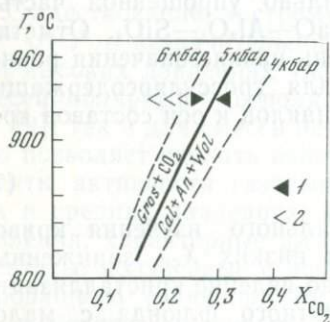


Рис. 4. Смещение равновесия в реакции (5) при замене флюидной фазы H_2O-CO_2 (1) на CO_2+4M раствор $CaCl_2$ (2)

кислотных флюидах обеспечивают относительно более низкие равновесные концентрации в реакциях карбонатизации, чем можно предполагать, исходя из модели идеальной смеси. Аналогичный вывод сделан и для H_2O в системе H_2O-CO_2 — силикат [8].

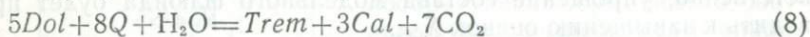
Таким образом, учитывая наши данные по системе H_2O-CO_2 , а также результаты по другим системам типа H_2O — газ (H_2 , Ar, CH_4 , N_2), можно сформулировать следующее правило: водосодержащие бинарные смеси в надкритической области имеют положительные отклонения от закона Рауля, и равновесные концентрации, определенные в модели идеального смешения, будут завышенными по всем компонентам, кроме H_2O , поскольку в растворах электролитов $a_{H_2O} < X_{H_2O}$. Последовательное усложнение модели природного метаморфического флюида требует учета роли его солевой составляющей. Действительно, как показывают последние работы по включениям в метаморфических породах [12, 5], температуры гомогенизации именно трехфазовых (вода — углекислота — соль) включений минералообразующих сред всегда соответствуют температурам «пика» метаморфизма, определенным по фазовому соответствию. Экспериментальное исследование влияния электролитов на активность компонентов в надкритических флюидах при высоких давлениях лишь начинается. Здесь пока неясны важнейшие вопросы: реальные пределы концентраций электролитов, возможные типы солевых компонентов, характеризующие различные этапы метаморфизма, концентрационные константы дис-

социации при высоких P и T . В качестве предварительной характеристики влияния электролита на активность углекислоты были выбраны экстремальные условия при достаточно высоких температурах, где, как можно предполагать, диссоциация будет в значительной степени подавлена вследствие уменьшения диэлектрической постоянной воды. Серия опытов была проведена при 925°C и 5 кбар. Опыты поставлены на установке с внутренним нагревом. Большая золотая ампула с гематитовым буфером содержала шесть платиновых ампул диаметром 3 мм: три ампулы со смесью $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$ и три ампулы со смесью $\text{CO}_2+4 M$ раствор CaCl_2 . Твердая навеска соответствовала моновариантной ассоциации $Gros+Cal+Wol+An$. Результаты опыта представлены на рис. 4 и чрезвычайно убедительны: в водно-углекислотной смеси равновесие достигается при $X_{\text{CO}_2}=0,29+0,015$, что хорошо согласуется с экстраполяцией данных при более низких температурах на изобарах 4 и 6 кбар. В смеси $\text{CO}_2+4 M$ раствор CaCl_2 во всех опытах с $X_{\text{CO}_2}=0,17, 0,20, 0,23$ (или без учета солевой составляющей — 0,18, 0,21, 0,24) образовалась карбонатная ассоциация $Cal+An+Wol$ без каких-либо следов гроссуляра. Таким образом, можно утверждать, что явление, называемое в гетерогенных системах «эффектом высаливания», сохраняется и в гомогенной области вплоть до очень высоких температур, причем коэффициент активности углекислоты значительно возрастает при введении в систему электролита. При 5 кбар и 925°C коэффициент активности CO_2 возрастает, возможно, более чем в 2 раза, что соизмеримо со значением константы высаливания в низкотемпературной гетерогенной области.

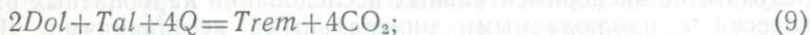
Таким образом, последовательное усложнение модели природного метаморфического флюида и уточнение термодинамических свойств двуокиси углерода приводит ко все меньшим и меньшим концентрациям этого компонента, необходимым для сохранения равновесия в любой реакции карбонатизации. Соответственно, упрощение состава модельного флюида будет приводить к завышению оценок X_{CO_2} .

Рассмотрим некоторые конкретные примеры сопоставления результатов экспериментальных исследований карбонатных равновесий с наблюдаемыми минеральными ассоциациями. Для наиболее высокотемпературной фации регионального метаморфизма — гранулитовой — обычно приводятся и максимальные значения концентраций углекислоты в метаморфическом флюиде. Однако сопоставление новых экспериментальных данных с температурами и давлениями, оцененными независимо от реакций с участием летучих компонентов, приводят к совершенно другому выводу. Парагенезисы известковых гранулитов района горы Нанга-Парбат (Гималаи) содержат гроссуляр и волластонитовые ассоциации. Оценки температур и давлений по [11] соответствуют $665\pm 50^\circ\text{C}$ и 7 кбар. Сопоставляя эти данные с

диаграммой на рис. 2, получим, что $X_{\text{CO}_2} < 0,05$, причем мы не учитываем влияние солевой составляющей флюида. Для алданской фации метаморфизма, используя те же исходные данные, получаем $X_{\text{CO}_2} = 0,02-0,05$ при $700 \pm 50^\circ \text{C}$ и 7 кбар. Наиболее глубинные образования сутамской фации Алданского щита сформировались при $750 \pm 50^\circ \text{C}$ и 10 кбар, волластонит не обнаружен, но гроссуляровые парагенезисы известны. Очевидно, что в области устойчивости $\text{Gros} + \text{Q}$ мольная доля углекислоты при 10 кбар варьировала в пределах первых мольных процентов. Таким образом, наблюдается удивительное совпадение результатов определений концентраций углекислоты по минеральным парагенезисам в пределах наиболее высокотемпературной гранулитовой фации с данными для низкотемпературных цеолитовых и пренит-пумпеллитовых ассоциаций, где также концентрация CO_2 не выходит за пределы первых процентов [6]. Оценка концентрационных соотношений в метаморфическом флюиде среднетемпературных фаций менее надежна. Основные сопоставления реализуются в рамках системы $\text{CaO}-\text{MgO}-\text{SiO}_2-\text{CO}_2-\text{H}_2\text{O}$, для которой имеется достаточное количество хорошо согласованных экспериментальных данных [25]. Однако почти все равновесия, изученные расчетно-топологическим способом, в среднетемпературной области имеют очень большие значения $(\partial X_{\text{CO}_2} / \partial T)_P$, поэтому погрешность в оценке $T_{\text{равн}}$ будет сильно сказываться и на вычисленных равновесных значениях X_{CO_2} . Большие возможности дает анализ диаграмм с парагенетическими соотношениями, ограниченными невариантными точками. Например, при 1 кбар прямой переход ассоциации $\text{Dol} + \text{Q}$ в $\text{Trem} + \text{Cal}$ реализуется лишь при $X_{\text{CO}_2} > 0,9$ [25], что использовано в [14] для вывода об углекислотном характере метаморфизма среднетемпературных фаций. Однако увеличение $P_{\text{фл}}$ сдвигает нижний предел этого перехода до $X_{\text{CO}_2} = 0,5$ при 2 кбар и до $X_{\text{CO}_2} = 0,2$ при 5 кбар. Кроме того, заметим, что нижний (по X_{CO_2}) предел реализации реакции:



определяется ее пересечением с кривыми реакций



Рассматривая изменение равновесных координат этих реакций при усложнении флюидной системы $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$ каким-либо электролитом вида MeCl_x , можно предсказать, что вследствие комбинированного воздействия двух эффектов — повышения активности CO_2 и уменьшения активности H_2O из-за электрострикции — минимальные равновесные концентрации CO_2 реакций (8) и (9) будут заметно ниже, чем в системе $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$. Действительно, вследствие разницы в стехиометрических коэффициентах перед CO_2 и H_2O уменьшение равновесных X_{CO_2} при

изменении a_{CO_2} для реакции (8) будет почти в 2 раза больше, чем для реакции (9), а поскольку наклоны этих реакций к оси X_{CO_2} не очень отличаются друг от друга, можно предполагать очень сильное смещение невариантной точки $Trem + Cal + Dol + Tal + Q$ в область достаточно низких X_{CO_2} .

Таким образом, приведенные результаты краткого анализа возможных значений концентраций углекислоты при региональном метаморфизме показывают, что образование реальных парагенезисов всех фаций может происходить при крайне невысоких содержаниях CO_2 . Известны парагенетические ассоциации, для которых равновесные концентрации ограничены 3—5 мол.%, и в то же время — ассоциации, образующиеся в широком интервале концентраций от первых процентов до почти чистой углекислоты. Однако пока нет ни одного достаточно достоверного примера парагенетической ассоциации, которая могла образоваться при концентрации углекислоты, ограниченной снизу хотя бы 30—50 мол.%. Следовательно, можно получить любую природную ассоциацию в модельном флюиде с концентрацией углекислоты около 5—15 мол.% или даже менее, но повышение этой величины приведет к неустойчивости многих реально наблюдаемых парагенезисов. Гипотеза о постоянной и невысокой мольной доле углекислоты в процессах регионального метаморфизма, предложенная в начале статьи, не противоречит результатам приведенного анализа. Попытки точных оценок равновесных концентраций компонентов флюидной фазы метаморфических процессов (H_2O , CO_2) в настоящее время наталкиваются на практически полное отсутствие информации о реальных концентрациях электролитов. В глубинных комплексах достоверно известны включения различных составов: чисто водно-солевые, углекислотно-водно-солевые и чисто или почти чисто углекислотные. Столь широкий набор составов включений заставляет предполагать либо чрезвычайно интенсивный процесс эволюции состава метаморфического флюида с фиксацией в парагенетических ассоциациях лишь одного этапа с малой X_{CO_2} , либо какой-то механизм эволюции состава флюида после его захвата. Оба эти процесса вполне реальны, более того, реакционные соотношения в минеральных ассоциациях даже наиболее глубинных гранулитовых комплексов позволяют предполагать уменьшение концентраций CO_2 в ходе метаморфизма. Движущие силы этого явления пока неясны, возможно, это отражение сопряженного развития процессов глубинного метаморфизма и магматизма.

С другой стороны, при анализе флюидного режима и концентрационных соотношений необходимо учитывать также возможность дифференциации надкритических флюидов при движении через тонкопористые фильтры, которые соответствуют реальным петрологическим моделям. Действительно, анализ флюидного режима с оценкой концентраций компонентов при-

родного флюида, фиксированных парагенетическими соотношениями, косвенно предполагает, что во время метаморфизма эти величины сохранялись приблизительно на постоянном уровне. Однако если метаморфизм происходит лишь при достаточном тепловом и флюидном потоках, последний независимо от источника должен характеризоваться и условиями фильтрации в подводящей среде. Качественные эксперименты, проводимые в нашей лаборатории, показывают, что дифференциация водно-углекислотных флюидов в надкритических условиях при движении через тонкопористые природные фильтры может служить важнейшим фактором эволюции природного метаморфического флюида.

ЛИТЕРАТУРА

1. Алтунин В. В., Копылов О. Д., Сычев Е. Н. Исследование объемных и барических эффектов смещения в плотных газовых растворах. Система гелий — двуокись углерода.— Тр. Моск. энерг. ин-та, 1975, вып. 234.
2. Базаев А. Р., Скрипка В. Г., Намиот А. Ю. Объемные свойства смесей водяного пара с метаном и азотом при повышенных температурах и давлениях. Депон. ВИНТИ, 1974, № 1631-74.
3. Булатов В. В. Экспериментальное изучение минеральных равновесий в высокотемпературной части системы $\text{CaO}-\text{MgO}-\text{SiO}_2-\text{CO}_2-\text{H}_2\text{O}$.— Геохимия, 1974, № 8.
4. Добрецов Н. Л. Значения парциального давления H_2O и CO_2 в метаморфических системах.— ДАН СССР, 1966, 166, № 6.
5. Долгов Ю. А. Включения в минералах метаморфических пород как показатель условий метаморфизма.— В кн.: Проблемы петрологии и генетической минералогии. М.: Наука, 1970, Т. II.
6. Иванов И. П., Гуревич Л. П. Цеолитовая фация регионального метаморфизма.— В кн.: Термодинамический режим метаморфизма. Л.: Наука, 1976.
7. Коржинский Д. С. Факторы минеральных равновесий и минералогические фации глубинности.— Тр. ИГН АН СССР. Петр. сер., 1940, вып. 12, № 5.
8. Лихойдов Г. Г., Иванов И. П., Шмулович К. И. Стабильность анальцима и активность H_2O в системе $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6-\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$.— Изв. АН СССР. Сер. геол., 1976, № 8.
9. Маракушев А. А. Термодинамика метаморфической гидратации минералов. М.: Наука, 1968.
10. Мельник Ю. П. О влиянии давления на метаморфические реакции с участием воды и углекислоты.— В кн.: Термодинамический режим метаморфизма. Л.: Наука, 1976.
11. Перчук Л. Л. Режим воды и углекислоты при метаморфизме и гранитизации.— В кн.: Термодинамический режим метаморфизма. Л.: Наука, 1976.
12. Седова И. С. Термодинамические условия формирования некоторых метаморфических образований по данным изучения включений минералообразующих сред.— В кн.: Термодинамический режим метаморфизма. Л.: Наука, 1976.
13. Фации метаморфизма. М.: Недра, 1970.
14. Хлестов В. В. Флюидный режим метаморфизма.— В кн.: Проблемы петрологии земной коры и верхней мантии. Новосибирск: Наука, 1976.
15. Циклис Д. С., Линищ Л. Р., Циммерман С. С. Измерение и расчет мольных объемов двуокиси углерода при высоких давлениях и температурах.— Ж. физ. хим., 1968, 43.
16. Шмонов В. М., Шмулович К. И. Мольные объемы и уравнение состояния CO_2 в интервале от 100 до 1000° С и от 2000 до 10 000 бар.— ДАН СССР, 1974, 217, № 4.

17. Шмулович К. И. Диаграмма минеральных равновесий в системе $\text{CaO—MgO—SiO}_2\text{—CO}_2$ и некоторые ее приложения к проблемам контактового метаморфизма.— В кн.: Фазовые равновесия и процессы минералообразования. М.: Наука, 1973.
18. Шмулович К. И. Диаграмма минеральных равновесий в системе $\text{CaO—Al}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2\text{—CO}_2$.— В кн.: Очерки физико-химической петрологии. М.: Наука, 1975. Вып. V.
19. Шмулович К. И. Экспериментальное изучение границ гроссуляровой и волластонитовой фаций.— Геохимия, 1977, № 12.
20. Шмулович К. И., Шмонов В. М. Коэффициенты летучести (фугитивности) CO_2 от 1,0132 до 10 000 бар и от 450 до 1300° К.— Геохимия, 1975, № 4.
21. Egger D. H. Peridotite-carbonate relations in the system $\text{CaO—MgO—SiO}_2\text{—CO}_2$.— Annu. Rept Dir. Geophys. Lab., 1975, 468—474.
22. Greenwood H. J. Wollastonite: stability in $\text{H}_2\text{O—CO}_2$ mixtures and occurrence in contact-metamorphic aureole near Salmo, British Columbia, Canada.— Amer. Miner., 1967, 52, 1669—1680.
23. Holloway J. R. Fugacity and activity coefficients of molecular species in fluids at high pressures and temperatures.— Annu. Rept Dir. Geophys. Lab., 1975—1976. Wash., D. C., 1976, 771—775.
24. Newton R. C., Sharp W. E. Stability of forsterite+ CO_2 and its bearing on the role of CO_2 in the mantle.— Earth and Planet. Sci. Lett., 1975, 26, 239—244.
25. Slaughter J., Kerrick D. M., Wall V. J. Experimental and thermodynamic study of equilibria in the system $\text{CaO—MgO—SiO}_2\text{—H}_2\text{O—CO}_2$.— Amer. J. Sci., 1975, 275, 143—162.
26. Touret J. Le facies granulite en Norvège méridionale et les inclusions fluides: paragenesis et quartzites.— Sci. Terre, 1972, 17, N 1/2.
27. Walter L. S. Data on the fugacity of CO_2 in mixtures of CO_2 and H_2O .— Amer. J. Sci., 1963, 261, N 2, 151—156.
28. Zeigenbein D., Johannes W. Wollastonitbildung aus Quarz und Calcit bei $P=2, 4, 6$ kb.— Fortschr. Miner., 1975, 52, 77—79.

Институт экспериментальной минералогии АН СССР,
Черноголовка



МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ДИФФУЗИОННОГО МЕТАСОМАТОЗА С ВЗАИМОДЕЙСТВИЕМ ЗОН

Ю. И. Демин, В. И. Дмитриев, В. А. Жариков

Теория метасоматической зональности, созданная в 50—60-х годах Д. С. Коржинским, относится к числу наиболее ярких примеров эффективного приложения метода теоретического (математического) физико-химического моделирования к познанию сложных природных процессов. Применительно к двум крайним типам метасоматоза, различающимся способом перемещения вещества, — инфильтрационному и диффузионному — Д. С. Коржинским были разработаны их теоретические модели, определены главные свойства метасоматической зональности.

Модель инфильтрационного метасоматоза получила в работах Д. С. Коржинского разностороннее развитие: рассмотрены

схемы простейших колонок, колонок, возникающих при химическом взаимодействии компонентов в растворе и сложенных реакционными минералами, показано влияние температурного градиента, фильтрационного эффекта и др. Заметим, что настоящей представляется задача количественных решений предложенных моделей, которые возможны на основе экспериментальных данных по диаграммам состояния систем с вполне подвижными компонентами и параметрам соответствующих экспериментальных метасоматических колонок.

В модели диффузионного метасоматоза Д. С. Коржинским исследованы только простейшие типы околотрецинного метасоматоза и биметасоматоза [3] с минералами постоянного состава без явлений взаимодействия. Вместе с тем принципиальный подход качественного исследования уравнений метасоматоза, предложенный Д. С. Коржинским, дает, как нам представляется, возможность дальнейших обобщений, позволяющих построить количественную теорию явлений.

Существо вопроса состоит в следующем. Уравнение диффузионного метасоматоза, как известно, имеет вид:

$$\frac{\partial}{\partial t} (M_i + PC_i) = \frac{\partial}{\partial x} \left(D_i \frac{\partial C_i}{\partial x} \right); \quad i = 1, 2, \dots, N, \quad (1)$$

где M_i — содержание i -го компонента в минералах на единицу объема породы; C_i — концентрация этого компонента в поровом растворе; $P(x)$ — пористость породы; D_i — коэффициент диффузии i -го компонента в данной пористой среде; t — время. Величина D_i зависит от x (пространственная координата), так как диффузионный поток зависит от пористости породы.

Для решения N уравнений (1), связывающих $2N$ неизвестных функций M_i и C_i , необходимо знать еще N уравнений связи, которые обычно записываются в виде:

$$M_i = F_i(C_1, C_2, \dots, C_N). \quad (2)$$

Кроме того, необходимо знать начальные значения C_i и M_i при $t=0$ и граничные значения C_i на конце колонки. Полученная задача является сложной нелинейной задачей из-за условий (2). Именно в этих уравнениях связи таится самая трудная часть задачи. Во-первых, выписать эти связи в общем случае в аналитическом виде не удастся. Во-вторых, эти связи обычно нелинейные, что приводит к необходимости решать сложные нелинейные уравнения, что удастся далеко не всегда.

Задача упрощается, если ограничиться диффузионными колонками, сложенными минералами постоянного состава. Тогда изменение M_i будет происходить только на границах зон [обозначим эту границу как $x=l_i(t)$], внутри метасоматических зон M_i — величина постоянная. Следовательно, внутри метасоматических зон за исключением тонкого слоя в окрестности границы

между зонами мы можем в уравнении (1) считать $\frac{\partial M_i}{\partial t} = 0$ и будем иметь уравнение диффузии для i -го компонента:

$$P \frac{\partial C_i}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D_i \frac{\partial C_i}{\partial x} \right), \quad (3)$$

определяющее диффузионный механизм переноса компонента в растворе от одной границы метасоматической зоны к другой. Решение уравнений (3) осложняется тем, что они должны быть получены между подвижными границами, уравнения движения которых в свою очередь должны быть определены.

Вблизи границы раздела двух зон, вследствие идущего процесса растворения (или осаждения), поддерживается постоянное во времени распределение концентрации C_i в растворе (если не изменяются условия растворения, температура T , давление P и т. д.). Это означает, что вблизи границы можно считать

$\frac{\partial}{\partial t} (PC_i) = 0$, и тогда уравнение (1) примет вид:

$$\frac{\partial M_i}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D_i(x) \frac{\partial C_i}{\partial x} \right). \quad (4)$$

Это уравнение фактически описывает в дифференциальной форме баланс вещества на движущейся границе между метасоматическими зонами и определяет движение этой границы. Наиболее просто характер движения определяется при $D_i(x) = \text{const}$.

Тогда, сделав замену переменных $w = \frac{x}{\sqrt{t}}$, можно преобразовать (см. [3]) уравнение (1) к виду:

$$\frac{w}{2} \cdot \frac{dM_i}{dw} = -D_i \frac{d^2C_i}{dw^2}$$

или

$$w = - \frac{2D_i \cdot \frac{d^2C_i}{dw^2}}{dM_i/dw}, \quad (5)$$

которое и определяет движение границы между метасоматическими зонами. Покажем это. Предположим, что i -ая граница, определяемая выносом на этой границе i -го компонента, движется по закону:

$$x = l_i(t) = \alpha_i \sqrt{t}; \quad \alpha_i = \text{const}. \quad (6)$$

Тогда на этой границе

$$\omega = \frac{x}{\sqrt{t}} = \frac{l_i(t)}{\sqrt{t}} = \alpha_i = \text{const.}$$

Так как уравнение (5) выполняется на границе, то, подставив (6) в (5), найдем:

$$\alpha_i = - \left. \frac{2D_i \frac{d^2 C_i}{d\omega^2}}{dM_i/d\omega} \right|_{\omega=\alpha_i} = \text{const.} \quad (7)$$

Следовательно, предположение (6) о законе движения границы правильно, а постоянная α_i определяется равенством (7).

Для N диффундирующих компонентов, принимая во внимание N уравнений связи (2) в системе N уравнений вида (5), одна независимая переменная ω , откуда Д. С. Коржинский выводит систему уравнений диффузионной метасоматической колонки:

$$\omega = - \frac{2D_a \cdot \frac{d^2 C_a}{d\omega^2}}{dM_a/d\omega} = - \frac{2D_b \cdot \frac{d^2 C_b}{d\omega^2}}{dM_b/d\omega} = \dots = - \frac{2D_n \cdot \frac{d^2 C_n}{d\omega^2}}{dM_n/d\omega}.$$

Анализ уравнения диффузионной метасоматической колонки позволил Д. С. Коржинскому сформулировать следующие главные свойства простого диффузионного метасоматоза.

1. Разрастание метасоматических зон во времени происходит без изменения их состава (каждая граница между зонами определяется выносом или привносом только одного компонента, хотя на этой границе могут происходить и другие процессы).

2. Скорость разрастания зон замедляется со временем, так как мощность зоны $L = l_i(t) - l_{i-1}(t) = (\alpha_i - \alpha_{i-1})\sqrt{t}$, т. е. пропорциональна корню квадратному из времени.

3. Зоны метасоматической колонки образуются за счет разности скоростей движения границ практически одновременно.

4. Границы между зонами должны быть резкими, если выполняются условия локального равновесия.

Изучение природных метасоматических колонок и экспериментальное моделирование диффузионного метасоматоза показало однозначное качественное соответствие выявленных свойств и наблюдаемых особенностей. Все это не только показывает эффективность намеченного подхода, но и побуждает к построению полной количественной математической модели диффузионного метасоматоза, на основании которой по ограниченному числу необходимых исходных данных можно было бы рассчитать все параметры диффузионной метасоматической колонки. Разработке одной из таких моделей, приводящей к численному решению уравнений диффузионной метасоматической зональности, посвящена предлагаемая статья.

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ДИФФУЗИОННОГО МЕТАСОМАТОЗА

Рассмотрим модель диффузионного метасоматоза для колонок с минералами постоянного состава, осуществляющуюся в условиях локального равновесия. Обозначим положение k -ой границы колонки, определяемой выносом k -го компонента, через $l_{k(t)} = \alpha_k \sqrt{t}$, $k=1, 2, \dots, N$, следующей границы — через $l_{k-1(t)} = \alpha_{k-1} \sqrt{t}$. Для колонок, сложенных минералами постоянно состава, между границами зон происходит только диффузионный перенос компонентов, т. е. для концентрации i -го компонента в зоне, заключенной между границами l_{k-1} и l_k , имеем:

$$P \frac{\partial C_i}{\partial t} = D_i^{(k)} \frac{\partial^2 C_i}{\partial x^2} \quad \text{при } l_{k-1} < x < l_k, \quad i=1, 2, \dots, N, \quad k=1, 2, \dots, N;$$

$$D_i(x) = D_i^{(k)} = \text{const} \quad \text{при } l_{k-1} < x < l_k.$$

Внутри метасоматической зоны уравнения связи (2) имеют вид:

$$M_i = M_i^{(k)} = \text{const}, \quad \text{если } l_{k-1} < x < l_k.$$

Необходимо теперь написать уравнение (1) и уравнение связи (2) на самой границе $x=l_k$ между метасоматическими зонами. Уравнение (1) на границе l_k вырождается в граничное условие, определяющее баланс вещества на границе. Для вывода этого граничного условия запишем уравнение (1) через приращения:

$$-\frac{C_i^{(k)} \Delta_k P + \Delta_k M_i}{\Delta t} = \frac{1}{\Delta x} \cdot \Delta_k \left(D_i \frac{\partial C_i}{\partial x} \right) \quad \text{при } x = l_k(t),$$

где $C_i^{(k)} = C_i(x=l_k, t)$; $\Delta_k P = P_{k+1} - P_k$, где $P_k = P(x)$ при $l_{k-1} < x < l_k$,

$$\Delta_k M_i = M_i^{(k+1)} - M_i^{(k)}; \quad \frac{\Delta x}{\Delta t} = \frac{\Delta l_k(t)}{\Delta t} = l'_k(t) = \frac{\alpha_k}{2\sqrt{t}},$$

а $\Delta_k \left(D_i \frac{\partial C_i}{\partial x} \right)$ — разрыв диффузионного потока i -го компонента на границе $x=l_k(t)$. В результате получим граничное условие:

$$\{C_i^{(k)} [P_{k+1} + P_k] + [M_i^{(k+1)} - M_i^{(k)}]\} l'_k(t) = -\Delta_k \left[D_i \frac{\partial C_i}{\partial x} \right] \quad (8)$$

при $x = l_k(t)$,

показывающее, что количество растворенного вещества за счет передвижения границы $l_k(t)$ равно разности диффузионных потоков на этой границе. Кроме условия (8), должно быть еще

условие на границе, которое получается из уравнений связи (2). Вначале заметим, что вся колонка разбита на N зон в соответствии с числом компонентов. При этом первая зона находится при $0 < x < l_1(t)$, k -ая зона — при $l_{k-1}(t) < x < l_k(t)$, а последняя N -ая зона — при $l_{N-1}(t) < x < l_N(t)$. При $x > l_N$ находится исходная горная порода, в которой метасоматоз еще не проявился. На границе $x = l_N(t)$ растворяется только N -ый компонент, вынос которого происходит первым. Уравнение связи в этом случае будет следующее:

$$C_N(x = l_N, t) = C_N^{(N)} = \text{const.}$$

Для других компонентов писать уравнения связи не надо, так как их содержание на границе $x = l_N$ не изменяется. На границе $x = l_{N-1}$ растворяется компонент $N-1$, т. е. уравнение связи:

$$C_{N-1}(x = l_{N-1}, t) = C_{N-1}^{(N-1)} = \text{const.}$$

Однако на этой границе может одновременно происходить растворение (или осаждение) N -го компонента, который растворялся на предыдущей границе. Такое дополнительное растворение (или осаждение) возможно, так как на границе $x = l_{N-1}$ изменились условия в связи с растворением $(N-1)$ -го компонента. Следовательно, при $x = l_{N-1}$ необходимо учесть дополнительное условие:

$$C_N(x = l_{N-1}, t) = C_N^{(N-1)} = \text{const.}$$

В общем случае граничное условие при $x = l_k(t)$:

$$\begin{cases} C_N(x = l_k(t), t) = C_N^{(k)} = \text{const} \\ C_{N-1}(x = l_k(t), t) = C_{N-1}^{(k)} = \text{const} \\ \dots \dots \dots \\ C_k(x = l_k(t), t) = C_k^{(k)} = \text{const.} \end{cases} \quad (9)$$

Полная математическая постановка задачи диффузионного метасоматоза может быть сформулирована следующим образом: найти распределения концентраций N компонентов — $C_i(x, t)$, $i=1, 2, \dots, N$ и уравнения движения границ метасоматических зон $x = l_k(t)$, $k=1, 2, \dots, N$.

Распределение концентрации i -го компонента подчиняется уравнению:

$$P \frac{\partial C_i}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D_i \frac{\partial C_i}{\partial x} \right) \quad \text{при } 0 < x < l_i(t). \quad (10)$$

При $x=0$ (начало колонки) выполняется условие:

$$C_i(x=0, t) = 0. \quad (11)$$

За пределами i -ой границы имеем постоянную концентрацию:

$$C_i(x, t) = C_i^{(i)} = \text{const} \quad \text{при } x \geq l_i. \quad (12)$$

На границах метасоматических зон должны выполняться условия:

$$C_i(x = l_k, t) = C_i^{(k)}, \quad k = 1, 2, \dots, i; \quad (13)$$

$$-\Delta_k \left[D_i \frac{\partial C_i}{\partial x} \right] = I'_k(t) [\Delta_k M_i + C_i^{(k)} \Delta_k P], \quad k = 1, 2, \dots, i, \quad (14)$$

где $\Delta_k M_i = M_i^{(k+1)} - M_i^{(k)}$, $\Delta_k P = P_{k+1} - P_k$.

Требуется найти установившийся режим движения границ метасоматических зон.

Для решения поставленной задачи необходимо знать постоянные $M_i^{(k)}$ и $C_i^{(k)}$, а также распределение вдоль колонки пористости $P(x)$ и коэффициента диффузии $D_i(x)$. Заметим, что $D_i(x)$ есть коэффициент диффузии в пористой среде, поэтому он зависит от пористости. Удобно представить D_i в виде:

$$D_i(x) = D_i^0 \cdot \varphi(P), \quad (15)$$

где D_i^0 — коэффициент диффузии в однородном растворе. При не очень малых значениях пористости (точнее, при радиусе порного больше длины свободного пробега иона) можно считать, что внутри пор диффузия происходит так же, как и в свободном пространстве. Поэтому коэффициент диффузии в пористой среде изменяется только в зависимости от изменения поперечного размера пор (температура по колонке постоянна), т. е.:

$$D_i(x) \simeq D_i^0 \cdot P(x); \quad \varphi(P) \simeq P. \quad (16)$$

Для однородной породы внутри метасоматической зоны пористость и коэффициент диффузии будут постоянны:

$$P(x) = P_k \quad \text{при } l_{k-1} < x < l_k; \quad (17)$$

$$D_i(x) = D_i^{(k)} = D_i^0 \cdot \varphi(P_k) \quad \text{при } l_{k-1} < x < l_k.$$

РАСЧЕТ ПРОСТОЙ ДИФфуЗИОННОЙ МЕТАСОМАТИЧЕСКОЙ КОЛОНКИ

Чтобы провести полный расчет модели простого диффузионного метасоматоза (в рамках сформулированной выше задачи), необходимо решить уравнение (10) с условиями (11)–(14). Задача решается в два этапа. Вначале решим уравнения (10)

с условиями (11)–(13), а затем найдем скорости движения границ из условия (14). Рассмотрим k -ую метасоматическую зону $l_{k-1}(t) < x < l_k(t)$. В этой зоне $P(x) = P_k = \text{const}$, $D_i(x) = D_i^0 \cdot \varphi(P_k) = \text{const}$ в соответствии с условием (17). Поэтому для этой зоны уравнения диффузии имеют вид:

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = D_i^0 \varphi(P_k) \cdot \frac{\partial^2 C_i}{\partial x^2} \quad \text{при } l_{k-1}(t) < x < l_k(t), \quad (18)$$

где $\varphi(P_k) = \frac{\varphi(P_k)}{P_k}$, а на границах зоны выполняются условия:

$$C_i(x = l_{k-1}, t) = C_i^{(k-1)}; \quad C_i(x = l_k, t) = C_i^{(k)}. \quad (19)$$

Общее решение уравнения (18), как известно, имеет вид:

$$C_i(x, t) = A_i^{(k)} + B_i^{(k)} \int e^{-\frac{w^2}{4D_i^0 \varphi(P_k)}} dw; \quad w = \frac{x}{\sqrt{t}}.$$

Постоянные $A_i^{(k)}$ и $B_i^{(k)}$ легко определяются из граничных условий (19). Поскольку на границах зоны при $x = l_k(t)$ концентрация не изменяется во времени, то на границе должно выполняться условие $w = \text{const}$. Откуда получаем окончательно при $l_{k-1}(t) < x < l_k(t)$; $\{l_k(t) = \alpha_k \sqrt{t}; \alpha_k = \text{const}; l_0 = 0; \alpha_0 = 0\}$

$$C_i(x, t) = C_i^{(k-1)} + \frac{C_i^{(k)} - C_i^{(k-1)}}{\mu_{k_i}} \int_{\alpha_{k-1}}^{x/\sqrt{t}} e^{-\frac{w^2}{4D_i^0 \varphi(P_k)}} dw, \quad (20)$$

где

$$\mu_{k_i} = \int_{\alpha_{k-1}}^{\alpha_k} e^{-\frac{w^2}{4D_i^0 \varphi(P_k)}} dw; \quad k = 1, 2, \dots, i; \quad i = 1, 2, \dots, N, \quad (21)$$

а при $x \geq l_i(t)$ $C_i(x, t) = C_i^{(i)} = \text{const}$.

Таким образом, первый этап выполнен, установлено распределение концентраций. Теперь, используя условие баланса вещества на границах метасоматических зон (14), определим движение границ. Подставив (20) в (14), мы получим для i -го компонента:

при $x = l_i(t) = \alpha_i \sqrt{t}$

$$\frac{\alpha_i}{2D_i^0} (\Delta_i M_i + C_i^{(i)} \Delta_i P) = \varphi(P_i) \frac{C_i^{(i)} - C_i^{(i-1)}}{\mu_{i_i}} \cdot e^{-\frac{\alpha_i^2}{4D_i^0 \varphi(P_i)}}; \quad (22)$$

при $x = l_k(t) = \alpha_k \sqrt{t}$, $k = i-1, i-2, \dots, 1$

$$\begin{aligned} \frac{\alpha_k}{2D_i^0} (\Delta_k M_i + C_i^{(k)} \Delta_k P) = \varphi(P_k) \frac{C_i^{(k)} - C_i^{(k-1)}}{\mu_{k_i}} \cdot e^{-\frac{\alpha_k^2}{4D_i^0 \varphi(P_k)}} - \\ - \varphi(P_{k+1}) \frac{C_i^{(k+1)} - C_i^{(k)}}{\mu_{(k+1)_i}} \cdot e^{-\frac{\alpha_k^2}{4D_i^0 \varphi(P_{k-1})}}, \end{aligned} \quad (23)$$

где $C_i^0 = C_i(x = l_0) = 0$, $i = 1, 2, \dots, N$.

Таким образом, для i -го компонента имеем i уравнений, а всего для N компонент — $\frac{N(N+1)}{2}$ уравнений. Из этих уравнений мы

можем найти N значений k ($k = 1, 2, \dots, N$) и $\frac{N(N-1)}{2}$ значений $C_i^{(k)}$ для $i = 1, 2, \dots, N$ и $k = 1, 2, \dots, (i-1)$, т. е. всего $\frac{N(N+1)}{2}$ неизвестных. Для этого необходимо знать $M_i^{(k)}$ — содержа-

ние i -го компонента в k -ой метасоматической зоне, $C_i^{(i)} = C_i^H$ — концентрацию i -го компонента в исходном поровом растворе до начала движения границ, коэффициенты диффузии i -го компонента в однородном растворе D_i^0 , функции $\varphi(P)$, определяющие изменения коэффициентов диффузии в зависимости от пористости, а также значения пористости в k -ой зоне P_k .

Из уравнения (22), учитывая, что $C_i^{(i)} = C_i^H$, получаем:

$$C_i^{(i-1)} = C_i^H - \frac{\frac{\alpha_i^2}{4D_i^0 \varphi(P_i^0)}}{2D_i^0 P_i \varphi(P_i)} (\Delta_i M_i + C_i^H \Delta_i P). \quad (24)$$

Зная $C_i^{(i)} = C_i^H$ и $C_i^{(i-1)}$, определяемую выражением (24), можно, согласно (23), найти $C_i^{(i-2)}$, затем $C_i^{(i-3)}$ и т. д. до C_i^0 . Для удобства расчета запишем рекуррентную формулу (23) в виде:

$$C_i^{(k-1)} = C_i^{(k)} - \frac{\alpha_k^2 e^{4D_i^0 \Phi(P_k)}}{2D_i^0 P_k \Phi(P_k)} (\Delta_k M_i + C_i^{(k)} \Delta_k P) - (C_i^{(k+1)} - C_i^{(k)}) \frac{P_{k+1} \Phi(P_{k+1}) \mu_{ki}}{P_k \Phi(P_k) \mu_{(k+1)i}}. \quad (25)$$

Заметим, что, исключая последовательно все $C_i^{(k)}$, $k = i-1, i-2, \dots, 1$, мы получаем каждый раз линейную комбинацию для C_i^H , коэффициенты которой зависят от α_i, α_{i-1} и т. д. Поэтому для C_i^0 мы имеем:

$$C_i^0 = C_i^H \cdot F_i^{(1)}(\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_i) + F_i^{(2)}(\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_i);$$

так как $C_i^0 = C_i(x=0, t) = 0$ (условие (11)), то получаем N уравнений:

$$C_i^H = F_i(\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_i), \quad i = 1, 2, \dots, N, \quad (26)$$

где $F_i = -\frac{F_i^{(2)}}{F_i^{(1)}}$. Уравнения (26) дают нам возможность найти N неизвестных $\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_N$; определяющих скорость передвижения границ метасоматических зон, а следовательно, и процесс разрастания самих зон, если нам известны C_i^H . Если же нам известны $\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_N$ из эксперимента, то можно, согласно (26), рассчитать C_i^H ($i = 1, 2, \dots, N$). Следует заметить, что вид уравнения (26) таков, что нет необходимости решать систему уравнений для N значений α_i , решения находятся последовательно. При $i = 1$ имеем $C_1^H = F_1(\alpha_1)$, откуда находим α_1 . Зная α_1 , берем уравнения для $i = 2$ — $C_2^H = F_2(\alpha_1, \alpha_2)$ и находим α_2 . Продолжая этот процесс, находим все α_i .

При определении α_i единственным неудобством является поиск корня нелинейного уравнения, что приходится делать численно. Однако при достаточно простом ограничении:

$$\alpha_k^2 \leq D_i^0 \Phi(P_k), \quad (27)$$

которое обычно выполняется, мы можем разложить все функции от α_i в (24) — (25) в ряд по малому параметру $\varepsilon = \frac{\alpha_k^2}{4D_i^0 \Phi(P_k)}$ и,

пренебрегая ε^2 , получить квадратные уравнения для α_k . Пренебрегая ε^2 , имеем:

$$\mu_{k_i} \simeq \alpha_k - \alpha_{k-1}, \quad \alpha_k \mu_{k_i} e^{\frac{\alpha_k}{2D_i^0 \Phi(P_k)}} \simeq \alpha_k (\alpha_k - \alpha_{k-1}).$$

Подставив эти приближенные выражения в (24) — (25), получим упрощенные формулы пересчета:

$$C_i^{(i-1)} = C_i^H - \alpha_i (\alpha_i - \alpha_{i-1}) \cdot \frac{\Delta_i M_i + C_i^H \Delta_i P}{2D_i^0 P_i \Phi(P_i)}; \quad (28)$$

$$C_i^{(k-1)} = C_i^{(k)} - \alpha_k (\alpha_k - \alpha_{k-1}) \frac{\Delta_k M_i + C_i^{(k)} \Delta_k P}{2D_i^0 P_k \Phi(P_k)} - [C_i^{(k+1)} - C_i^{(k)}] \cdot \frac{F_{k+1} \Phi(P_{k+1}) (\alpha_k - \alpha_{k-1})}{P_k \Phi(P_k) (\alpha_{k+1} - \alpha_k)}. \quad (29)$$

Полученные выражения позволяют легко найти простые формулы для определения α_i . Выведем их для первых трех границ $\{\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3\}$. Выпишем выражение (28) для $i=1$, тогда:

$$C_1^0 = C_1^H - \alpha_1 (\alpha_1 - \alpha_0) \frac{\Delta_1 M_1 + C_1^H \Delta_1 P}{2D_1^0 P_1 \Phi(P_1)}.$$

Учитывая, что $C_1^0 = 0$ и $\alpha_0 = 0$, получим выражения

$$\alpha_1 = \sqrt{\frac{2D_1^0 P_1 \Phi(P_1) C_1^H}{\Delta_1 M_1 + C_1^H \Delta_1 P}}; \quad (30)$$

$$C_1^H = \frac{\alpha_1^2 \Delta_1 M_1}{2D_1^0 P_1 \Phi(P_1) - \alpha_1^2 \Delta_1 P}; \quad (31)$$

первое из которых определяет α_1 , если известно C_1^H , а второе C_1^H , если известно α_1 .

Определим теперь α_2 . Для этого запишем выражения (28) — (29) для $i=2$ и $k=1$, тогда:

$$C_2^{(1)} = C_2^H - \alpha_2 (\alpha_2 - \alpha_1) \frac{\Delta_2 M_2 + C_2^H \Delta_2 P}{2D_2^0 P_2 \Phi(P_2)};$$

$$C_2^0 = C_2^{(1)} - \alpha_1 (\alpha_1 - \alpha_0) \frac{\Delta_1 M_1 + C_2^{(1)} \Delta_1 P}{2D_2^0 P_1 \Phi(P_1)} - (C_2^H - C_2^{(1)}) \frac{P_2 \Phi(P_2) (\alpha_1 - \alpha_0)}{P_1 \Phi(P_1) (\alpha_2 - \alpha_1)}.$$

Учитывая, что $C_2^0 = 0$ и $\alpha_0 = 0$, и исключая из этих двух уравнений $C_2^{(1)}$ и пренебрегая величинами $\alpha_1^2 \cdot \alpha_2^2$, получим:

$$\alpha_2^2 \cdot \frac{\Delta_2 M_2 + C_2^H \Delta_2 P}{2D_2^0 P_2 \varphi(P_2)} + \alpha_2 \frac{\Delta_2 M_2 + C_2^H \Delta_2 P}{2D_2^0 P_2 \varphi(P_2)} \times \\ \times \frac{\alpha_1 \Delta_1 (P \cdot \varphi(P))}{P_1 \varphi(P_2)} - C_2^H + \frac{\alpha_1^2 (\Delta_1 M_2 + C_2^H \Delta_1 P)}{2D_2^0 P_1 \varphi(P_1)} = 0.$$

Откуда, решая квадратное уравнение, находим:

$$\alpha_2 = - \frac{\alpha_1 \Delta_1 [P \varphi(P)]}{2P_1 \varphi(P_1)} + \\ + \sqrt{\left[\frac{\alpha_1 \Delta_1 (P \varphi(P))^2}{2P_1 \varphi(P_1)} \right] + \frac{P_2 \varphi(P_2) [2D_2^0 C_2^H P_1 \varphi(P_1) - \alpha_1^2 (\Delta_1 M_2 + C_2^H \Delta_1 P)]}{P_1 \varphi(P_1) (\Delta_2 M_2 + C_2^H \Delta_2 P)}}, \quad (32)$$

а также

$$C_2^H = \frac{\alpha_1^2 P_2 \varphi(P_2) \Delta_1 M_2 + \alpha_2 [\alpha_2 P_1 \varphi(P_1) + \alpha_1 \Delta_1 P \varphi(P)] \Delta_2 M_2}{2D_2^0 P_1 \varphi(P_1) P_2 \varphi(P_2) - \alpha_1^2 P_2 \varphi(P_2) \Delta_1 P - \alpha_2 [\alpha_2 P_1 \varphi(P_1) + \alpha_1 \Delta_1 P \varphi(P)] \Delta_2 P}. \quad (33)$$

Аналогично, получим формулы для расчета α_3 и C_3^H . Для этого выпишем выражения (28) — (29) для $i=3$ и $k=1, 2$, тогда:

$$C_3^{(2)} = C_3^H - \alpha_3 (\alpha_3 - \alpha_2) \cdot \frac{\Delta_3 M_3 + C_3^H \Delta_3 P}{2D_3^0 P_3 \varphi(P_3)};$$

$$C_3^{(1)} = C_3^{(2)} - \alpha_2 (\alpha_2 - \alpha_1) \frac{\Delta_2 M_3 + C_3^{(2)} \Delta_2 P}{2D_3^0 P_2 \varphi(P_2)} - (C_3^H - C_3^{(2)}) \times \\ \times \frac{P_3 \varphi(P_3) (\alpha_2 - \alpha_1)}{P_2 \varphi(P_2) (\alpha_3 - \alpha_2)};$$

$$C_3^0 = C_3^{(1)} - \alpha_1 (\alpha_1 - \alpha_0) \frac{\Delta_1 M_3 + C_3^{(1)} \Delta_1 P}{2D_3^0 P_1 \varphi(P_1)} - (C_3^{(2)} - C_3^{(1)}) \times \\ \times \frac{P_2 \varphi(P_2) (\alpha_1 - \alpha_0)}{P_1 \varphi(P_1) (\alpha_2 - \alpha_1)}.$$

Учитывая, что $C_3^0 = 0$, $\alpha_0 = 0$, и исключая из этих трех уравнений $C_3^{(1)}$ и $C_3^{(2)}$, при этом пренебрегая величинами порядка α_i^4 , получим квадратное уравнение для α_3 , если известно C_3^H , и линейное уравнение для C_3^H , если определено α_3 :

$$\alpha_3 \cdot \frac{\Delta_3 M_3 + C_3^H \Delta_3 P}{2D_3^0 P_3 \varphi(P_3)} - \alpha_3 \left\{ \alpha_2 \frac{\Delta_3 M_3 + C_3^H \Delta_3 P}{2D_3^0 P_3 \varphi(P_3)} - (\alpha_2 - \alpha_1) \frac{\Delta_2 M_3 + C_3^H \Delta_3 P}{2D_3^0 P_2 \varphi(P_2)} - \alpha_1 \frac{\Delta_2 M_3 + C_3^H \Delta_2 P}{2D_3^0 P_1 \varphi(P_1)} \right\} - \left\{ C_3^H - \alpha_2 (\alpha_2 - \alpha_1) \frac{\Delta_2 M_3 + C_3^H \Delta_2 P}{2D_3^0 P_2 \varphi(P_2)} + \alpha_1 \alpha_2 \cdot \frac{\Delta_2 M_3 + C_3^H \Delta_2 P}{2D_3^0 P_1 \varphi(P_1)} - \alpha_1^2 \frac{\Delta_1 M_3 + C_3^H \Delta_1 P}{2D_3^0 P_1 \varphi(P_1)} \right\} = 0. \quad (34)$$

Выписывать в общем виде решение уравнения (34) нецелесообразно из-за сложности формул. Удобнее для конкретной колонки вычислить коэффициенты уравнения (34), а затем найти α_3 из квадратного уравнения. Аналогичным образом можно получить уравнения для α_4 , α_5 и т. д.

Из полученных формул для вычисления α_i , определяющих движение границ метасоматических зон $l_i(t) = \alpha_i \sqrt{t}$, видно, что если α_1 зависит только от условий в первой зоне, то уже α_2 зависит не только от условий во второй зоне, но и от α_1 , в соответствии с (32). Если $\Delta_1[P\varphi(P)] = 0$ и $\Delta_1 M_2 = 0$, т. е. на границе между первой и второй зонами нет скачка пористости и не изменяется содержание второго компонента в твердой фазе, то из (32) получаем:

$$\alpha_2 = \sqrt{\frac{2D_2^0 P_2 \varphi(P_2) C_2^H}{\Delta_2 M_2 + C_2^H \Delta_2 P}}.$$

Следовательно, в этом случае нет зависимости α_2 от α_1 , и полученная формула совпадает с выражением (30) для α_1 . Таким образом, можно утверждать, что в обычном случае, когда на границах зон происходит изменение пористости (и содержаний других компонентов, кроме одного), скорости движения границ зон оказываются взаимосвязанными. Это существенный вывод полученной модели, и приведенные выше уравнения позволяют провести строгий расчет взаимной зависимости скорости движения границ зон.

Ограничение рассмотренной модели состоит в допущении, что на N -ой границе растворяется (осаждается) N -ый компонент, на $(N-1)$ -ой границе — $(N-1)$ -ый и N -ый компоненты и т. д. Между тем в общем случае на каждой границе может изменяться содержание всех компонентов. Для расчета таких метасоматических колонок следует обосновать более общую модель.

ОБОБЩЕННАЯ МОДЕЛЬ ДИФфуЗИОННОГО МЕТАСОМАТОЗА

Отличие обобщенной модели от рассмотренной выше, которая определялась задачей (10)—(14), связано с изменениями в условиях (13)—(14). Сформулируем эту обобщенную задачу. Тре-

буется найти распределение концентраций N компонентов $C_i(x, t)$, $i=1, 2, \dots, N$ и уравнения движения границ метасоматических зон $x=l_k(t)$, $k=1, 2, \dots, N$. Распределение концентраций $C_l(x, t)$, $l=1, 2, \dots, N$ подчиняется уравнению (10):

$$P(x) \frac{\partial C_l}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D_l(x) \frac{\partial C_l}{\partial x} \right) \quad \text{при } 0 < x < l_N(t). \quad (10a)$$

При $x=0$ (начало колонки) выполняется условие:

$$C_l(x=0, t) = 0. \quad (11a)$$

За пределами последней границы концентрация постоянная:

$$C_l(x, t) = C_l^N = \text{const} \quad \text{при } x \geq l_N. \quad (12a)$$

На границах метасоматических зон выполняются условия: при $x=l_k$, $k=1, 2, \dots, N$

$$C_l(x=l_k, t) = C_l^{(k)}; \quad (13a)$$

$$-\Delta_k \left[D_l \frac{\partial C_l}{\partial x} \right] = l'_k(t) [\Delta_k M_l + C_l^{(k)} \Delta_k P]. \quad (14a)$$

Отличие задачи (10a)—(14a) от (10)—(14) заключается в том, что теперь условия (13a)—(14a) на любой границе выполняются для всех концентраций. Поскольку уравнения и условия одинаковы, то решение для обобщенной модели можно представить в виде:

$$C_l(x, t) = C_l^{(k-1)} + \frac{C_l^{(k)} - C_l^{(k-1)}}{\mu_{k-1}} \int_{\alpha_{k-1}}^{x\sqrt{t}} e^{-\frac{w^2}{4D_l^0 \Phi(P_k)}} dw \quad (20a)$$

при $l_{k-1}(t) < x < l_k(t)$; $\{l_k(t) = \alpha_k \sqrt{t}$; $\alpha_0 = 0\}$; $k=1, 2, \dots, N$, при $x > l_N(t)$ $C_l(x, t) = C_l^{(N)} = \text{const}$.

Величина μ_{k-1} определяется выражением (21). Подставляя эти выражения в условие (14a), получаем систему N^2 уравнений:

$$\frac{\alpha_k}{2D_l^0} (\Delta_k M_l + C_l^{(k)} \Delta_k P) = (C_l^{(k)} - C_l^{(k-1)}) \frac{\Phi(P_k) e^{-\frac{\alpha_k^2}{4D_l^0 \Phi(P_k)}}}{\mu_{k-1}} -$$

$$- (C_l^{(k+1)} - C_l^{(k)}) \frac{\Phi(P_{k+1}) e^{-\frac{\alpha_k^0}{4D_l^0 \Phi(P_k)}}}{\mu_{(k+1)l}},$$

где $i=1, 2, \dots, N$; $k=1, 2, \dots, N$. Если, как и раньше, считать

$\varepsilon = \frac{\alpha_k^2}{4D_i^0 \varphi(P)}$ малым параметром и пренебречь величинами порядка ε^2 , получим упрощенную систему уравнений:

$$\varphi(P_k) \frac{C_i^{(k)} - C_i^{(k-1)}}{\alpha_k - \alpha_{k-1}} - \varphi(P_{k+1}) \frac{C_i^{(k+1)} - C_i^{(k)}}{\alpha_{k+1} - \alpha_k} = \alpha_k \frac{\Delta_k M_i}{2D_i^0}, \quad (35)$$

где $i=1, 2, \dots, N$; $k=1, 2, \dots, N$.

Нам обычно известны $\Delta_k M_i$, D_i^0 , $\varphi(P_k)$ и C_i^N . Тогда система (35) определяет $N(N-1)$ неизвестных $C_i^{(k)}$ ($i=1, 2, \dots, N$; $k=1, 2, \dots, N-1$) и N неизвестных α_k ($k=1, 2, \dots, N$), которые определяют движение границ метасоматических зон. Для получения названных N^2 неизвестных мы имеем систему N^2 уравнений (35). К сожалению, эта система нелинейна по α_k . Однако она может быть решена следующим искусственным приемом.

Введем вместо α_k новые неизвестные:

$$\beta_k = \alpha_k \sum_{m=1}^k \frac{\alpha_m - \alpha_{m-1}}{\varphi(P_m)}; \quad \alpha_0 = 0. \quad (36)$$

Если мы найдем β_k , то легко определим и α_k , так как из (36) имеем:

$$\beta_{k+1} = \alpha_{k+1} \cdot \frac{\alpha_{k+1} - \alpha_k}{\varphi(P_{k+1})} + \frac{\alpha_{k+1}}{\alpha_k} \beta_k.$$

Отсюда получаем рекуррентную формулу вычисления α_k :

$$\alpha_{k+1} = \frac{\alpha_k^2 - \beta_k \varphi(P_{k+1}) + \sqrt{[\alpha_k^2 - \beta_k \varphi(P_{k+1})]^2 + 4\alpha_k^2 \beta_{k+1} \varphi(P_{k+1})}}{2\alpha_k}, \quad (37)$$

где $k=1, 2, \dots, N-1$; $\alpha_1 = \sqrt{\beta_1 \varphi(P_1)}$.

Для β_k легко получить линейную систему. Для этого умножим систему (35) на $\frac{\beta_k}{\alpha_k}$ и просуммируем по k от 1 до N . Тогда:

$$\frac{1}{2D_i^0} \sum_{k=1}^N \beta_k \Delta_k M_i = \sum_{k=1}^N \left\{ \varphi(P_k) \frac{C_i^{(k)} - C_i^{(k-1)}}{\alpha_k - \alpha_{k-1}} - \varphi(P_{k+1}) \times \right. \\ \left. \times \frac{C_i^{(k+1)} - C_i^{(k)}}{\alpha_{k+1} - \alpha_k} \right\} \sum_{m=1}^K \frac{\alpha_m - \alpha_{m-1}}{\varphi(P_m)}.$$

Используя правило перестановки суммирования:

$$\sum_{k=1}^N U_k \sum_{m=1}^K V_m = \sum_{m=1}^N V_m \sum_{k=m}^N U_k,$$

имеем:

$$\begin{aligned} \frac{1}{2D_i^0} \sum_{k=1}^N \beta_k \Delta_k M_i &= \sum_{m=1}^N \frac{\alpha_m - \alpha_{m-1}}{\varphi(P_m)} \sum_{k=m}^N \times \\ &\times \left(\varphi(P_k) \frac{C_i^{(k)} - C_i^{(k-1)}}{\alpha_k - \alpha_{k-1}} - \varphi(P_{k+1}) \frac{C_i^{(k+1)} - C_i^{(k)}}{\alpha_{k+1} - \alpha_k} \right) = \\ &= \sum_{m=1}^N \frac{\alpha_m - \alpha_{m-1}}{\varphi(P_m)} \cdot \varphi(P_m) \frac{C_i^{(m)} - C_i^{(m-1)}}{\alpha_m - \alpha_{m-1}} = \\ &= \sum_{m=1}^N (C_i^{(m)} - C_i^{(m-1)}) = C_i^N - C_i^0. \end{aligned}$$

Так как $C_i^0 = 0$, то получаем линейную систему для определения β_k :

$$\sum_{k=1}^N \beta_k \Delta_k M_i = 2D_i^0 C_i^H; \quad i = 1, 2, \dots, N, \quad (38)$$

где $C_i^H = C_i^N$ — насыщенный поровый раствор в последней зоне. Определив из (38) β_k , затем, согласно (37), находим α_k . Зная все α_k , легко из (35) найдем $C_i^{(k)}$. Для этого заметим, что при $k = N$ из (35) находится:

$$C_i^{(N-1)} = C_i^{(N)} - \alpha_N (\alpha_N - \alpha_{N-1}) \frac{\Delta_N M_i}{2D_i^0 \varphi(P_N)}, \quad (39)$$

а зная $C_i^{(N)}$ и $C_i^{(N-1)}$, мы можем найти все $C_i^{(k)}$ по рекуррентной формуле, получаемой из (35):

$$\begin{aligned} C_i^{(k-1)} &= C_i^k - \frac{\varphi(P_{k+1}) (\alpha_k - \alpha_{k-1})}{\varphi(P_k) (\alpha_{k+1} - \alpha_k)} (C_i^{(k+1)} - C_i^{(k)}) - \alpha_k (\alpha_k - \alpha_{k-1}) \times \\ &\times \frac{\Delta_k M_i}{2D_i^0 \varphi(P_k)}. \end{aligned} \quad (40)$$

Таким образом, все искомые величины определены.

ПРИМЕР ЧИСЛЕННОГО АНАЛИЗА ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ ДИФФУЗИОННОЙ МЕТАСОМАТИЧЕСКОЙ КОЛОНКИ

Проиллюстрируем возможности развитой математической модели численным расчетом экспериментально полученной диффузионной метасоматической колонки кислотного выщелачивания мик-

0,3 M раствор HCl

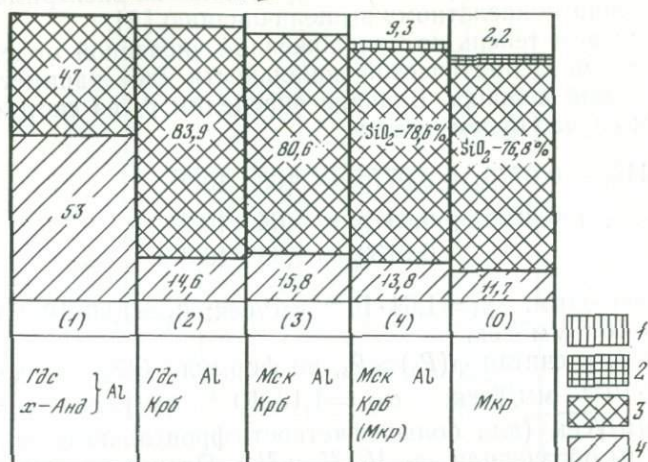


Рис. 1. Строение диффузионной метасоматической колонки кислотного выщелачивания микроклина [6]

Содержание окислов (в мол. %): 1 — K₂O, 2 — Na₂O, 3 — SiO₂, 4 — Al₂O₃

роклина [6]. Строение колонки¹ и химический состав всех зон (в мол. %) представлен на рис. 1. Зона 0 — исходная порода, которая не сохранилась в эксперименте продолжительностью 168 час (в опытах меньшей продолжительности исходная порода присутствует).

Определим некоторые дополнительные характеристики, необходимые для полного расчета приведенной диффузионной метасоматической колонки. Считая, что содержание Al₂O₃ практически не изменяется при метасоматическом преобразовании данного типа, оценим пористость в каждой зоне колонки, исходя из пористости исходной навески раздробленного микроклина, равной 50%: $P_0 = 0,5$. Соответствующие значения пористости по зонам, как и другие расчетные данные, приведены в таблице. Исходя из содержания каждого из компонентов в каждой из зон рассчитываются изменения их содержаний на фронтальных границах зон: $\Delta_3 M_{SiO_2}$ — изменение содержания SiO₂ на границе зон 4 и 3; $\Delta_2 M_{K_2O}$ — изменение содержания K₂O на границе зон 3 и 2 и т. д. Наконец, изменение содержания компонентов ΔM_i в зоне 4 по сравнению с исходной породой позволяет рассчитать концентрации насыщения компонентов (C_i^H) в растворе, равновес-

¹ Приняты следующие условные сокращения минералов: x-Анд — x-андалузит; Kрб — кристобалит; Mск — мусковит; Mкр — микроклин; Gдс — гидральсит.

ном с зоной 4. Коэффициенты диффузии компонентов, необходимые для дальнейших расчетов, определены из экспериментов по диффузионному кислотному выщелачиванию [2].

Рассчитаем теперь по предложенной численной модели диффузионной метасоматической зональности все параметры рассматриваемой колонки. Вначале определим β_k из системы (38). В нашем случае будем иметь:

$$\begin{cases} 0,641\beta_1 - 0,077\beta_2 + 0,077\beta_3 = 8,08 \cdot 10^{-5} \\ 0,021\beta_1 + 0,026\beta_2 + 0,047\beta_3 = 5,64 \cdot 10^{-5} \\ 0,013\beta_3 = 1,39 \cdot 10^{-5} \end{cases}$$

Откуда находим: $\beta_1 = 1,64 \cdot 10^{-5}$ мм²/сек; $\beta_2 = 1,89 \cdot 10^{-4}$ мм²/сек; $\beta_3 = 1,09 \cdot 10^{-3}$ мм²/сек.

Зная β_k и считая $\varphi(P_k) \simeq P_k$, по формуле (37) определим α_k ; $\alpha_{1/2} = 3,9 \cdot 10^{-3}$ мм/ $\sqrt{\text{сек}}$; $\alpha_{2/3} = 1,13 \cdot 10^{-2}$ мм/ $\sqrt{\text{сек}}$; $\alpha_{3/4} = 2,61 \times 10^{-2}$ мм/ $\sqrt{\text{сек}}$ (для большей четкости фронтальные границы зон 1, 2 и 3 мы обозначили как $1/2$, $2/3$ и $3/4$). Поскольку время эксперимента известно ($t = 168$ час), можно по формуле $l_k = \alpha_k \sqrt{t}$ вычислить местоположение каждой границы метасоматической зоны и сравнить с известными из эксперимента. Расчет дает: $l_{1/2} = 3,02$ мм; $l_{2/3} = 8,58$ мм; $l_{3/4} = 20,4$ мм. По экспериментальным данным имеем: $l_{1/2} = 3$ мм; $l_{2/3} = 8$ мм; $l_{3/4} = 21$ мм. Получено, таким образом, хорошее экспериментальное подтверждение построенной математической модели. Это свидетельствует об адекватности построенной математической модели процессу диффузионного кислотного выщелачивания и о справедливости сделанных нами предположений при выводе расчетных формул.

Теперь проведем расчеты концентраций SiO_2 , K_2O и Na_2O в поровом растворе на границах ($2/3$ и $1/2$) зон 2 и 3, 2 и 1 метасоматической колонки. Зная $C_i^H = C_i^{(4)} = C_i^{(2/4)}$ и α_k , в соответствии с (39) — (40), легко рассчитываем $C_i^{(2/3)}$ и $C_i^{(1/2)}$:

$$\begin{aligned} C_{\text{SiO}_2}^{(2/3)} &= 7,65 \cdot 10^{-2} \text{ г/см}^3, & C_{\text{K}_2\text{O}}^{(2/3)} &= 5,25 \cdot 10^{-3} \text{ г/см}^3, \\ C_{\text{Na}_2\text{O}}^{(2/3)} &= 8,56 \cdot 10^{-3} \text{ г/см}^3, \\ C_{\text{SiO}_2}^{(1/2)} &= 3,59 \cdot 10^{-2} \text{ г/см}^3, & C_{\text{K}_2\text{O}}^{(1/2)} &= 1,5 \cdot 10^{-3} \text{ г/см}^3, \\ C_{\text{Na}_2\text{O}}^{(1/2)} &= 2,36 \cdot 10^{-3} \text{ г/см}^3. \end{aligned}$$

По этим данным на рис. 2 построен график изменения концентрации K_2O , Na_2O , SiO_2 в поровом растворе. На рис. 2 показано линейное изменение концентраций компонентов внутри метасоматических зон. В действительности, конечно, концентрации компонентов между границами метасоматических зон колонки меняются нелинейно, и графики их изменения должны быть представлены внутри каждой зоны кривыми. Из формул (39) — (40)

Параметры диффузионной метасоматической колонки (см. рис. 1), принятые при расчетах

t	Компонент	Коэффициент диффузии	Зона $k=4$	Зона $k=3$	Зона $k=2$	Зона $k=1$
1	SiO ₂	$D_{\text{SiO}_2}^0 = 2,04 \cdot 10^{-4}$	$C_{\text{SiO}_2}^{(H)} = 0,2$	$\Delta_3 M_{\text{SiO}_2} = 0,077$	$\Delta_2 M_{\text{SiO}_2} = -0,077$	$\Delta_1 M_{\text{SiO}_2} = 0,641$
2	K ₂ O	$D_{\text{K}_2\text{O}}^0 = 2,36 \cdot 10^{-4}$	$C_{\text{K}_2\text{O}}^{(H)} = 0,12$	$\Delta_3 M_{\text{K}_2\text{O}} = 0,047$	$\Delta_2 M_{\text{K}_2\text{O}} = 0,026$	$\Delta_1 M_{\text{K}_2\text{O}} = 0,021$
3	Na ₂ O	$D_{\text{Na}_2\text{O}}^0 = 3,15 \cdot 10^{-4}$	$C_{\text{Na}_2\text{O}}^{(H)} = 0,022$	$\Delta_3 M_{\text{Na}_2\text{O}} = 0,013$	$\Delta_2 M_{\text{Na}_2\text{O}} = 0$	$\Delta_1 M_{\text{Na}_2\text{O}} = 0$
	Пористость		$P_4 = 0,58$	$P_3 = 0,64$	$P_2 = 0,61$	$P_1 = 0,87$

Примечание. Обозначения и размерности: коэффициенты диффузии компонентов D_i^0 — в мм/√сек; концентрации компонентов в зоне $C_i^{(H)}$ — в г/см³; изменение содержаний компонентов на фронтальных границах зон $\Delta_3 M_i$, $\Delta_2 M_i$ — в г/см³.

нетрудно получить выражения для расчета концентраций компонентов в поровом растворе для любой точки колонки. Однако очевидно, что в нашем случае кривизна этих линий будет невелика.

Оценить реальность полученных величин концентраций в поровом растворе довольно сложно, так как надежных экспериментальных и расчетных данных по растворимости этих компонентов в кислых растворах при температуре 500°С и давлении 1 кбар пока нет. Можно лишь сказать, что рассчитанные нами

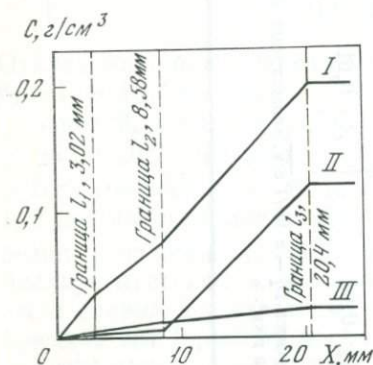


Рис. 2. Изменение концентрации SiO_2 (I), K_2O (II), Na_2O (III) в поровом растворе по зонам метасоматической колонки

не выявится в дальнейшем, по мере получения соответствующих экспериментальных данных.

Предложенная математическая модель позволила не только количественно охарактеризовать все параметры диффузионной метасоматической зональности, но и выявить новые закономерности диффузионного метасоматизма. К числу таких новых черт относится уже упоминавшееся выше явление взаимодействия зон колонки.

Из рассмотренной модели следует, что все зоны диффузионной метасоматической колонки взаимосвязаны, и в общем случае изменение в режиме любой из них отразится на условиях образования других зон. Покажем это на примере рассмотренной колонки кислотного выщелачивания микроклина. Допустим, что выщелачивание производится раствором с иной кислотностью, в результате чего на границе зон 3 и 4 происходит более интенсивное растворение SiO_2 (примерно на 3 вес. % больше, что соответствует $\Delta_3\text{SiO}_2 = 0,02 \text{ г/см}^3$). Из формул (37) и (38) с помощью простых, но довольно громоздких преобразований, которые в связи с этим здесь не приводятся, можно получить выра-

концентрации калия, по крайней мере в первых двух зонах метасоматической колонки, не противоречат расчетным данным Н. Т. Соколовой и И. Л. Ходаковского [5], полученным для $T = 300^\circ\text{C}$. Вполне реальными выглядят и концентрации натрия, которые по порядку величин близки к концентрациям натрия, вычисленным Б. Н. Рыженко и др. [4]. Особенно обнадеживает удивительное совпадение наших данных по K_2O и, главное, по SiO_2 с расчетами равновесных концентраций по колонкам выщелачивания, выполненными И. П. Ивановым и др.

(см. статью в настоящем сборнике). В полной мере эффективность

предложенной модели в этом плане

жения для оценки связи изменения содержаний $\Delta_3\text{SiO}_2$ и $\Delta_1\text{SiO}_2$ и скоростей продвижения зон (α_3 и α_1):

$$\Phi_3 = \frac{1}{2} \frac{\alpha_3^2}{\alpha_1} \cdot \frac{\Delta_3\text{SiO}_2}{\Delta_1\text{SiO}_2}.$$

Подставляя соответствующие значения α_3 , α_1 и изменений содержания SiO_2 на границах зон $3/4$ и $1/2$, получим:

$$\Phi_3 \simeq 2,75 \cdot 10^{-3} \text{ мм}/\sqrt{\text{сек.}}$$

Если в принятых ранее значениях $\Delta_3\text{SiO}_2=0,022$ и $\Delta_1\text{SiO}_2=0,641$ продвижение границ за 168 час составляло соответственно $l_{3/4}=20,4$ мм и $l_{1/2}=3,02$ мм, то при увеличении растворимости SiO_2 на 3 вес. % ($\Delta_3\text{SiO}_2=0,02$) $l_{1/2}$ составит всего 0,72 мм (за те же 168 час). Дальнейшее увеличение растворимости SiO_2 на фронте $3/4$ приведет вообще к изменению строения колонки: зона 1 не будет реализована. Можно показать, что еще более ощутимо влияние щелочей.

ВЫВОДЫ

1. Предложена количественная математическая модель диффузионного метасоматоза для колонок с минералами постоянного состава, которая позволяет по ограниченному числу исходных данных рассчитать все параметры диффузионных метасоматических колонок.

2. В качестве примера рассчитаны параметры диффузионной колонки кислотного выщелачивания микроклина. Хорошее совпадение расчетных результатов по скоростям продвижения границ с экспериментальными подтверждает адекватность модели и корректность допущений.

3. Открыто явление взаимодействия зон в простых диффузионных колонках, получены соответствующие зависимости, показано возможное взаимовлияние зон метасоматической колонки при различных параметрах диффузионного процесса.

4. Количественная математическая модель открывает путь численного эксперимента диффузионного метасоматизма. Сочетание широких возможностей расчетных методов с целенаправленными физико-химическими экспериментами по метасоматической зональности представляет эффективный метод познания метасоматических процессов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Жариков В. А., Зарайский Г. П. Экспериментальные исследования метасоматоза: состояние, перспективы.— Геол. рудн. месторожд., 1973, 15, № 4.
2. Зарайский Г. П., Зырянов В. Н. Экспериментальное исследование кислотного выщелачивания гранитов.— В кн.: Очерки физико-химической петрологии. М.: Наука, 1973. Вып. III.

3. Коржинский Д. С. Теория метасоматической зональности. М.: Наука, 1969.
4. Рыженко Б. Н., Мельников Г. Л., Шваров И. В. Основные черты химического состава водных растворов земной коры.—Геохимия, 1977, № 6.
5. Соколова Н. Т., Ходаковский И. Л. О подвижности алюминия в гидротермальных системах.—Геохимия, 1977, № 6.
6. Шаповалов Ю. В., Зарайский Г. П. Экспериментальное исследование диффузионной метасоматической зональности при кислотном выщелачивании гранитов.— В кн.: Метасоматизм и рудообразование. М.: Наука, 1974.

*Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова,
Институт экспериментальной минералогии АН СССР,
Черноголовка*

О ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНОЙ ПОДВИЖНОСТИ КОМПОНЕНТОВ ПРИ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОМ ДИФFUЗИОННОМ МЕТАСОМАТОЗЕ

Г. П. Зарайский

Понятие о дифференциальной подвижности компонентов, введенное в науку Д. С. Коржинским [10], играет важнейшую роль при исследовании метасоматических процессов. Использование принципа дифференциальной подвижности не только существенно облегчает познание сложных закономерностей строения метасоматических ореолов, особенностей миграции элементов, способствует правильному объединению наблюдаемых ассоциаций метасоматических минералов в серии последовательно расположенных, одновременно развивающихся зон единой метасоматической колонки, разделению разновозрастных ассоциаций, но также служит необходимой основой для правильного построения физико-химической модели рассматриваемого метасоматического процесса. Примеры успешной интерпретации метасоматических явлений с этих позиций многочисленны и общезвестны.

Напомним определение Д. С. Коржинского: «... «инертными» мы называем те компоненты, массы или моли (т. е. экстенсивные параметры) которых входят в число факторов равновесного состояния системы. «Вполне подвижными» мы называем те компоненты, активности, концентрации в одной из фаз или парциальные летучести паров (т. е. интенсивные параметры) которых являются факторами равновесного состояния системы» [14, с. 29]. Таким образом, режим подвижности компонентов не просто характеризует сравнительную способность компонентов к миграции, а имеет термодинамический смысл. «При равновесных процессах каждый компонент может быть либо инертным, либо вполне подвижным, так как в число факторов равновесия, из-за их ограниченности, входит либо масса компонента, либо его химический потенциал» [там же, с. 27]. Однако причины

дифференциальной подвижности компонентов, механизм, при помощи которого это явление реализуется, способы количественного описания инертности-подвижности пока еще недостаточно изучены. Очевидно, определенную помощь в этом должны оказать экспериментальные исследования.

В течение ряда лет мы занимались экспериментальным моделированием и систематическим исследованием диффузионного метасоматоза. Были воспроизведены и изучены зональные метасоматические колонки, соответствующие процессам щелочного натриевого метасоматоза кварц-биотитовых сланцев и гранитов, грейзенизации, кварц-полевошпатового метасоматоза, березитизации, скарнообразования [4—9, 15, 16]. Некоторые итоги этих работ подведены в обобщающей статье В. А. Жарикова и Г. П. Зарайского [2]. Во всех случаях взаимодействия горной породы, заключенной в открытой пробирке, с неравновесным с ней раствором, компоненты которого в условиях опытов проникают в пробирку посредством диффузии из большого резервуара, на месте первоначально однородной породы возникает серия метасоматических зон, разделенных резкими границами, — метасоматическая колонка. Как и в природе, по минеральному и химическому составу передовые зоны колонки сравнительно близки к исходной породе, тогда как состав тыловых зон часто имеет с ней мало общего, определяется в основном спецификой раствора и типом процесса. Важнейшее значение метасоматической зональности состоит в том, что она является отражением режима подвижности компонентов в конкретных условиях, при данном процессе. Эта информация заключена в соотношениях между числом фаз и числом компонентов в разных зонах метасоматической колонки, в последовательном расположении зон, закономерностях смены фазового и химического состава на границах зон и других особенностях строения колонки. Пожалуй, никакой другой объект исследования не в состоянии предоставить столь полную и надежную информацию о дифференциальной подвижности компонентов, о рядах подвижности, как метасоматическая колонка.

Методика экспериментов подробно изложена в упомянутых выше работах, здесь мы на ней останавливаться не будем

ОБЩИЕ ЧЕРТЫ СТРОЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ КОЛОНОК

Экспериментальные метасоматические колонки имеют четкое зональное строение, причем все зоны колонки появляются одновременно и с течением времени лишь разрастаются пропорционально \sqrt{t} , где t — продолжительность опыта [13]. Границы между зонами представляют фронты замещения, на которых протекают химические реакции с поглощением твердой фазой одних компонентов из раствора и выделением других в раствор, в результате чего на границах происходит смена минеральных

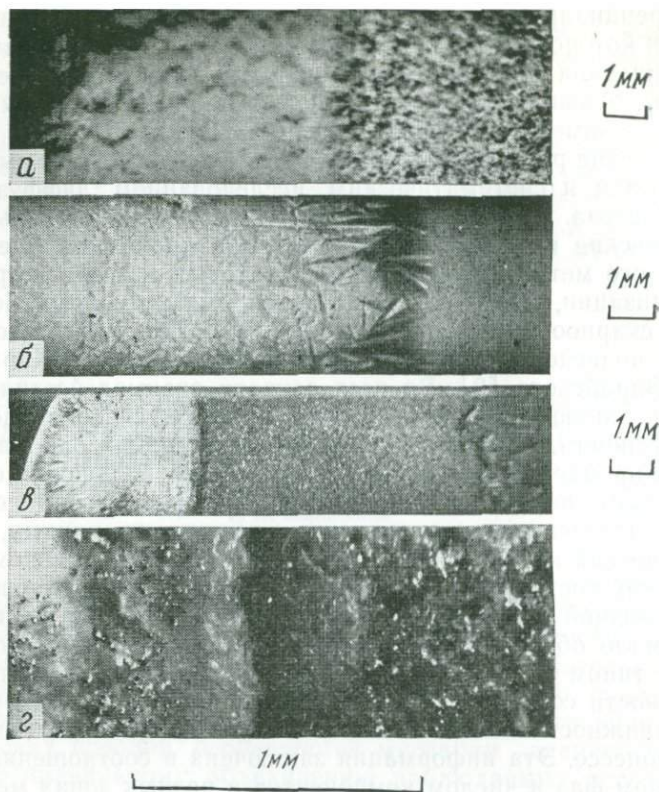


Рис. 1. Резкие границы зон экспериментальных метасоматических колонок (фото под бинокляром)

а — высокотемпературное кислотное выщелачивание гранитов (опыт 232); *б* — щелочной натриевый метасоматоз кварц-биотитовой смеси (опыт 24/2); *в* — щелочной натриевый метасоматоз куммингтонитовых сланцев (опыт 22/2); *г* — биметасоматоз в контакте известняка с гранодиоритом (опыт 111/3)

парагенезисов и химического состава зон. Эти фронты замещения, как правило, достаточно резкие, благодаря чему зональность хорошо видна невооруженным глазом, если, конечно, соседние зоны различаются по окраске, структуре и другим визуальным признакам. На рис. 1 приведены фотографии экспериментальных зональных колонок, относящихся к разным генетическим типам метасоматических процессов: кислотному выщелачиванию, щелочному натриевому метасоматозу и биметасоматическому скарнообразованию. Ясно видно, что нет постепенных переходов между зонами колонок, смена происходит внезапно, по резкой границе. Особенно четкие границы наблюдаются у биметасоматических колонок. Фотографии распределения элементов на микрозонде демонстрируют удивительную резкость

границ, когда область перехода от одной зоны к соседней не превышает нескольких микрометров (рис. 2). Такие отчетливые границы убедительно свидетельствуют о соблюдении в экспериментальных колонках принципа локального равновесия. Дополнительным доказательством может служить закономерное изменение составов минералов — твердых растворов в пределах метасоматических зон. На рис. 3 показано, как направленно возрастает показатель преломления новообразованного щелочного амфибола к тыловой части колонки натриевого метасоматоза и как в этом же направлении снижается содержание ортоклазового минала в альбите¹. В узких приконтактных зонах биметасоматических колонок с помощью микрозонда были определены составы граната, пироксена и форстерита (рис. 4, 5). Оказалось, что железистость этих минералов также изменяется закономерно: у салитового пироксена и форстерита она уменьшается по направлению от гранодиорита к карбонатной породе, а у граната, наоборот, возрастает с приближением к кальцитовому мрамору. При этом на протяжении одних зон состав минералов изменяется очень существенно, а в других зонах он может быть почти постоянным. Подобные соотношения стабильно воспроизводятся в повторных опытах и не могут быть случайными. Они свидетельствуют о достижении равновесных взаимоотношений между минералами метасоматических зон, а также между твердыми фазами и поровым раствором в каждой точке экспериментальной колонки.

Общей закономерностью всех колонок является ступенчато-последовательный характер смены минеральных парагенезисов на границах зон. Как правило, при переходе к соседней зоне изменения выражаются в сокращении (или увеличении) числа фаз на единицу, остальные минералы остаются общими для обеих зон. Реже наблюдается так называемая дополнительная зональность [3], без изменения числа фаз, но с изменением их минерального вида, которая наиболее типична для биметасоматических колонок. Встречаются и комбинированные случаи, когда сокращение числа фаз сопровождается некоторыми преобразованиями оставшихся минералов. Такие превращения обычно происходят с сохранением всех компонентов минерала, но в ином количественном соотношении, как это имеет место, например, при замещении калиевого полевого шпата мусковитом. Число фаз в зонах экспериментальных колонок всегда меньше числа компонентов, что указывает на вполне подвижное поведение

¹ Приняты следующие условные сокращения минералов: *Аб* — альбит; *Адр* — андрадит; *Амф* — амфибол; *Анд* — андалузит; *Анк* — анкерит; *Би* — биотит; *Брс* — брусит; *Вол* — волластонит; *Гр* — гранат ряда гроссуляр — андрадит; *Ди* — диопсид; *Ка* — кальцит; *Кв* — кварц; *Ккр* — канкринит; *Кпш* — калиевый полевой шпат; *Мгт* — магнетит; *Мск* — мусковит; *Пи* — пироксен ряда диопсид — геденбергит; *Пир* — пирит; *Пла* — плагиоклаз; *Прф* — пирофиллит; *Сер* — серицит; *Фор* — форстерит; *Хл* — хлорит, *Эг* — эгирин.

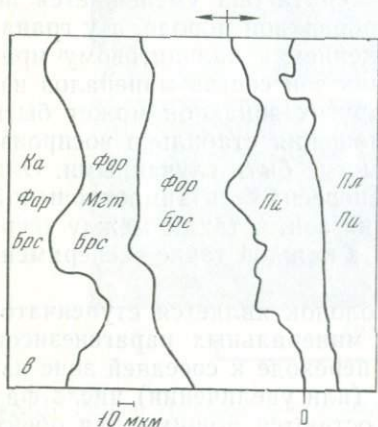
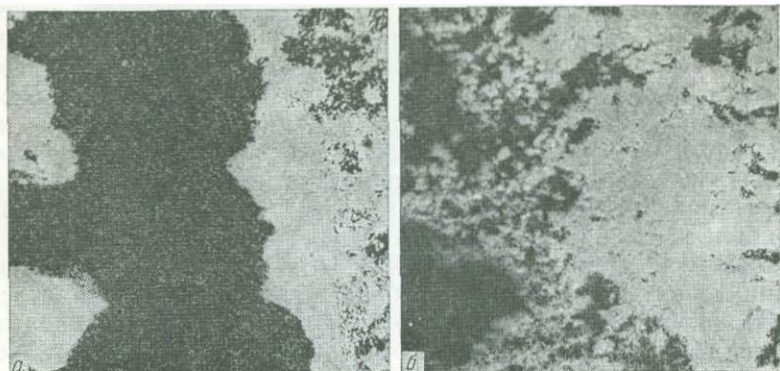


Рис. 2. Фотография на микронде в рентгеновских лучах серии узких би-метасоматических зон, образовавшихся в контакте доломита с гранодиоритом (опыт $^{132}/_{12}$)

а — распределение Са (светлое);
 б — распределение на этом же участке S (светлое);
 3 — схема зональности участка

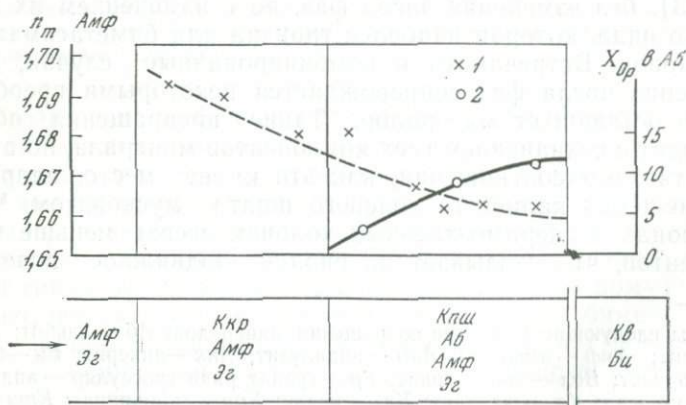


Рис. 3. Изменение показателя преломления щелочного амфибола (1) и состава альбита (2) по зонам колонки щелочных натриевых метасоматитов

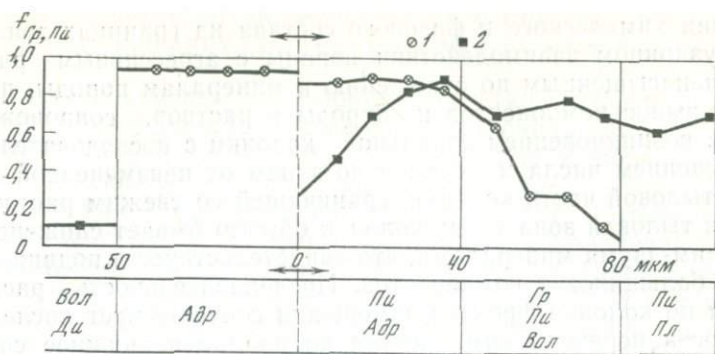


Рис. 4. Изменение состава граната и пироксена в реакционных зонах на контакте известняка с гранодиоритом (опыт $136/3$)

1 — железистость граната; 2 — железистость пироксена

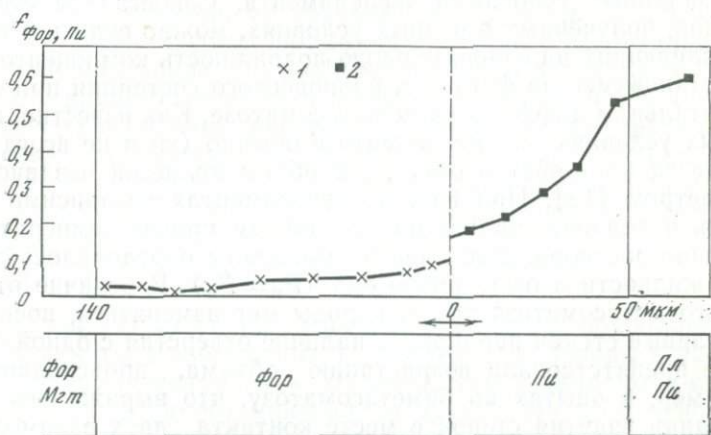


Рис. 5. Изменение железистости форстерита (1) и пироксена (2) в биметасоматических зонах на контакте доломита с гранодиоритом (опыт $132/12$)

части компонентов, поскольку с каждым инертным компонентом должно быть связано присутствие одной фазы [14]. Из этого соотношения вытекает важное следствие, что сокращение числа фаз на единицу на границе двух зон должно быть обусловлено переходом во вполне подвижное состояние одного из инертных компонентов. Химический состав исчезающего минерала позволяет судить, какой именно из компонентов становится подвижным на фронте замещения, хотя вследствие обычной многокомпонентности состава минералов возникают некоторые трудности. Определенную помощь оказывает сопоставление из-

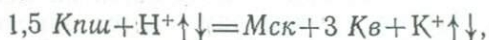
менения химического и фазового состава на границах зон. При диффузионном взаимодействии породы с агрессивным раствором, ненасыщенным по отношению к минералам породы, происходит вынос компонентов из породы в раствор, сопровождающийся возникновением зональной колонки с последовательным уменьшением числа минералов по зонам от неизменной породы к тыловой части колонки, граничащей со свежим раствором. Самая тыловая зона таких колонок обычно сложена всего одним-двумя минералами, что свидетельствует о подвижности здесь большинства компонентов. Последовательность расположения по колонке фронтов замещения соответствует последовательности перехода компонентов во вполне подвижное состояние. Фронт замещения, сопровождающийся переходом в раствор наиболее подвижного компонента, распространяется с наибольшей скоростью и поэтому находится ближе всего к неизменной породе. Расположение остальных фронтов отвечает ряду подвижности компонентов при данных физико-химических параметрах, заданных условиями эксперимента. Сопоставляя строение колонок, полученных в разных условиях, можно судить о причинах, влияющих на относительную подвижность компонентов.

Остановимся на факторах равновесного состояния при экспериментальном диффузионном метасоматозе. Как известно, в природных условиях при метасоматозе обычно (хотя не всегда) сохраняется постоянство объема, и объем является независимым параметром [12]. При наших экспериментах независимо задавались и поддерживались на постоянном уровне температура и давление раствора. Давление на минералы определялось давлением жидкости и было равно ему ($P_m = P_{ж}$). В отличие от природного метасоматоза объем породы мог изменяться, поскольку податливые стенки пробирки и наличие отверстия с одной стороны не препятствовали возрастанию объема, происходившему, например, в опытах по биметасоматозу, что выражалось в образовании вздутия стенок в месте контакта двух взаимодействующих пород. Диффузионный способ транспорта вещества предопределяет включение в число факторов равновесия химических потенциалов вполне подвижных компонентов, так как диффузия приводит к выравниванию химических потенциалов между исходным раствором, состав которого задан в большом объеме автоклава, и поровым раствором, пропитывающим породу и равновесным с ней в каждой точке колонки. Диффузионное выравнивание химических потенциалов является главной движущей силой рассматриваемого процесса. Наконец, факторами равновесия служат массы инертных компонентов. Таким образом, независимыми параметрами, определяющимися условиями эксперимента, будут $T, P_{ж} = P_m, \mu_j, \dots, \mu_h, n_a, \dots, n_e$. Как следует из минералогического правила фаз Д. С. Коржинского, в такой системе число фаз (минералов) должно быть равно числу инертных компонентов: $M = K_{ин}$.

РЯДЫ ПОДВИЖНОСТИ КОМПОНЕНТОВ В ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ КОЛОНКАХ РАЗНЫХ ТИПОВ

Рассмотрим основные особенности режима подвижности компонентов при экспериментальном диффузионном метасоматозе и проанализируем зависимость инертности-подвижности от физико-химических условий протекания процесса.

Кислотное выщелачивание. На рис. 6 схематически изображено строение колонки кислотного выщелачивания гранитов в высокотемпературных условиях (500°C). Порода подвергалась воздействию раствора соляной кислоты 0,3 М концентрации с рН 0,4 до опыта и 0,8 после опыта. На схеме справа за двойной чертой условно показана исходная порода, не сохранившаяся в пробирке после опыта. Источник раствора находился слева, он обозначен стрелкой. Вверху нанесено содержание компонентов в соответствующих зонах по данным химического анализа (в вес. %). Сравнение с природными типами метасоматитов позволяет параллелизовать эту колонку с вторичными кварцитами или андалузитовыми грейзенами — типичными представителями метасоматических формаций кислотного выщелачивания. Определяющим процессом является вынос из породы оснований, а затем и кремнезема с относительным накоплением глинозема. Из раствора в колонку привносится только H^+ , фиксирующийся в мусковите и пиррофиллите, возникающих при гидролизе полевых шпатов. На самом передовом фронте изменения исходного гранита протекает реакция замещения калиевого полевого шпата мусковитом:



при которой ион водорода связывается в составе новообразованного мусковита, а избыточный К переходит из породы в раствор. Остальные компоненты (Si и Al) полностью сохраняются в породе, переходя из одного минерала в другой. На этом основании можно полагать, что Al и Si в зоне 1 инертны, их массами обусловлено присутствие и содержание соответственно кварца и мусковита, а К — вполне подвижен, он хотя и не полностью выносится из зоны 1, но его количество, сосредоточенное в мусковите, всецело определяется массой инертного алюминия. На следующем фронте замещения из породы исчезает плагиоклаз, что, по-видимому, вызвано переходом во вполне подвижное состояние натрия. С помощью химического анализа¹ обнаружен резкий перепад концентрации натрия между зонами 1 и 2. В составе плагиоклаза с Na изоморфно связан Ca, который, как и Na, не фиксируется в фазах зоны 2. Вероятно, в этом случае Na и Ca можно рассматривать совместно, как один компонент. На границе между зонами 2 и 3 разлагается биотит с переходом в под-

¹ Анализ выполнен в химической лаборатории ИЭМ, аналитики Л. Е. Семина и Н. И. Мишина.

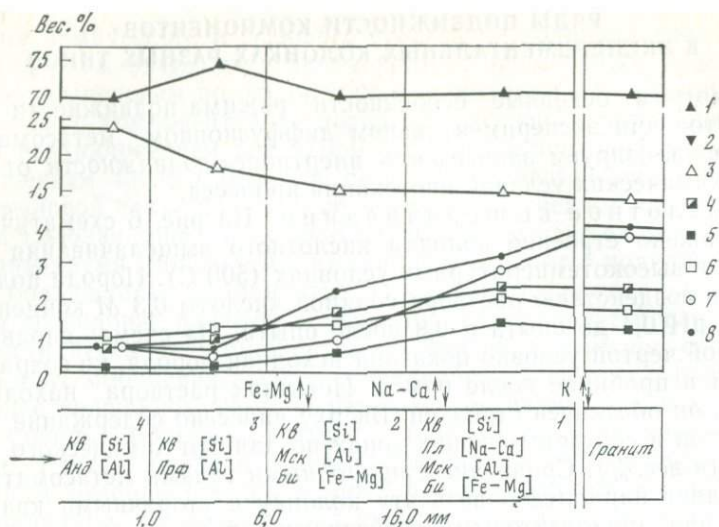


Рис. 6. Строение и состав метасоматической колонки 1 высокотемпературного кислотного выщелачивания гранитов (опыт 209/3). $T=500^{\circ}\text{C}$; $P=1$ кбар; $t=168$ час; раствор 0,3 М НСl; до опыта рН 0,4; после опыта рН 0,8

1 — SiO_2 ; 2 — TiO_2 ; 3 — Al_2O_3 ; 4 — $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{FeO}$; 5 — MgO ; 6 — CaO ; 7 — Na_2O ; 8 — K_2O

вижное состояние железа и изоморфного с ним магния. Алюмосиликатная составляющая биотита при этом остается на месте, переходя в пиррофиллит. Мусковит также замещается пиррофиллитом с окончательным выносом калия. На четвертом фронте замещения не происходит дальнейшего сокращения числа фаз. Это один из примеров проявления дополнительной зональности. В обеих зонах инертны Al и Si при несколько различных количественных соотношениях: наклон кривых химического состава показывает, что тыловая кварц-андалузитовая зона обеднена кремнеземом по отношению к глинозему. В более длительных опытах, где мощность зон возрастала, обнаруживалась еще одна мономинеральная андалузитовая зона, в которой инертным оставался только Al. Можно предполагать, что такая же зона есть и в приведенной колонке 1, но ее не удалось выделить из-за очень незначительной мощности. На схеме строения колонки (см. рис. 6) инертные компоненты помещены в квадратные скобки рядом с фазами, присутствие которых ими обусловлено. Компоненты, переходящие во вполне подвижное состояние на границах между зонами, показаны над ними с двойными стрелками справа. На основании проведенного анализа режима подвижности можно составить для рассмотренной колонки следующий ряд подвижности:

$(\text{H}_2\text{O}, \text{HCl})$, K , $\text{Na}-\text{Ca}$, $\text{Mg}-\text{Fe}$, $\text{Si}[\text{Al}]$.

В круглые скобки заключены компоненты, подвижные во всех зонах колонки, квадратными скобками выделен компонент, сохраняющий инертность вплоть до самой тыловой зоны. Между этими двумя крайними группами расположены компоненты, переходящие из инертного во вполне подвижное состояние на протяжении колонки. Na—Ca и Mg—Fe — изоморфные элементы, обнаруживающие совместное перемещение при метасоматических реакциях.

Попытаемся сопоставить ряд термодинамической подвижности компонентов с их миграционной подвижностью, которую во избежание отождествления лучше называть «миграционной способностью» или «миграционной активностью» [8]. Последний термин хотя и несколько непривычен, но, по-видимому, наиболее точно отражает сущность явления — активную, действующую в данных условиях способность компонента к перемещению. Миграционная активность удобна тем, что может быть выражена количественно с помощью расчета выноса или привноса вещества. Учитывая различное исходное содержание компонентов, используем в качестве показателя миграционной активности значение относительного выноса или привноса:

$$MA = \frac{\Delta C}{C_0} = \frac{C - C_0}{C_0} = \frac{C}{C_0} - 1, \quad (1)$$

где C — содержание компонента в метасоматической колонке в целом или в любой данной точке; C_0 — первоначальное содержание в неизменной породе. В случае выноса вещества полученные величины будут иметь отрицательное значение, а при привносе — положительное. Так, например, значение $-0,45$ указывает, что из породы вынесено 45% исходного количества компонента. Компонент, содержание которого не меняется, будет иметь $MA=0$. С целью выбора единого критерия оценки миграционной активности будем рассчитывать только степень выноса компонентов из породы в раствор, поскольку для большинства рассмотренных здесь колонок раствор был ненасыщенным в отношении почти всех компонентов породы. В предыдущей работе [5] нами этот критерий был использован для оценки влияния кислотности-щелочности среды на миграцию компонентов в экспериментальных колонках. Уже позже обнаружилось, что, по-видимому, впервые подобный способ был применен И. В. Давиденко [1] при анализе перемещения компонентов в природных колонках, который, правда, сравнивал таким образом конечные и промежуточные метасоматические зоны между собой и с исходными породами. Однако для сопоставления с термодинамической подвижностью целесообразно, как это делалось нами и раньше [5], использовать усредненные значения относительного выноса по всей колонке в целом, от неизменной породы до самого тылового сечения, отражающие суммарный эффект миграции компонента при данном процессе. Эти значения вы-

числялись как среднезвешенные с учетом мощностей зон, по которым проводился химический анализ, или расстояния между профилями (поперечными сечениями), по которым проводилось сканирование при анализе на микрозонде. Полученный таким образом ряд миграционной активности для колонки 1 имеет следующий вид:

Na(-0,45), K(-0,38), Ca(-0,26), Mg(-0,24), Fe(-0,18),
Si(-0,13), Al(0).

Сопоставление с подвижностью устанавливает большое сходство обоих рядов. Действительно, наиболее инертный Al обладает нулевой миграционной активностью, остальные компоненты расположены в том же порядке, что и в ряду подвижности. Исключение составляют Na и K, имеющие обратную последовательность. Меньшая миграционная активность калия в колонке объясняется промежуточной фиксацией части вполне подвижного калия в зонах 1 и 2, где он входит в состав мусковита, в то время как Na при разложении плагиоклаза выносится полностью. В некоторых опытах раствор соляной кислоты насыщался кремнеземом посредством добавления порошка кварца. Это препятствовало развитию мономинеральной андалузитовой зоны: Si, как и Al, оставался инертным до конца колонки, и тыловая зона в таких условиях слагалась двумя минералами — кварцем и андалузитом. Следовательно, повышение концентрации компонента в воздействующем растворе в случае формирования колонки выщелачивания может препятствовать переходу этого компонента во вполне подвижное состояние.

Поведение компонентов при образовании колонки 1 характеризует их подвижность в крайних, экстремальных условиях выщелачивания под действием агрессивного раствора соляной кислоты.

Рассмотрим строение еще одной колонки кислотного выщелачивания, отражающей режим подвижности компонентов в менее жестких условиях (рис. 7). Температура в этом опыте составляла 300°С, раствор имел сравнительно невысокую кислотность (рН 5,9—4,9 соответственно в начале и в конце опыта) и более сложный состав: содержал K, Si, S, CO₂. Изменяя соотношение компонентов такого раствора, нам удавалось при постоянной температуре воспроизводить колонки аргиллизации, березитизации, кварц-калишпатового метасоматоза — по мере возрастания отношения K^+/H^+ [16]. Изображенная на рис. 7 колонка 2 получена по кварцевым диоритам в условиях высокого значения указанного отношения и соответствует низкотемпературным кварц-калишпатовым метасоматитам с пиритом и карбонатом. Она во многом сходна с березитовыми колонками, от которых отличается развитием калиевого полевого шпата вместо серицита в тыловых и средних зонах.

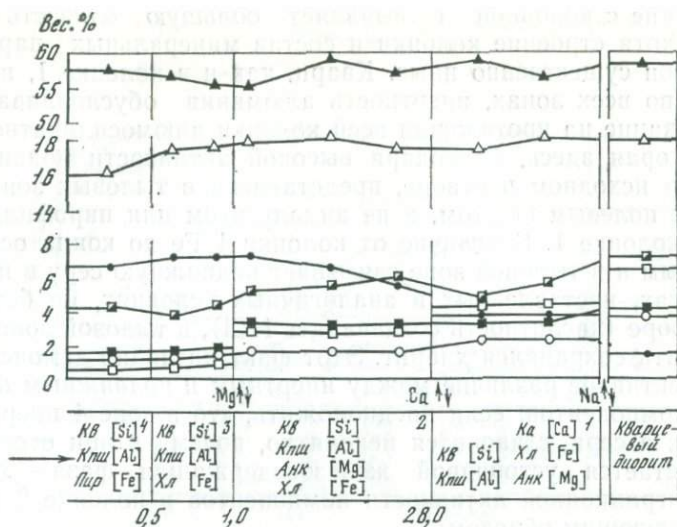


Рис. 7. Строение и состав колонки 2 низкотемпературного кварц-кальциевого метасоматоза кварцевых диоритов (опыт ^{358/1}). $T=300^{\circ}\text{C}$; $P=1$ кбар; $X_{\text{CO}_2} = 0,1$; $t=2012$ час; раствор $1,0 \text{ M KCl} + 0,01 \text{ M S}_2 + 1 \text{ г SiO}_2$; до опыта pH 5,95; после опыта pH 4,9

Условные обозначения те же, что на рис. 6

Химический состав зон и минералов этой и следующих колонок анализировался на микрозондах «Camebax» (автором, см. рис. 7—10) и «Cameca MS-46» (ИГЕМ АН СССР, И. П. Лапутина, см. рис. 11). Состав минералов определялся обычным локальным точечным методом, а для получения данных по составу зон была применена методика сканирования по площади. Размеры участка сканирования изменялись в соответствии с мощностью зон от 300×300 до 40×40 мкм, для наиболее узких зон использовался расфокусированный пучок диаметром 10 мкм. Для получения усредненных данных по валовому составу в каждом поперечном сечении колонки участок сканирования в течение времени накопления (от 20 до 150 сек) не оставался неподвижным, а непрерывно и равномерно перемещался с помощью одного из верньеров предметного столика по профилю, перпендикулярному к оси колонки. Для каждой зоны состав определялся в нескольких поперечных сечениях (от 3 до 10), что позволяло охарактеризовать его изменчивость не только на границах зон, но и в их пределах. В качестве эталонов использовались близкие по составу минералы (при анализе минералов) и исходные породы (при анализе зон колонки).

Строение колонки 2 позволяет вывести следующий ряд подвижности компонентов:



Сравнение с колонкой 1 выявляет большую близость обоих рядов, хотя строение колонки и состав минеральных парагенезисов зон существенно иные. Кварц, как и в колонке 1, присутствует во всех зонах, инертность алюминия обуславливает существование на протяжении всей колонки алюмосиликатной фазы, которая здесь, благодаря высокой активности подвижного калия в исходном растворе, представлена в тыловых зонах калиевым полевым шпатом, а не андалузитом или пирофиллитом, как в колонке 1. В отличие от колонки 1 Fe до конца остается инертным и в тыловой зоне связывает подвижную серу в пирите. В опытах, поставленных в аналогичных условиях, но без серы в растворе (кислотность создавалась HCl), в тыловой зоне вместо пирита сохранялся хлорит. Этот факт наглядно демонстрирует объективное различие между инертным и подвижным поведением компонентов: если предположить, что в зоне 4 инертно не железо, а сера, становится непонятно, почему и при отсутствии серы остается устойчивой железосодержащая фаза — хлорит. Ряд миграционной активности компонентов в колонке 2 выглядит следующим образом:

Na(-0,52), Ca(-0,48), Mg(-0,23), Fe(-0,21), Si(-0,002), Al(-0,001).

Остальные компоненты привносились из раствора в колонку и поэтому здесь не указаны. Этот ряд полностью совпадает с рядом подвижности. Наиболее инертные Si и Al почти совсем не выносятся из колонки, а подвижные Na и Ca вынесены на 50%. В то же время инертное железо также довольно ощутимо выносится. Анализ на микрозонде по многим сечениям позволил выявить более подробную картину изменения содержания элементов вдоль колонки. На графике видно, что в пределах зон содержание почти всех компонентов варьирует несущественно, тогда как на границах зон имеют место резкие, ступенчатые перепады концентраций. Скачки концентрации наиболее выражены для Na, Ca и Mg на тех фронтах замещения, где эти компоненты переходят из инертного во вполне подвижное состояние. Содержание инертных компонентов на границах зон изменяется незначительно.

Щелочной натриевый метасоматоз. Этот широко распространенный в природе процесс происходит при участии растворов, имеющих щелочную реакцию, и в этом отношении является антиподом кислотного выщелачивания. Поэтому интересно сопоставить подвижность компонентов в таких контрастных по кислотности условиях.

Колонка 3 (рис. 8) получена по гранитам при 500°С и воздействии смешанного раствора 0,1 M Na₂CO₃+0,1 M NaCl, pH которого равнялся 11,0 до опыта и 9,5 после опыта. Сравнение с колонками кислотного выщелачивания обнаруживает принципиально иные закономерности режима подвижности компонентов

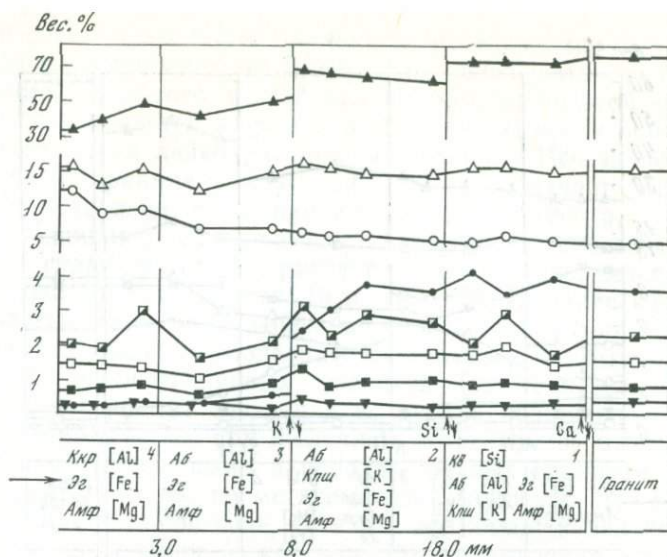
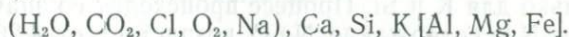


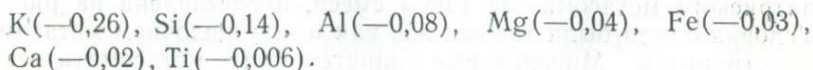
Рис. 8. Строение и состав колонки 3 высокотемпературного щелочного натриевого метасоматоза гранитов (опыт $41/2$). $T=500^{\circ}\text{C}$; $P=1$ кбар; $t=94$ час; раствор $0,1\text{ M Na}_2\text{CO}_3+0,1\text{ M NaCl}$; до опыта pH 11,0; после опыта pH 9,5

Условные обозначения те же, что на рис. 6

при щелочном натриевом метасоматозе. Одним из первых минералов исходного гранита исчезает кварц, который в колонках 1 и 2 присутствовал во всех зонах. Зато вплоть до тыловой зоны сохраняют устойчивость железо-магнезиальные минералы — эгирин и щелочной амфибол. Глинозем, как и при кислотном выщелачивании, остается инертным до конца колонки, по-видимому, менее подвижным становится калий:



Таким образом, при щелочном метасоматозе гранитов по сравнению с кислотным выщелачиванием возрастает подвижность Si и уменьшается — Fe, Mg и K. Недостаточно ясно положение Ca. График изменения химического состава показывает, что Ca очень незначительно выносится из колонки и в этом отношении близок к Mg и Fe. Вместе с тем ни в одной из зон колонки 3 нет фаз, существование которых можно было бы связать с инертностью Ca. Приходится допустить, что Ca всюду подвижен, хотя и не удаляется из колонки, входя в небольшое количество в различные фазы: щелочной пироксен, амфибол, канкринит, альбит. Поэтому ряд миграционной активности компонентов несколько отличается от ряда подвижности:



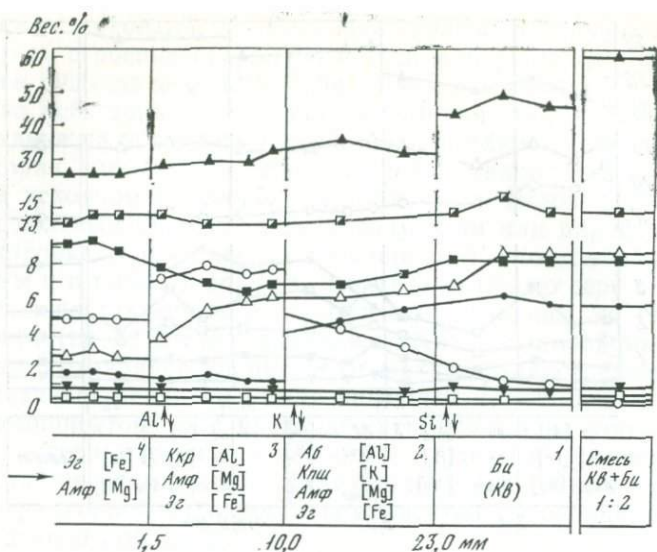


Рис. 9. Строение и состав колонки 4 высокотемпературного щелочного натриевого метасоматоза кварц-биотитовой смеси (опыт $47/2$). $T=500^\circ\text{C}$; $P=1$ кбар; $t=95$ час; раствор $0,1 \text{ M Na}_2\text{CO}_3+0,1 \text{ M NaCl}$; до опыта pH 10,5; после опыта pH 9,7

Условные обозначения те же, что на рис. 6

Как видно, вынос всех компонентов, кроме K и Si, довольно незначителен, причем у Al он несколько выше, а у Ca ниже, чем у Mg и Fe. На всем протяжении колонки наиболее постоянно содержание титана. Перепады концентраций на границах зон устанавливаются только для K и Si. Процесс происходит со значительным привнесом Na: содержание Na_2O возрастает от 4,26% в исходном граните до 12% в тыловой части канкринитовой зоны. В этом же направлении возрастает отношение $\text{Fe}_2\text{O}_3/(\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{FeO})$ в фемических минералах зон.

Аналогичные закономерности подвижности компонентов установлены в колонках щелочного натриевого метасоматоза слюдяных сланцев — пород повышенной основности по сравнению с гранитами, обедненных Si и Al и более богатых Fe и Mg. В экспериментах мы использовали наряду с природными слюдяными сланцами близкую по составу искусственную смесь кварца и биотита в отношении 1:2, так как сланцы содержали много вторичных минералов, состав и количественные соотношения которых трудно было учесть. Колонка 4, образованная в результате натриевого метасоматоза такой смеси, представлена на рис. 9. Условия опыта были такими же, как и при щелочном метасоматозе гранитов. Минеральные парагенезисы метасоматических

зон обеих колонок почти одинаковы, но в колонке 4 существенно больше темноцветных минералов — щелочного амфибола и эгирина. Кроме того, в этой колонке нет альбитовой зоны (без *Клиш*), и появляется эгирин-амфиболовая тыловая зона, совсем не содержащая лейкократовых минералов. Исчезновение канкринита на границе между зонами 3 и 4 означает переход во вполне подвижное состояние алюминия — элемента, инертного при большинстве геохимических процессов. По-видимому, в природных гидротермальных растворах редко достигаются условия столь высокой щелочности. Ведь даже образование канкринита по полевым шпатам, имеющее место в колонках 3 и 4, — явление редкое в природе, наблюдающееся главным образом в щелочных породах типа нефелиновых сиенитов. Тем не менее подобная тенденция перехода алюминия во вполне подвижное состояние должна проявляться при щелочном метасоматозе максимальной интенсивности, особенно в породах, бедных глиноземом. Интересно, что в опытах по метасоматозу гранитов Al оставался инертным в тыловой зоне, хотя все же обнаруживал некоторый относительный вынос из колонки. Его подвижность в колонке 4, очевидно, объясняется меньшим содержанием глинозема в исходной кварц-биотитовой смеси (почти вдвое), что подтверждает положение Д. С. Коржинского о зависимости подвижности от содержания при прочих равных условиях [12]. Ряд подвижности компонентов такой же, как и для колонки 3:

$(\text{H}_2\text{O}, \text{CO}_2, \text{Cl}, \text{O}_2, \text{Na}), \text{Si}, \text{K}, \text{Al}[\text{Mg}, \text{Fe}]$.

Ряд миграционной активности, также сходный, отличается несколько иной последовательностью компонентов, обладающих близкими значениями относительного выноса:

$\text{Si}(-0,40), \text{Al}(-0,25), \text{K}(-0,23), \text{Ca}(-0,09), \text{Mg}(-0,08),$
 $\text{Fe}(-0,03), \text{Ti}(-0,006)$.

Значительный вынос испытывают Si, Al и K, причем алюминий даже несколько опережает калий. Содержание Ca, Mg, Fe и Ti практически не изменяется, но если Mg и Fe являются виртуальными инертными компонентами, с которыми связано существование во всех зонах колонки главных порообразующих минералов, щелочного амфибола и эгирина, то Ca — компонент-примесь, а Ti — обособленный инертный компонент, обуславливающий присутствие сфена (или рутила), исключенного для упрощения из парагенезисов зон на схеме. Диаграмма химического состава колонки 4, построенная по результатам исследования на микрозонде, находится в полном соответствии с установленным режимом подвижности. На ней отчетливо проявлены ступенчатые изменения концентраций компонентов при переходе из инертного во вполне подвижное состояние: кремния — на границе 2, калия — на границе 3 и алюминия — на границе 4. Примечательно также ступенчатое распределение вполне подвижного натрия,

обнаруживающего концентрационный максимум в зоне 3, что подтверждает зависимость содержания вполне подвижных компонентов от масс инертных компонентов. Несмотря на то, что зона 4 находится ближе к источнику Na (раствору), содержание Na в ней ниже, чем в следующей зоне 3, где больше суммарная масса инертных компонентов, связывающих Na в твердой фазе ($Al+Fe+Mg > Fe+Mg$).

Биметасоматическое взаимодействие. Метасоматические колонки, образующиеся в результате контактового взаимодействия двух химически неравновесных пород в присутствии порового раствора, обладают определенными специфическими чертами и поэтому должны быть рассмотрены особо. В природе к ним относятся широко распространенные скарны и некоторые другие более редкие и хуже изученные образования. Нами биметасоматическое взаимодействие пород исследовалось экспериментально довольно подробно [7—9]. Рассмотрим режим подвижности компонентов при биметасоматозе на примере двух скарновых колонок, полученных на контактах гранодиорита с известняком и гранодиорита с доломитом. В обоих опытах температура составляла $600^{\circ}C$, давление — 1 кбар, взаимодействие происходило в присутствии раствора NaCl 1,0 M концентрации, находившегося в избытке. Фугитивность кислорода стабилизировалась никель-бунзенитовым буфером. Пробирки, в которых находились породы, были открыты со стороны гранодиорита.

В отличие от обычного метасоматоза мощности зон экспериментальных биметасоматических колонок намного меньше, а перепады концентраций компонентов на границах зон заметно больше, что позволяет расценивать эти колонки как наиболее удобные объекты для изучения закономерностей миграции вещества. Строение представленных колонок исследовано с максимально доступной детальностью на микрозонде, рентгенометрически и под микроскопом, в шлифах и в иммерсии. Из-за перегрузки чертежа на концентрационных графиках (рис. 10, 11) не показано содержание Na_2O и K_2O , распределение которых обсуждается в тексте.

Колонка 5, полученная в результате контактового взаимодействия гранодиорита с чистым кальцитовым мрамором, содержит типичные скарновые минералы: пироксен, гранат, волластонит и подобна колонкам природных известковых скарнов (см. рис. 10). Вертикальной пунктирной линией указано местоположение контакта гранодиорита с мрамором. Суммарная мощность пяти приконтактных зон, на границах которых происходит наиболее контрастное изменение концентрации компонентов, составляет всего 0,34 мм. На этом небольшом расстоянии перепады содержания компонентов между соседними зонами достигают десятков весовых процентов. В пределах зон содержание примерно постоянно либо монотонно изменяется в соответствии с колебаниями количественных соотношений между минералами или направленными

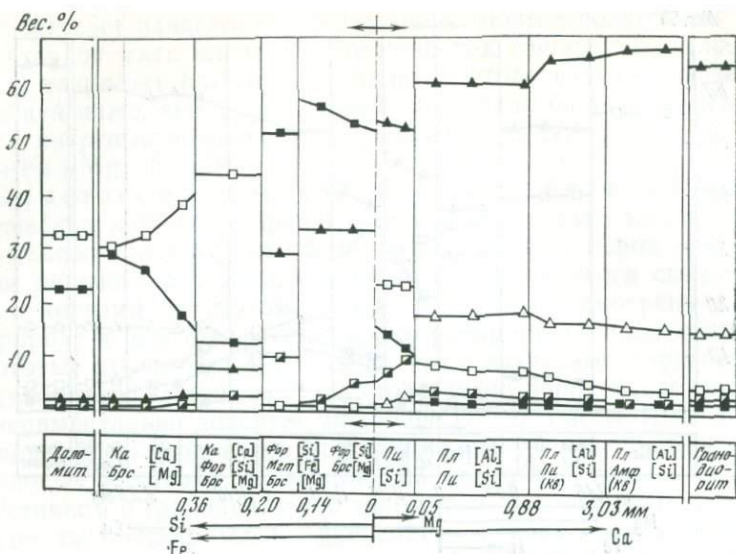


Рис. 11. Строение и состав биметасоматической колонки 6 магnezиальных скарнов в контакте гранодиорита с доломитом (опыт $^{132}/_{12}$). $T=600^{\circ}\text{C}$; $P=1$ кбар; $t=335$ час; кислородный буфер Ni—NiO; раствор 1,0 М NaCl; до опыта рН 6,1; после опыта рН 2,8

Условные обозначения те же, что на рис. 6

регулярным, однонаправленным. В колонке 5 таким поведением обладают Ca и Al, отчасти Si, содержание которых постепенно или ступенчато падает в направлении диффузии.

2. Изменение содержания вполне подвижных компонентов вдоль колонки может сопровождаться разнонаправленными перепадами с возникновением максимумов и минимумов в отдельных зонах. Такими особенностями характеризуются Fe и Mg.

3. Ступенчатые относительные перепады концентрации на границах зон должны быть в общем случае меньше для инертных и больше для вполне подвижных компонентов.

4. Для наиболее подвижных компонентов должна проявляться тенденция выравнивания химического потенциала во всех зонах колонки.

5. Содержание в минерале инертного компонента, с которым связано существование этого минерала как фазы, должно быть достаточно высоким, по-видимому, оно едва ли может быть менее 15—10%.

Исходя из этих положений, на рис. 10 расписаны по фазам инертные компоненты, к которым относятся Al, Si и Ca. Вполне подвижные компоненты можно разделить на две группы. Первая группа включает H_2O , CO_2 , Cl, K и Na, не обнаруживающие при-

знаков сколько-нибудь заметного изменения химического потенциала вдоль колонки. Действительно, калий, например, полностью вынесен в раствор из апогранодиоритовой части колонки, его содержание во всех зонах примерно одинаковое — 0,3—0,4%. Состав плагиоклаза в колонке 5 изменяется незначительно от № 35 в приконтактной пироксен-плагиоклазовой зоне до № 25 в отстоящей от нее на 9 мм плагиоклаз-амфиболовой зоне, что свидетельствует о близком уровне химического потенциала натрия. Ко второй группе подвижных компонентов следует отнести Fe и Mg, характеризующиеся меньшей скоростью выравнивания химических потенциалов, что находит отражение в закономерном изменении состава железо-магнезиальных минералов на протяжении зон, мощность которых измеряется всего лишь десятками микрометров (см. рис. 4). Обобщая изложенное, получаем следующий ряд подвижности компонентов:

(H₂O, CO₂, Cl, K, Na), (Mg, Fe), Ca, Si, Al.

Кремний и алюминий сохраняют инертность в большем числе зон, чем кальций, поэтому помещены в самом конце ряда. Для каждого из них подвижное поведение устанавливается только в одной зоне. Учитывая, что Si мигрирует в область экзоконтакта в ощутимом количестве, а Al — крайне незначительно, можно предположить, что Al наиболее инертен. Однако следует иметь в виду, что ни дальность миграции, ни суммарное количество перемещенного вещества, определенные на основании фиксации компонентов в твердых фазах, в общем случае не могут служить достаточными критериями для суждений о режиме подвижности. На рис. 10 под схемой колонки стрелками отмечено расстояние, на котором в минералах зон обнаруживаются компоненты, мигрирующие в обе стороны от контакта: Ca > Mg = Fe = Si > Al. Определенная таким способом миграционная активность Mg и Fe оказывается такой же, как у Si, и ниже, чем у Ca, что не совпадает с положением этих компонентов в ряду подвижности. Несомненно, что диффузия компонентов в поровом растворе распространяется на большее расстояние, чем это фиксируется по вхождению элементов в твердые фазы. Компонент может перемещаться в растворе в значительном количестве и в то же время вообще не входить в состав твердых фаз, как это имеет место, например, для вполне подвижного натрия, отсутствующего в минералах экзоконтактных зон колонки 5 вследствие специфики их состава. Аналогичным образом ведет себя калий во всех зонах колонки.

При контактовом взаимодействии гранодиорита с доломитом эндоконтактные зоны колонки имеют много общего с зональностью известковых скарнов, сложены пироксеном, плагиоклазом и амфиболом, лишь гранат в этих условиях не образуется (см. рис. 11). Парагенезисы экзоконтактных зон обладают повышенной магнезиальностью, содержат форстерит и брусит. Используя

подход, примененный при анализе режима компонентов в колонке 5, получим несколько иной ряд подвижности:

(H_2O , CO_2 , Cl, K, Na), Fe, Ca, Mg, Al, [Si].

Кремний оказывается инертным во всех зонах колонки, тогда как Al подвижен в мономинеральной пироксеновой зоне. Локальным рентгеноспектральным анализом установлен существенный вынос Al из этой приконтактной зоны, хотя он и не фиксируется в фазах со стороны экзоконтакта. Инертность Mg во всех экзоконтактных зонах доказывается присутствием в них чисто магнезиальной фазы — брусита. Кальций же подвижен в двух из этих зон, откуда он почти полностью вынесен. Этот минимум содержания Ca между двумя максимумами хорошо фиксируется на фотографии участка приконтактных зон колонки 6, сделанной на микрозонде в рентгеновских лучах кальция (см. рис. 2). Для сравнения приведено распределение Si на этом же участке, хотя и неравномерное, но более регулярное, характеризующееся последовательным ступенчатым понижением концентрации от гранодиорита к доломиту. Как и в колонке 5, из всех компонентов гранодиорита наибольшей подвижностью обладают K и Na. Калий полностью вынесен, при этом первичный калиевый полевой шпат замещен плагиоклазом. Интересно, что состав плагиоклаза соответствует № 20—25, независимо от того, образовался ли минерал по калиевому полевому шпату, или по исходному плагиоклазу гранодиорита, имевшему несколько более основной состав (№ 29). Выдержанный состав имеет и амфибол, хотя он также частично унаследованный от гранодиорита, а частично новообразованный по биотиту. Лишь в самых приконтактных зонах, где изменяется режим компонентов (Mg и Al становятся подвижными), заметно проявлена переменность состава минералов, как это было показано для пироксена и форстерита (см. рис. 5). В настоящей работе мы приводим уточненный вариант колонки 6 по сравнению с ранее опубликованным [7]. Уточнение выражается во введении в парагенезисы трех форстеритовых зон дополнительной фазы — брусита, содержание которого в среднем составляет 2—10%, из-за чего этот минерал не был подтвержден рентгеновским анализом. Однако в иммерсии наблюдаются мельчайшие чешуйки брусита, а пересчет химических анализов форстеритовых зон всегда обнаруживает избыток Mg по отношению к Si. Поэтому и новый ряд подвижности несколько отличается от приведенного ранее в сторону большей инертности Mg. Миграционная активность, определенная по дальности (от контакта) фиксации в твердых фазах привносимых компонентов, значительно выше у кальция, чем у магния: $Ca > Fe = Si > Mg > Al$. Аналогичные соотношения между мобильностью Ca и Mg обнаруживает расчет относительного выноса-привноса, выполненный для аподоломитовой части колонки (от контакта до 2,7 мм в сторону доломита):

Ca(-0,15), Mg(+0,30).

Здесь требует дальнейшего выяснения причина обогащения магнием приконтактной области, но вынос Ca из доломита устанавливается несомненно.

Интересные результаты дает расчет миграционной активности компонентов в апогранодиоритовой части колонки, который был сделан как для выносимых, так и для привносимых компонентов (усредненные данные по участку колонки от контакта до 6,3 мм в сторону гранодиорита):

K(-0,89), Fe(-0,26), Mg(-0,24), Si(+0,02), Al(+0,07),
Ca(+0,28), Na(+0,77).

Следует иметь в виду, что пробирка была открыта со стороны гранодиорита, поэтому миграция компонентов гранодиорита происходила не только в сторону доломита, но и в противоположном направлении, с выносом компонентов в раствор NaCl, заполнявший объем автоклава. Приведенные значения показывают, что Si и Al в пределах проанализированного интервала, примыкающего к контакту с доломитом, сохранились примерно в исходном количестве, K, Fe и Mg испытали заметный вынос, а Ca и Na — ощутимый привнос. При этом кальций привносился из доломита и расходовался на образование пироксена по амфиболу и плагиоклаза по микроклину, а натрий поступал из раствора, что вызывало замещение микроклина плагиоклазом, а также некоторую альбитизацию исходного плагиоклаза. По-видимому, не всегда правомерно сравнивать миграционную активность привносимых компонентов с выносимыми по абсолютной величине полученных значений, но если все же такое сопоставление провести, расположив компоненты в порядке уменьшения абсолютных значений, без учета знаков плюс и минус, то полученный ряд, за исключением относительной последовательности Ca и Fe, полностью совпадает с рядом подвижности: K, Na, Ca, Fe, Mg, Al, Si. Точное совпадение, вероятно, является случайным, но оно показывает, что ряд миграционной активности, определенный предложенным способом, в какой-то мере отражает и термодинамическую подвижность компонентов в данных условиях.

ОБСУЖДЕНИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ МИГРАЦИИ И ПОДВИЖНОСТИ ПОРОДОБРАЗУЮЩИХ КОМПОНЕНТОВ В ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ КОЛОНКАХ

Физико-химический анализ парагенетических соотношений минералов в природе показывает, что большинство процессов образования горных пород и руд протекает в условиях открытых систем с вполне подвижными компонентами [14]. Давно стало общепризнанным построение диаграмм, отражающих зависимость фазового и химического состава минеральных ассоциаций от химиче-

ских потенциалов, активностей, фугитивностей вполне подвижных компонентов. В качестве таких компонентов обычно используются H_2O , CO_2 , O_2 , S_2 , Cl , F , а из главных породообразующих чаще других — K и Na , что косвенным образом отражает максимальную подвижность именно этих компонентов при большинстве геохимических процессов. Химические потенциалы вполне подвижных компонентов являются интенсивными параметрами, величина которых задается внешней по отношению к данной системе средой, подобно тому, как внешними условиями задаются значения T и P . Применение правила фаз Коржинского к минеральным парагенезисам обычно позволяет установить довольно однозначно, химические потенциалы каких именно компонентов играли роль факторов равновесия при образовании той или иной метасоматической, метаморфической или рудной минеральной ассоциации. Значительно менее изучены способы, с помощью которых при геохимических процессах задается и поддерживается определенный уровень химических потенциалов вполне подвижных компонентов, а также причины дифференциальной подвижности. Для решения этих важных теоретических вопросов первостепенное значение имеет исследование метасоматической зональности, в которой получают наиболее полное отражение взаимоотношения между равновесными и динамическими характеристиками процесса. На сравнительно небольшом протяжении метасоматической колонки происходит многократное изменение режима подвижности, при этом каждую зону колонки следует рассматривать как самостоятельную открытую систему, характеризующуюся своим набором инертных и вполне подвижных компонентов. Химические потенциалы вполне подвижных компонентов при диффузионном метасоматозе задаются на границах зон и в процессе разрастания колонки поддерживаются на постоянном уровне протекающими здесь реакциями замещения, которые играют роль буферных равновесий.

Экспериментальное исследование диффузионного метасоматоза обнаруживает полную идентичность основных закономерностей строения экспериментальных и природных колонок. Законы, управляющие возникновением и развитием метасоматической зональности, едины, независимо от того, происходит ли процесс в толще горных пород или в экспериментальной пробирке. Это позволяет использовать результаты экспериментальных исследований для анализа закономерностей дифференциальной подвижности компонентов. Если произвести некоторую генерализацию режима подвижности компонентов в рассмотренных экспериментальных метасоматических колонках, то все разнообразие приведенных выше рядов подвижности можно свести к двум основным типам:

I. $K, Na|Ca, Mg, Fe, |Si, Al, Ti$;

II. $Na|Ca, Si, K, Al|Mg, Fe, Ti$.

В этих обобщенных рядах подвижности участвуют только восемь главных породообразующих компонентов. Вода, CO_2 , Cl и другие компоненты раствора, как правило, наиболее подвижные, для упрощения не показаны. Вертикальными линиями компоненты каждого ряда разделены на три группы (слева направо): 1) вполне подвижные во всех зонах; 2) переходящие из инертного во вполне подвижное состояние на протяжении колонки; 3) инертные во всех или почти во всех зонах колонки.

Ряд I отражает усредненный режим подвижности в условиях воздействия кислых и слабокислых растворов (рН 0,4—6,1). В основных чертах он совпадает с последовательностью понижения основности элементов. Этот ряд подвижности с незначительными вариациями выдерживается в экспериментальных колонках грейзенизации, кварц-кальциевого метасоматоза, березитизации, аргиллизации, известкового и магниального биметасоматического скарнообразования. Для него характерно четкое объединение близких по свойствам компонентов в группы возрастающей инертности: 1) щелочи; 2) щелочные земли и железо; 3) кремний, алюминий, титан. Колонки кислотного выщелачивания, приведенные в предыдущем разделе статьи, не анализировались на титан, но исследование на микрозонде близкой по строению колонки березитизации [5] показало, что в кислых условиях титан является наиболее инертным компонентом (обособленным).

Ряд II характеризует подвижность компонентов при щелочном натриевом метасоматозе в условиях высокой щелочности среды (рН 9,5—11,0). Сопоставление с рядом I показывает, что последовательность расположения компонентов претерпевает частичную инверсию: магний и железо становятся инертными во всех зонах колонки и в ряду подвижности меняются местами с кремнием и алюминием, обнаруживающими подвижность в средних и тыловых зонах. Уменьшается подвижность калия. Наиболее интересно достоверно установленное подвижное поведение алюминия в тыловых зонах колонок щелочного метасоматоза, наблюдающееся в природе в редких случаях, что свидетельствует о редкости растворов столь высокой щелочности. В то же время подвижность кремнезема при щелочном метасоматозе — явление вполне обычное, наблюдающееся не только в породах, сравнительно бедных им изначально, но и в гранитах, при замещении их бескварцевыми альбититами. Как и в наших экспериментальных колонках, в метасоматических альбититах, помимо альбита присутствуют богатые железом и магнием щелочные амфиболы и эгирин.

Рассмотрим причины дифференциальной подвижности компонентов. Приведенные ранее схемы строения экспериментальных колонок наиболее наглядно отражают динамику изменения режима подвижности компонентов. В ряду подвижности компоненты расположены в соответствии с последовательностью распо-

ложения в колонке фронтов замещения (границ между зонами), на которых происходят реакции с выделением или поглощением этих компонентов. Чем быстрее продвигается по колонке фронт, сопровождающийся переходом компонента во вполне подвижное состояние, тем подвижнее ведет себя этот компонент при данном типе процесса. Расстояние по колонке для каждого фронта замещения при диффузионном метасоматозе определяется выражением [11]:

$$x = \sqrt{2D \frac{\Delta C}{\Delta S} t}, \quad (2)$$

где x — расстояние от тылового сечения, t — время; D — коэффициент диффузии данного компонента; ΔC — разность концентрации компонента в поровом и исходном растворе; ΔS — разность содержания компонента в единице объема породы по обе стороны от рассматриваемого сечения. В соответствии с законами диффузии, скорость продвижения фронтов замещения замед-

ляется с течением времени $\omega = \frac{x}{\sqrt{t}}$ [13]. Подставляя ω в уравнение (2), получим:

$$\omega = \frac{x}{\sqrt{t}} = \sqrt{2D \frac{\Delta C}{\Delta S}}. \quad (3)$$

Это выражение показывает, что подвижность компонента, которая может быть определена как скорость продвижения фронта замещения, сопровождающегося переходом компонента из инертного во вполне подвижное состояние, будет тем больше, чем выше коэффициент диффузии данного компонента, чем больше перепад его концентрации в растворе и чем меньше перепад содержания в твердой фазе на соответствующем фронте замещения. В свою очередь каждая из этих переменных является функцией условий протекания процесса: T , P , состава раствора, его кислотности, состава породы и др. Значения коэффициентов диффузии в поровых растворах для всех главных породообразующих компонентов пока не измерены. Сопоставление расчетных данных и наших неопубликованных экспериментальных результатов показывает, что в хлоридных растворах уменьшение значений коэффициентов диффузии происходит в соответствии с последовательностью расположения компонентов в ряду подвижности I. Абсолютные величины коэффициентов диффузии для наиболее и наименее подвижных компонентов различаются в несколько раз, по-видимому, максимальное различие едва ли может превышать 10—20-кратное. Исходя из этого, можно полагать, что в разных условиях большей изменчивостью в выражении подвижности (3) должна обладать величина отношения

$\Delta C/\Delta S$. Действительно, содержание различных компонентов в породах может изменяться от 0 до 100%, а вариации концентрации в растворе могут достигать нескольких порядков. Конечно, здесь важны не относительные, а абсолютные различия в значениях ΔC . Максимально возможная разность концентраций будет тем больше, чем выше растворимость данного компонента в насыщенном поровом растворе, равновесном с минералами породы (при выносе), или чем выше концентрация компонента в исходном воздействующем растворе (при привносе), что определяется характеристиками источника раствора.

Все закономерности расположения компонентов в рядах относительной подвижности экспериментальных колонок диффузионного метасоматоза хорошо могут быть объяснены с изложенных позиций теории метасоматической зональности Д. С. Коржинского. Наибольшей подвижностью обладают щелочи, Na и K, компоненты, имеющие максимальные значения коэффициентов диффузии, средние и малые содержания в породах, высокую растворимость в хлоридных растворах. Наиболее инертными компонентами в кислых и близких к нейтральным условиям являются Si и Al, коэффициенты диффузии которых наименьшие, растворимость невелика, а масса в исходных породах значительна. К этой группе относится и титан, содержание которого хотя и небольшое, но растворимость минимальна в связи с возникновением устойчивого окисла (рутила) или сфена. Промежуточную группу составляют компоненты, обладающие промежуточными характеристиками: Ca, Mg и Fe. На примере скарновых колонок хорошо демонстрируется зависимость подвижности от содержания компонента в системе: в магnezиальных скарнах, образующихся на контакте с доломитом, Mg более инертен, чем Ca, тогда как в известковых скарнах, бедных Mg, он приобретает большую подвижность, чем Ca.

Нашими экспериментами установлено, что максимальное влияние на относительную подвижность компонентов оказывает изменение pH воздействующего раствора. Это влияние более сильное и общее, чем роль температуры, давления, концентрации раствора, состава породы и других факторов. Иной режим подвижности компонентов в щелочных условиях (ряд II), несомненно, связан, в первую очередь, с существенными изменениями растворимости в соответствии с принципом кислотно-основного взаимодействия [14]: возрастание щелочности вызывает уменьшение растворимости оснований, и увеличение растворимости кислотных компонентов. Возрастание растворимости Si и Al в условиях высокой щелочности, по-видимому, настолько велико, что этот эффект перекрывает противоположное влияние на подвижность низких значений коэффициентов диффузии и высоких содержаний кремнезема и глинозема в породах. Вместе с тем необходимо отметить, что наиболее универсальный ряд подвижности компонентов I все же обладает определенной «инерционностью». Даже

при таких крайних значениях кислотности-щелочности среды, которые задавались экспериментально и, по-видимому, редко достигаются в природе, ряд подвижности не претерпевал полной инверсии, как это можно было бы предвидеть, исходя только из влияния кислотно-основного взаимодействия, а обнаруживал лишь частичное изменение в ожидаемом направлении (ряд II).

Проведенное сопоставление рядов термодинамической подвижности и миграционной активности компонентов при экспериментальном метасоматозе показало, что эти два понятия нельзя отождествлять. Термодинамическая подвижность всегда характеризует наиболее общие и фундаментальные черты поведения компонентов при данном типе процесса. Миграционная активность, устанавливающаяся по данным химического состава метасоматитов, расчетам привноса-выноса компонентов, фиксирует только конечный результат распределения вещества после завершения рассматриваемого процесса. К тому же достоверная оценка миграционной активности при всей своей кажущейся доступности зависит от метода определения и не всегда дает однозначные результаты. В то же время подвижность и миграционная активность, являясь понятиями родственными, имеют и много общего. По-видимому, примененный нами метод расчета миграционной активности как величины относительной и усредненной для всей колонки в целом позволяет получить значения, наиболее тесно связанные с истинной подвижностью компонентов, поскольку они отражают суммарную, результирующую миграцию компонентов в конкретных условиях, учитывающую растворимость, диффузионный перенос, связывание в твердой фазе, а относительность величин позволяет сравнивать их между собой. Близость, а иногда и тождественность миграционных рядов, определенных таким способом, с рядами подвижности экспериментальных колонок позволяет рекомендовать этот метод как полезный вспомогательный прием при установлении относительной подвижности компонентов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Давиденко И. В. Статистическая оценка относительной подвижности компонентов при метасоматозе.— В кн.: Метасоматизм и рудообразование. М.: Недра, 1975.
2. Жариков В. А., Зарайский Г. П. Экспериментальные исследования метасоматизма, состояние, перспективы.— Геол. рудн. месторожд., 1973, 15, № 4.
3. Жариков В. А., Омеляненко Б. И. Некоторые проблемы изучения изменений вмещающих пород в связи с металлогеническими исследованиями.— В кн.: Изучение закономерностей размещения минерализации при металлогенических исследованиях. М.: Недра, 1965.
4. Зарайский Г. П. Экспериментальное моделирование диффузионной зональности при щелочном метасоматозе.— ДАН СССР, 1969, 184, № 6.
5. Зарайский Г. П. Влияние кислотности-щелочности растворов на миграцию компонентов в экспериментальных метасоматических колонках.— В кн.: Кислотно-основные свойства химических элементов, минералов, горных пород и природных растворов. М.: Изд-во МГУ, 1979.

6. Зарайский Г. П., Зырянов В. Н. Экспериментальное исследование щелочного метасоматоза гранитов.— В кн.: Фазовые равновесия и процессы минералообразования. М.: Наука, 1973.
7. Зарайский Г. П., Лапутина И. П. Распределение вещества в экспериментальных биметасоматических зональных колонках по данным рентгеновского микроанализа.— Геол. рудн. месторожд., 1976, 18, № 2.
8. Зарайский Г. П., Жариков В. А., Стояновская Ф. М. Экспериментальное изучение биметасоматического скарнообразования. Часть 1. Взаимодействие окислов и карбонатов кальция и магния с кварцем.— В кн.: Очерки физико-химической петрологии. М.: Наука, 1974. Вып. IV.
9. Зарайский Г. П., Жариков В. А., Стояновская Ф. М. Экспериментальное изучение биметасоматического скарнообразования. Часть 2. Взаимодействие окислов и карбонатов кальция и магния с алюмосиликатными средами.— В кн.: Очерки физико-химической петрологии. М.: Наука, 1975. Вып. V.
10. Коржинский Д. С. Подвижность и инертность компонентов при метасоматозе.— Изв. АН СССР, Сер. геол., 1936, № 11.
11. Коржинский Д. С. Метасоматическая зональность при околотрещинном метаморфизме и жилы.— Зап. Всесоюз. минер. о-ва, 1946, ч. 75, № 4.
12. Коржинский Д. С. Очерк метасоматических процессов.— В кн.: Основные проблемы в учении о рудных магматогенных месторождениях. М.: Изд-во АН СССР, 1953.
13. Коржинский Д. С. Теория метасоматической зональности. М.: Наука, 1969.
14. Коржинский Д. С. Теоретические основы анализа парагенезисов минералов. М.: Наука, 1973.
15. Шаповалов Ю. Б., Зарайский Г. П. Экспериментальное исследование диффузионной метасоматической зональности при кислотном выщелачивании гранитов.— В кн.: Метасоматизм и рудообразование. М.: Наука, 1974.
16. Шаповалов Ю. Б., Зарайский Г. П. Экспериментальное моделирование средне-низкотемпературных метасоматитов кислотного выщелачивания гранитоидных пород.— В кн.: Метасоматизм и рудообразование. М.: Наука, 1978.

*Институт экспериментальной минералогии АН СССР,
Черноголовка*

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ЛОКАЛЬНЫХ РАВНОВЕСИЙ В МЕТАСОМАТИЧЕСКИХ КОЛОНКАХ КИСЛОТНОГО ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ

И. П. Иванов, М. В. Борисов, А. Ф. Редькин

ВВЕДЕНИЕ

Теоретические основы метасоматических процессов, разработанные Д. С. Коржинским [16—19], позволяют получить количественную оценку физико-химических параметров, контролирующих образование метасоматической зональности. Теоретические модели конкретных метасоматических процессов дают возможность оценить состав и свойства раствора, под воздействием которого происходит зональное замещение исходной породы в условиях

локального равновесия раствора с минеральными ассоциациями во всех зонах метасоматической колонки. На этой основе могут быть исследованы условия растворения, переноса и отложения рудного вещества в процессе метасоматического замещения.

Как известно, теория метасоматической зональности Д. С. Коржинского основана на фундаментальных положениях, которые включают: 1) принцип локальных (мозаичных) равновесий между поровым раствором и породой в условиях открытых систем с вполне подвижными компонентами (ОС с ВПК); 2) принцип дифференциальной подвижности компонентов в пористой, насыщенной флюидом среде (породе); 3) принцип кислотно-щелочного взаимодействия между воздействующим раствором и замещаемой породой.

Разработанные Д. С. Коржинским в 50-х годах на основании этих принципов физико-химические модели инфильтрационного, диффузионного метасоматизма и биметасоматоза были затем подтверждены многократными экспериментальными исследованиями.

Первоначально экспериментальное воспроизведение щелочного метасоматизма с током раствора было выполнено И. П. Ивановым и Ф. В. Сыромятниковым в 1957 г. [12]. Под воздействием медленно протекающего разбавленного щелочного раствора ($H_2O + NaCl + Na_2CO_3$) на исходную кварц-куммингтонитовую породу при $T = 400 - 600^\circ C$ и $P = 1000$ бар была получена следующая колонка зон: кварц-куммингтонитовая порода \rightarrow кварц + родусит + магнетит \rightarrow родусит + магнетит \rightarrow эгирин. В 1959—1962 гг. были выполнены эксперименты по зональному замещению кварц-биотитовой породы с образованием альбититов в статических и динамических условиях [7—9, 23]. Затем Ю. В. Казицыным и др. [15] была воспроизведена диффузионная колонка по гранитам с образованием низкотемпературных слюдяных и глинистых минералов.

Начиная с 1968 г. были выполнены систематизированные экспериментальные исследования В. А. Жариковым и Г. П. Зарайским с сотрудниками по моделированию в статических условиях диффузионных колонок различных формаций: щелочного метасоматизма, кислотного выщелачивания, биметасоматических колонок по замещению силикатных, алюмосиликатных и карбонатных пород и др. [1—6, 25]. Из зарубежных исследований по экспериментальному замещению карбонатов и полевых шпатов существуют работы Л. Л. Эймса [27], Е. Д. Гловера и Р. Е. Сипела [29], Г. Винклера и В. Иоганеса [31, 34], А. Гофмана [30], Р. Видаля [33].

Таким образом, сейчас уже нет сомнений в справедливости принципов, выдвинутых Д. С. Коржинским.

В этой статье представлены результаты комплексного изучения метасоматической зональности в простейших колонках стадии кислотного выщелачивания (на количественной основе), ко-

торые включают термодинамическое исследование граничных реакций с привлечением ЭВМ, экспериментальную проверку расчетов и моделирование на ЭВМ зональности в колонках в условиях локальных равновесий, дифференциальной подвижности компонентов и кислотно-щелочного взаимодействия между породой и раствором. К сожалению, мы пока не можем рассчитать локальные равновесия граничных реакций в колонках при постоянном объеме породы, когда критерием равновесия является минимум изохорно-изотермического потенциала ОС с ВПК ($\Delta F = \min$), так как отсутствуют константы кристаллизационного давления минералов. Однако эти равновесия могут быть с успехом рассчитаны для условий, когда критерием равновесия является минимум изобарно-изотермического потенциала системы ($\Delta G = \min$). В этом случае следует учитывать явления, связанные с изменением объема породы при метасоматизме (возможность контракции породы и др.). Однако дефицит объема породы может быть компенсирован переотложением избыточного кварца, а также увеличением пористости метасоматической породы.

Рассмотрены простейшие метасоматические колонки трех формаций кислотного выщелачивания: грейзенов, вторичных кварцитов (кварц-серицитовых метасоматитов) и березитов. Грейзенизация представляет типичный пример приконтактового выщелачивания в условиях средних глубин и проявляется в кровле куполов гранитных массивов. Она захватывает как граниты, так и вмещающие породы, обогащенные кремнекислотой и глиноземом. Образование вторичных кварцитов связано с сольфатарным и приконтактовым выщелачиванием кислых пород субвулканических комплексов. Этот процесс характеризуется широким площадным распространением и малыми глубинами. Березитизация пород кислого состава связана с низкотемпературными проявлениями околожильного метасоматизма, приуроченного к зонам трещиноватости. Наиболее интенсивно она развита в участках образования мощных кварцевых жил на малых и умеренных глубинах. Под березитами в данном случае понимаются метасоматиты, в которых главная зона сложна ассоциациями — от кварц-серицит-анкерит-пиритовой до кварц-серицит-пиритовой. Последние можно назвать кварц-серицит-пиритовыми метасоматитами. В табл. 1 представлена зональность в колонках метасоматитов указанных формаций.

Во всех колонках число минералов уменьшается в направлении от главной зоны к тыловой. Последовательность замещения минералов на границах зон такова. Сначала выносятся кальцит, затем замещается хлорит, за ним — альбит, микроклин, пирит и серицит (мусковит). Замещение заканчивается зоной полного окварцевания породы. Четко устанавливается кислотное выщелачивание исходной породы. Наблюдаются последовательный вынос щелочных земель, щелочей, железа, глинозема и привнос кремнекислоты. Для колонок, представленных в табл. 1, установ-

ливается единый ряд дифференциальной подвижности компонентов: H_2O , CO_2 , O_2 , S_2 , CaO , MgO , Na_2O , K_2O , Fe , Al_2O_3 . Отсюда можно заключить, что физико-химические условия образования рассмотренных формаций должны быть весьма близкими, о чем свидетельствуют однотипные минеральные ассоциации в зонах и единый ряд относительной подвижности компонентов в них, хотя геологическая история этих формаций различна.

Термодинамическое моделирование локальных равновесий в конкретной метасоматической колонке на количественной основе состоит в том, что эта колонка описывается последовательным рядом ОС с ВПК, взаимосвязанных между собой режимом дифференциальной подвижности компонентов. Причем каждая из этих систем представляет отдельную зону колонки в отношении инертных компонентов. Составы и последовательность таких систем, а также набор интенсивных и экстенсивных факторов равновесия в каждой из них определяются составом исходной породы, минеральными парагенезисами зон и рядом дифференциальной подвижности компонентов, которые устанавливаются для исследуемой колонки на основании ее детального геолого-петрографического изучения.

Такая модель, в которой частные системы (зоны) «скреплены» единым рядом дифференциальной подвижности компонентов, позволяет выявить все граничные реакции между соседними зонами и рассчитать равновесия этих реакций в зависимости от температуры, давления флюида и химических потенциалов ВПК. Топологический анализ показывает, что для каждой из рассматриваемых систем в колонке все последующие системы являются внешней средой и представляют именно ту полупроницаемую мембрану, которая формирует воздействующий раствор. Поэтому для каждой системы (зоны) из большого количества теоретически допустимых ВПК мы можем однозначно выделить только виртуальные ВПК (термин введен В. А. Жариковым), от значений химических потенциалов которых зависят минеральные равновесия. При этом число степеней свободы в системе резко сокращается по сравнению с теоретической ОС с ВПК. В результате оказывается, что граничные равновесия в колонке реализуются по принципу «маловариантных» равновесий. Переход виртуального компонента на границе зон из режима вполне подвижного в режим инертного означает то, что воздействующий раствор на этой границе насыщается указанным компонентом по отношению к буферной минеральной ассоциации, слагающей фронтальную зону. В порядке первого приближения принимается, что давление на минералы равно давлению флюида.

Исходя из рассмотренных посылок, мы исследовали граничные реакции между зонами в колонке березитов (табл. 2). Эти реакции справедливы и для других колонок, приведенных в табл. 1.

Таблица 1. Метасоматические колонки некоторых формаций кислотного выщелачивания алюмосиликатных пород с высоким содержанием калиевого полевого шпата

Метасоматическая формация	Исходная порода	Зоны колонки						
		1	2	3	4	5	6	7
Грейзены	Гранит	$K\varphi + K\mu +$ $+ Ab + Bu +$ $+ Mc + Ka$	$K\varphi + K\mu +$ $+ Ab + Bu +$ $+ Mc$	$K\varphi + K\mu +$ $+ Ab + Mc$	$K\varphi + K\mu +$ $+ Mc$	$K\varphi + Mc$	$K\varphi$	
Вторичные кварциты (кварц-серицитовые метасоматиты) [16, 10]	Гранит, $K\varphi$ -порфир, эффузивы кислого состава и др.	$K\varphi + K\mu +$ $+ Ab + Xл +$ $+ Сер + Ka$	$K\varphi + K\mu +$ $+ Ab + Xл +$ $+ Сер$	$K\varphi + K\mu +$ $+ Ab + Сер$	$K\varphi + K\mu +$ $+ Сер$	$K\varphi + Сер$ ($K\varphi + Kл$) ($K\varphi + Пф$) ($K\varphi + Анд$)	$K\varphi$	
Березиты [21]	То же	$K\varphi + K\mu +$ $+ Ab + Xл +$ $+ Сер +$ $+ Ka + Пт$	$K\varphi + K\mu +$ $+ Ab + Xл +$ $+ Сер + Пт$	$K\varphi + K\mu +$ $+ Ab +$ $+ Сер + Пт$	$K\varphi + K\mu +$ $+ Сер + Пт$	$K\varphi + Сер +$ $+ Пт$	$K\varphi + Сер$	$K\varphi$

Ряд дифференциальной подвижности компонентов H_2O, O_2, CO_2, S_2 CaO MgO Na_2O K_2O FeO Al_2O_3

Примечание. Приняты следующие условные сокращения минералов: *Ab* — альбит; *Анд* — андалузит; *Bu* — биотит; *Ka* — кальцит; $K\varphi$ — кварц; *Kл* — каолинит; *Kμ* — калиевый полевой шпат; *Mc* — мусковит; *Прг* — парагонит; *Пт* — пирит; *Пф* — пирофиллит; *Сер* — серицит; *Xл* — хлорит.

Таблица 2. Граничные реакции гидролиза в колонке березитов (компоненты раствора показаны в виде окислов)

Границы зон	Реакция	Изменение объема породы (ΔV_s , кал/бар)
1—2	$Ka = CaO_{(p-p)} + CO_2$	-0,883
2—3	$1/3 Xл + 1/3 Knu + 2/3 S_{2(p-p)} = Kв + 2/3 Пт + MgO_{(p-p)} + H_2O$	-0,747
3—4	$2 Аб + Knu + H_2O = 6 Kв + Cep + Na_2O_{(p-p)}$	-0,775
4—5	$3 Knu + H_2O = 6 Kв + Cep + K_2O_{(p-p)}$	-1,203
5—6	$Пт + 1/2 O_2 = FeO_{(p-p)} + S_{2(p-p)}$	-0,572
6—7	$2/3 Cep = 2 Kв + Al_2O_{3(p-p)} + 1/3 K_2O_{(p-p)} + 2/3 H_2O$	-0,056

Как видно из табл. 2, в рассматриваемой колонке реализуются реакции двух типов: 1) простые реакции конгруэнтного растворения минералов; к ним относятся реакции выноса кальцита и пирита; 2) сложные реакции инконгруэнтного растворения минералов с замещением их минеральными ассоциациями соседней (тыловой) зоны; к ним относятся реакции разложения хлорита, альбита, калиевого полевого шпата и серицита. Все реакции идут с уменьшением объема. Отсутствие контракции в породе мы объясняем тем, что параллельно с указанными реакциями идет реакция переотложения избыточного кварца, которая компенсирует изменение объема, связанное с протеканием граничных реакций. В данном случае роль «вполне подвижного минерала» [16] играет избыточный кварц. Поэтому мы можем выразить граничные реакции в колонке березитов без изменения объема породы в следующем виде:

- (1—2) $Ka + 1,629 SiO_{2(p-p)} = 1,629 Kв + CaO_{(p-p)} + CO_2$;
- (2—3) $Xл + Knu + 2 S_{2(p-p)} + 2,756 SiO_{2(p-p)} = 5,756 Kв + 2 Пт + 3 MgO_{(p-p)} + 3 H_2O$;
- (3—4) $2 Аб + Knu + H_2O + 1,43 SiO_{2(p-p)} = 7,43 Kв + Cep + Na_2O_{(p-p)}$;
- (4—5) $3 Knu + H_2O + 2,22 SiO_{2(p-p)} = 8,22 Kв + Cep + K_2O_{(p-p)}$;
- (5—6) $Пт + 0,5 O_2 + 1,055 SiO_{2(p-p)} = 1,055 Kв + FeO_{(p-p)} + S_{2(p-p)}$;
- (6—7) $2 Cep + 0,205 SiO_{2(p-p)} = 6,205 Kв + 3 Al_2O_3 + K_2O_{(p-p)} + 2 H_2O$.

Обоснование такого допущения будет приведено после термодинамических расчетов.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ГРАНИЧНЫХ РЕАКЦИЙ С УЧАСТИЕМ ВОДНО-СОЛЕВОГО РАСТВОРА

При изучении природных метасоматитов наиболее важное значение имеет выявление состава и свойств реального водно-солевого раствора, который, преобразуя породу, находится в сложном локальном равновесии с минеральными ассоциациями зон в исследуемой колонке. Этот раствор является первоисточником для газово-жидких включений в минералах. Он же служит агентом растворения, переноса и отложения рудных компонентов в процессе формирования метасоматической колонки.

Анализ минеральных парагенезисов в простейшей колонке березитов показывает, что состав исходного раствора (флюида) ступенчато усложняется вдоль колонки при движении его в направлении от тыловой зоны к головной, в соответствии с рядом относительной подвижности нелетучих компонентов в колонке (см. табл. 1). Насыщение раствора компонентами породы происходит в последовательности: Al_2O_3 , FeO , K_2O , Na_2O , MgO , CaO . Летучие компоненты H_2O , CO_2 , O_2 , S_2 присутствуют во всех зонах колонки. При этом в пределах колонки раствор насыщен кремнекислотой, так как во всех зонах присутствует избыточный кварц. В условиях реального водно-солевого раствора все эти компоненты находятся в виде солей, кислот и оснований в равновесии с их продуктами диссоциации, гидролиза и комплексобразования. При этом даже в случае простейших колонок, рассмотренных нами, в растворе могут присутствовать также «проходящие» компоненты (например, хлор), которые не фиксируются в минералах. В более сложных случаях нагрузка раствора может быть осложнена рядом других солей, кислот и оснований.

Успехи, достигнутые в электрохимии гидротермальных растворов [20, 22, 24], и применение машинной техники позволяют провести расчеты минеральных равновесий граничных реакций с участием водно-солевых растворов до температуры $300^\circ C$, которая для березитов является оптимальной. В общем виде решение поставленной задачи сводится к решению системы уравнений материального баланса и действующих масс (констант равновесия) в условиях электронейтральности исследуемой системы. На первой стадии исследований мы провели расчеты равновесий только двух граничных реакций (4—5) и (3—4), показанных в табл. 2. В состав раствора были включены только компоненты, формирующие ряд дифференциальной подвижности их в колонке березитов плюс «проходящий» компонент — хлор. С участием этого водно-солевого раствора исследуемые реакции выразятся так:

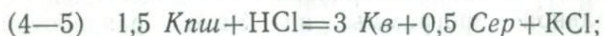


Таблица 3. Значения стандартной свободной энергии, Гиббса для минералов и частиц в водном растворе

Минерал	Формула	Мольный объем V , кал/бар	$-\Delta G_T^0$, ккал		Литературный источник
			200° С	300° С	
<i>Кв</i>	SiO ₂	0,542	197,009	192,659	[32]
<i>Анд</i>	Al ₂ SiO ₅	1,232	563,434	551,534	[32]
<i>Пф</i>	Al ₂ Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂	3,036	1207,094	1158,735	Данные авторов
<i>Кл</i>	Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄	2,379	862,652	836,817	» »
<i>Кпш</i>	KAlSi ₃ O ₈	2,606	861,377	843,644	[32]
<i>Аб</i>	NaAlSi ₃ O ₈	2,392	852,491	834,386	[32]
<i>Сер</i>	KAl ₃ Si ₃ O ₁₀ (OH) ₂	3,363	1284,937	1264,313	Данные авторов
<i>Прг</i>	NaAl ₃ Si ₃ O ₁₀ (OH) ₂	3,158	1269,480	1238,894	» »
	H ₂ O ^г		52,312	51,481	[32]
	H ₂ O ^ж		52,670	51,481	[32]
	H ⁺		0	0	[22]
	OH ⁻		25,58	16,82	[22]
	K ⁺		71,55	72,78	[22]
	KCl ⁰		97,88	96,09	[22]
	Na ⁺		66,88	67,11	[22]
	NaCl ⁰		91,49	91,18	[22]
	HCl ⁰		22,93	19,22	[22]
	Cl ⁻		24,75	19,66	[22]
	Al ³⁺		107,43	97,93	[22]
	AlOH ²⁺		155,22	146,35	[22]
	Al(OH) ₂ ⁺		205,18	198,76	[22]
	Al(OH) ₃ ⁰		247,97	238,66	[22]
	AlCl ²⁺		140,84	135,35	[22]
	H ₂ SiO ₄ ²⁻		247,18	222,36	[22]
	H ₃ SiO ₄ ⁻		272,01	253,88	[22]
	H ₄ SiO ₄ ⁰		292,34	280,95	[22]

Расчеты проводились в интервале температур 25—300° С (в статье приведены данные для интервала 200—300° С) при давлении 1000 бар. Поиск моновариантных ассоциаций $Kв + Сер + Kпш$ и $Kв + Сер + Kпш + Аб$ (в координатах $T - \lg RCl/HCl$) из всего набора минералов, слагающих колонку, и определение равновесного с ним водного раствора (с учетом явлений диссоциации, гидролиза и комплексобразования) осуществлены с помощью специальной программы на ЭВМ, разработанной Ю. В. Шваровым и др. [26, 22]. Она основана на нахождении минимума свободной энергии системы в положении равновесия. Принята модель разбавленного раствора-электролита с исполь-

зованием уравнения Дебая — Хюккеля (второе приближение), что дает достоверные результаты даже при ионных силах раствора порядка 2,0—3,0 [20, 24]. Константы минералов и частиц, необходимые для растворов, приведены в табл. 3.

Задачу определения равновесий выделенных реакций с участием простейшего галоидного раствора можно назвать теоретическим экспериментом, поскольку, как и в реальном эксперименте, мы закладываем в расчет определенное количество твердых фаз, определенное соотношение раствора и твердых фаз; последовательно задаем различную концентрацию соли, кислоты (или щелочи); доводим реакцию до равновесия и определяем фазовый состав системы.

По реакции (4—5) $1,5 K_{пш} + HCl = 3 K_{\beta} + 0,5 Ser + KCl$ теоретический эксперимент проводили следующим образом. В соответствии с реальными экспериментами берется 30 мг навески по стехиометрии реакции, 1 M раствор KCl и нужное количество HCl (или KOH). Объем раствора определяется через коэффициент заполнения ампулы. Количество навески пересчитывается на 1 кг H₂O. Получены следующие значения (в моль минерала):

<i>T</i> , °C	<i>K_{пш}</i>	<i>K_β</i>	<i>Ser</i>
200	0,0648	0,1296	0,0216
300	0,0723	0,1446	0,0241

Эти мольные количества минералов вводились в реакцию при заданной температуре с 1 кг H₂O плюс 1 моль KCl и различные концентрации HCl (KOH). При достижении равновесия (проведение расчета) мы фиксировали состав раствора и минеральный состав навески, а также мольные количества минералов в ней. Постепенно увеличивая концентрацию HCl или KOH, можно отметить все двухминеральные (дивариантные) и трехминеральные (моновариантные) ассоциации в зависимости от параметров *T* и $\lg [KCl]/[HCl]$ при $P = \text{const}$ (набор минералов включал: *K_β*, *Пф*, *Кл*, *Анд*, *Ser*, *K_{пш}*) и те составы исходных растворов, с которыми они находятся в равновесии.

По реакции (3—4) $Ab + 0,5 K_{пш} + HCl = 3 K_{\beta} + 0,5 Ser + NaCl$ проводились аналогичные расчеты. Минералы поступают в реакцию в следующих соотношениях:

<i>T</i> , °C	<i>Ab</i>	<i>K_{пш}</i>	<i>K_β</i>	<i>Ser</i>
200	0,0442	0,0221	0,1326	0,0221
300	0,0492	0,0246	0,1476	0,0246

Далее считаем отдельные задачи при увеличении HCl (NaOH) в растворе. В расчете получены все четырехминеральные ассоциации (в выбранных пределах кислотности) и часть трех- и двухминеральных ассоциаций из указанного набора минералов с добавлением *Ab* и *Прг*. В обеих реакциях давление воды учитывалось по [28]. Полученная информация отражена в табл. 4—8 и на рис. 1, 2. В реакции (4—5) с участием водно-солевого рас-

Таблица 4. Результаты расчета равновесия реакции $1,5 Kпш + HCl = 3 Kв + 0,5 Сер + KCl$, с балансом вещества

($t = 200^\circ C$; $\Sigma m K = m_{K^+} + m_{KCl^\circ}$; $\Sigma m H = m_{H^+} + m_{HCl^\circ}$)

Элементы в исходном растворе	Исходный раствор, моль/1000 г H ₂ O			Равновесный раствор		Твердые фазы (минерал и его мольное количество)			
	HCl	KCl	KOH	$\lg \frac{\Sigma m K}{\Sigma m H}$	pH	<i>Kв</i>	<i>Сер</i>	<i>Kпш</i>	<i>Kл</i>
						0,1296	0,0216	0,0648	—
K = const; Cl ≠ const	0,7	1,0	—	0,684	0,976	0,3774	—	—	—
	0,5	1,0	—	1,053	1,334	0,3540	—	—	0,0058
	0,1	1,0	—	1,926	2,176	0,2480	—	—	0,0323
	0,08	1,0	—	2,827	3,079	0,2477	0,0080	—	0,0264
	0,06	1,0	—	2,826	3,085	0,2477	0,0280	—	0,0114
	0,05	1,0	—	2,825	3,088	0,2477	0,0380	—	0,0039
	0,04	1,0	—	6,234	6,500	0,2383	0,0416	0,0047	—
	0,02	1,0	—	6,233	6,505	0,1783	0,0316	0,0347	—
	0,01	1,0	—	6,231	6,508	0,1483	0,0266	0,0497	—
	0,001	1,0	—	6,231	6,511	0,1213	0,0221	0,0632	—
	0,0001	1,0	—	6,230	6,511	0,1186	0,0217	0,0645	—
	0,0001	0,999	0,001	6,230	6,511	0,1156	0,0212	0,0660	—
	0,0001	0,99	0,01	6,229	6,514	0,0886	0,0167	0,0795	—
	0,0001	0,95	0,05	8,409	8,706	—	0,0005	0,1281	—
	0,0001	0,9	0,1	9,307	9,606	—	0,0008	0,1273	—
0,0001	0,5	0,5	10,187	10,50	—	0,0030	0,1205	—	
K ≠ const; Cl = const	0,0001	1,0	0,0001	6,230	6,511	0,1183	0,0216	0,0647	—
	0,0001	1,0	0,0005	6,230	6,511	0,1171	0,0214	0,0653	—
	0,0001	1,0	0,001	6,230	6,511	0,1156	0,0212	0,0660	—
	0,0001	1,0	0,005	6,230	6,511	0,1036	0,0192	0,0720	—
	0,0001	1,0	0,01	6,230	6,511	0,0886	0,0167	0,0795	—
	0,0001	1,0	0,05	8,425	8,703	—	0,0005	0,1281	—
	0,0001	1,0	0,1	9,339	9,601	—	0,0008	0,1273	—
	0,0001	1,0	0,5	10,331	10,480	—	0,0028	0,1211	—

твора вполне подвижными компонентами являются: $m_{KCl} = m_{K^+} + m_{KCl^\circ}$ и $m_{HCl} = m_{H^+} + m_{HCl^\circ}$; в реакции (3—4) соответственно — $m_{NaCl} = m_{Na^+} + m_{NaCl^\circ}$ и $m_{HCl} = m_{H^+} + m_{HCl^\circ}$.

Информация представлена в сокращенном виде, так как количество полученных на ЭВМ данных весьма велико. В табл. 4, 5 показана зависимость равновесия реакции $Kпш = Kв + Сер$ от температуры и концентрации HCl, KCl и KOH в растворе. Показан подход к положению равновесия в последовательности: $Kв \rightarrow Kв + Kл \rightarrow Kв + Kл + Сер \rightarrow Kв + Сер \rightarrow Kв + Сер + Kпш$, что также характеризует зональность в колонке кислотного выщелачивания. Выявляется резкий скачок pH в растворе при изменении кон-

Таблица 5. Результаты расчета равновесия реакции $1,5 Kпш + HCl = 3 Kв + 0,5 Сер + KCl$, с балансом вещества

($t = 300^\circ C$; $\Sigma m K = m_{K^+} + m_{KCl^0}$; $\Sigma m H = m_{H^+} + m_{HCl^0}$)

Элементы в исходном растворе	Исходный раствор, моль/1000 г H ₂ O			Равновесный раствор		Твердые фазы (минерал и его мольное количество)			
	HCl	KCl	KOH	$\lg \frac{\Sigma m K}{\Sigma m H}$	pH	Kв	Сер	Kпш	Kл
						0,1446	0,0241	0,0723	—
K=const; Cl≠const	0,7	1,0	—	0,640	1,042	0,3826	—	—	0,0064
	0,5	1,0	—	0,719	1,140	0,3294	—	—	0,0197
	0,1	1,0	—	2,209	2,573	0,2634	0,0032	—	0,0337
	0,01	1,0	—	5,060	5,453	0,1486	0,0291	0,0573	—
	0,001	1,0	—	5,060	5,455	0,1216	0,0246	0,0708	—
	0,00	1,0	—	5,060	5,455	0,1189	0,0241	0,0722	—
	0,0001	0,999	0,001	5,060	5,456	0,1159	0,0236	0,0737	—
	0,0001	0,99	0,01	5,059	5,458	0,0888	0,0191	0,0872	—
	0,0001	0,9	0,1	9,103	9,521	—	0,0003	0,1438	—
	0,0001	0,5	0,5	9,970	10,42	—	0,0004	0,1434	—
	0,0001	0,3	0,7	10,100	10,56	—	0,0005	0,1431	—
K≠const; Cl=const	0,0001	1,0	0,0001	5,060	5,455	0,1185	0,0241	0,0723	—
	0,0001	1,0	0,0005	5,060	5,455	0,1173	0,0239	0,0729	—
	0,0001	1,0	0,001	5,060	5,455	0,1159	0,0236	0,0737	—
	0,0001	1,0	0,005	5,060	5,455	0,1039	0,0216	0,0797	—
	0,0001	1,0	0,01	5,060	5,456	0,0888	0,0191	0,0872	—
	0,0001	1,0	0,05	7,842	8,238	—	0,0005	0,1430	—
	0,0001	1,0	0,10	9,132	9,514	—	0,0003	0,1438	—
	0,0001	1,0	0,5	10,110	10,40	—	0,0004	0,1434	—

центрации HCl в растворе от 0,05 до 0,04 *m* при 200°С и от 0,1 до 0,01 *m* при 300°С, он приходится на поле стабильности *Kв*+*Сер*. Виден размах концентраций HCl (KOH), который удерживается буферным действием тройной ассоциации *Kв*+*Сер*+*Kпш*. Положение равновесия реакции $Kпш = Kв + Сер$ при 200°С отвечает значениям в растворе $\lg \frac{\Sigma m K}{\Sigma m H} = 6,23$ и pH 6,53; при 300°С — $\lg \frac{\Sigma m K}{\Sigma m H} = 5,06$ и pH 5,46.

В табл. 6, 7 можно видеть аналогичные зависимости для реакции $Аб + Kпш = Kв + Сер$. Осуществлен подход к положению равновесия через ассоциации: $Kв \rightarrow Kв + Kл \rightarrow Kв + Сер + Kл \rightarrow Kв + Сер + Kл + Прг \rightarrow Kв + Сер + Аб + Прг \rightarrow Kв + Сер + Аб \rightarrow Kв + Сер + Kпш + Аб$. Положение равновесия: при 200°С $\lg \frac{\Sigma m Na}{\Sigma m H} = 7,95$, pH 8,27; при 300°С $\lg \frac{\Sigma m Na}{\Sigma m H} = 6,40$, pH 6,80.

Таблица 6. Результаты расчета реакции $Аб+0,5 Кши+HCl=3 Кв+0,5 Сер+NaCl$, с балансом вещества ($t=200^{\circ}C$; $\Sigma m Na=m_{Na+}+m_{NaCl}$; $\Sigma m H=m_{H+}+m_{HCl}$)

Элементы в исходном растворе	Исходный раствор, моль/1000 г H ₂ O			Равновесный раствор		Твердые фазы (минерал и его мольное количество)						
	HCl	NaCl	NaOH	lg $\frac{\Sigma m Na}{\Sigma m H}$	pH	Кв	Сер	Кши	Аб	Кл	Прз	
						0,1326	0,0221	0,0221	0,0442	—	—	
Na=const; Cl≠const	0,7	1,0	—	0,688	1,017	0,3865	—	—	—	—	—	
	0,5	1,0	—	1,068	1,387	0,3616	—	—	—	0,0062	—	
	0,4	1,0	—	1,977	2,273	0,2540	—	—	—	0,0331	—	
	0,08	1,0	—	4,352	4,647	0,2538	0,0084	—	—	0,0268	—	
	0,06	1,0	—	4,706	5,001	0,2538	1,0284	—	—	0,0118	—	
	0,5	1,0	—	5,140	5,435	0,2538	0,0384	—	—	0,0043	—	
	0,056	1,0	—	5,157	5,453	0,2538	0,0386	—	—	0,0013	0,0038	
	0,044/	1,0	—	6,625	6,921	0,2537	0,0387	—	—	—	0,0055	
	0,042	1,0	—	7,642	7,939	0,2526	0,0387	—	0,0002	—	0,0055	
	0,04	1,0	—	7,642	7,939	0,2466	0,0387	—	0,0032	—	0,0045	
	0,02	1,0	—	7,789	8,095	0,1889	0,0336	—	0,0318	—	—	
	0,01	1,0	—	7,802	8,183	0,1607	0,0289	—	0,0458	—	—	
	0,001	1,0	—	7,928	8,244	0,1351	0,0247	—	0,0585	—	—	
	0,0001	1,0	—	7,933	8,249	0,1325	0,0243	—	0,0598	—	—	
	0,0001	0,999	0,001	7,938	8,255	0,1297	0,0238	—	0,0612	—	—	
	0,0001	0,99	0,01	7,950	8,271	0,1031	0,0194	0,0035	0,0709	—	—	
	0,0001	0,98	0,02	7,950	8,274	0,0731	0,0144	0,0088	0,0866	—	—	
	0,0001	0,95	2,05	8,316	8,651	—	0,0020	0,0219	0,1048	—	—	
	0,0001	0,9	0,1	9,192	9,526	—	0,0029	0,0214	0,1026	—	—	
	0,0001	0,5	0,5	10,109	10,109	—	0,0113	0,0162	0,0824	—	—	
	0,0001	0,3	0,7	10,265	10,265	—	0,0156	0,0137	0,0722	—	—	
	Na≠const; Cl=const	0,0001	1,0	0,001	7,938	8,255	0,1297	0,0238	—	0,0612	—	—
		0,0001	1,0	0,005	9,950	8,267	0,1180	0,0219	0,0008	0,0662	—	—
0,0001		1,0	0,01	7,950	8,267	0,1030	0,0194	0,0033	0,0712	—	—	
0,0001		1,0	0,05	8,322	8,647	—	0,0020	0,0206	0,1061	—	—	
0,0001		1,0	0,1	9,224	9,520	—	0,0028	0,0188	0,1053	—	—	

Таблица 7. Результаты расчета равновесия реакции $Ab + 0,5 Kfs + HCl = 3 Kfs + 0,5 Ser + NaCl$, с балансом вещества $t = 300^\circ C$; $\Sigma m Na = m_{Na+} + m_{NaCl}$; $\Sigma m H = m_{H+} + m_{HCl}$

Элементы в исходном растворе	Исходный раствор, моль/1000 г H ₂ O			Равновесный раствор		Твердые фазы (минерал и его мольное количество)					
	HCl	NaCl	NaOH	lg $\frac{\Sigma m Na}{\Sigma m H}$	pH	Kfs	Ser	Kfs	Ab	Ka	Prs
						0,1476	0,0246	0,0246	0,0492	—	—
Na=const; Cl≠const	0,7	1,0	—	0,613	1,063	0,3864	—	—	—	0,0077	—
	0,5	1,0	—	0,682	1,115	0,3333	—	—	—	0,0309	—
	0,1	1,0	—	2,821	3,172	0,2693	—	—	—	0,0369	—
	0,08	1,0	—	3,697	4,045	0,2692	0,0186	—	—	0,0220	—
	0,06	1,0	—	4,004	4,352	0,2692	0,0343	—	—	0,0080	—
	0,05	1,0	—	4,004	4,355	6,269	0,0344	—	—	0,0005	0,0042
	0,04	1,0	—	6,180	6,537	0,2417	0,0345	—	0,0137	—	0,0141
	0,02	1,0	—	6,181	6,544	0,1816	0,0346	—	0,0437	—	0,0101
	0,01	1,0	—	6,247	6,616	0,1517	0,0296	—	0,0587	—	—
	0,001	1,0	—	6,295	6,669	0,1247	0,0251	—	0,0722	—	—
	0,0001	1,0	—	6,300	6,674	0,1221	0,0247	—	0,0735	—	—
	0,0001	0,999	0,001	6,304	6,670	0,1191	0,0242	—	0,0750	—	—
	0,0001	0,99	0,01	6,341	6,723	0,0921	0,0197	—	0,0885	—	—
	0,0001	0,98	0,02	6,378	6,765	0,0621	0,0147	—	0,1035	—	—
	0,0001	0,96	0,04	6,400	6,797	0,0020	0,0047	0,0068	0,1267	—	—
	0,0001	0,95	0,05	7,950	8,349	—	0,0014	0,0104	0,1332	—	—
	0,0001	0,9	0,1	9,132	9,964	—	0,0007	0,0103	0,1351	—	—
	0,0001	0,5	0,5	9,964	10,42	—	0,0011	0,0026	0,1418	—	—
	0,0001	0,3	0,7	10,080	10,56	—	0,0033	—	0,1438	—	—
	Na≠const; Cl=const	0,0001	1,0	0,001	0,303	6,678	0,1191	0,0242	—	0,0750	—
0,0001		1,0	0,005	6,322	6,697	0,1071	0,0222	—	0,0810	—	—
0,0001		1,0	0,01	6,340	6,718	0,0921	0,0197	—	0,0885	—	—
0,0001		1,0	0,03	6,405	6,787	0,0321	0,0097	0,0003	0,1181	—	—
0,0001		1,0	0,05	7,962	8,343	—	0,0013	0,0085	0,1350	—	—
0,0001		1,0	0,1	9,162	9,533	—	0,0007	0,0066	0,1388	—	—

Таблица 8. Образец выдачи результатов расчета равновесия с участием частиц для исходного раствора $\text{H}_2\text{O} + \text{KCl} + \text{HCl}$ ($m_{\text{KCl}}=1,0$ моль/1000 г H_2O ; $m_{\text{HCl}}=0,01$ моль/1000 г H_2O) при температуре $573,15^\circ \text{K}$

Водный раствор (рН 5,453, $I=0,3717$)			Осадок	
частица	моляльность	γ_i	твердая фаза	число молей
H^+	$8,392 \cdot 10^{-6}$	0,4200	<i>Kв</i>	0,1486
OH^-	$4,407 \cdot 10^{-6}$	0,4200	<i>Mc</i>	0,0291
K^+	0,372	0,4200	<i>Kли</i>	0,0573
KCl^0	0,639	1,0000		
HCl^0	$3,980 \cdot 10^{-7}$	1,0000		
Cl^-	0,372	0,4200		
Al^{3+}	0,000	0,0060		
$\text{Al}(\text{OH})_2^{2+}$	$8,203 \cdot 10^{-16}$	0,0764	Вода	55,4539
$\text{Al}(\text{OH})_2^+$	$1,002 \cdot 10^{-8}$	0,4200		
$\text{Al}(\text{OH})_3^0$	$4,802 \cdot 10^{-6}$	1,0000		
AlCl_2^{2+}	$3,988 \cdot 10^{-16}$	0,0764		
$\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$	$1,317 \cdot 10^{-12}$	0,0764		
H_3SiO_4^-	$8,597 \cdot 10^{-7}$	0,4200		
H_4SiO_4^0	$2,605 \cdot 10^{-2}$	1,0000		

В табл. 8 приведен образец выдачи результатов расчетов (для каждого опыта в табл. 4—7), в которых определены моляльности и коэффициенты активности всех частиц в равновесном растворе, а также дан баланс вещества по твердым фазам и раствору.

На рис. 1 показаны концентрации (моляльности) всех частиц, находящихся в растворе, равновесном с моновариантной ассоциацией *Kв*+*Sep*+*Kли*, при $T=200$ и 300°C , $P=1$ кбар. Кратко проанализируем свойства однотипных частиц. Кремнекислота присутствует в трех формах: H_4SiO_4^0 (1—1), H_3SiO_4^- (2—2) и $\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$ (3—3). Главная доля кремнекислоты в растворе сосредоточена в виде нейтральной частицы. При повышении температуры на 100°C величина $\lg m_{\text{H}_4\text{SiO}_4^0}$ возрастает на 1 порядок. При 300°C логарифм концентрации однозаряженной частицы ниже такового незаряженной частицы примерно на 4,5 порядка, а двухзаряженной частицы — более чем на 10 порядков. Температурная зависимость заряженных частиц обратна по отношению к незаряженной частице.

Глинозем присутствует в растворе в виде четырех частиц (4—4), (5—5), (6—6) и (7—7) (см. рис. 1). Их концентрации в растворе расположены в последовательности убывания: незаряженная частица, однозаряженный, двухзаряженный гидрат-

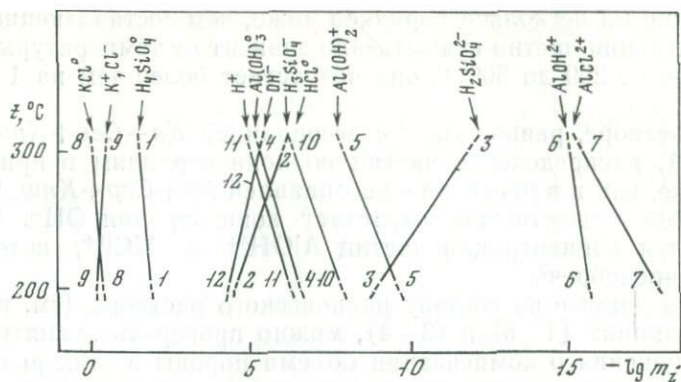


Рис. 1. График температурной зависимости моляльной концентрации частиц в растворе, равновесном с тройной минеральной ассоциацией: $K\vartheta + Cer + K\mu\eta$ (реакция: $1,5 K\mu\eta + HCl = 3 K\vartheta + 0,5 Cer + KCl$). Равновесные значения каждой частицы обозначены цифрами

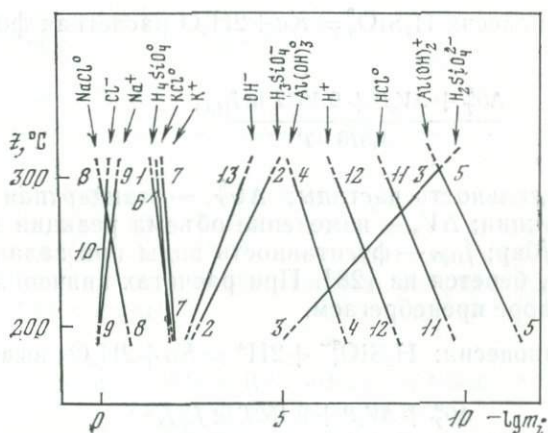


Рис. 2. График температурной зависимости моляльной концентрации частиц в растворе, равновесном с минеральной ассоциацией: $K\vartheta + Cer + K\mu\eta + Ab$ (реакция: $Ab + 0,5 K\mu\eta + HCl = 3 K\vartheta + 0,5 Cer + NaCl$). Равновесные значения каждой частицы обозначены цифрами

ионы, галоидный ион. Реальные концентрации имеют первые две частицы. При повышении температуры растворимость частицы $Al(OH)_3^0$ возрастает более чем на 1 порядок, у заряженных частиц она возрастает на несколько порядков. Температурная зависимость для всех частиц одинакова. Частицы KCl^0 , K^+ и Cl^- имеют близкие концентрации в растворе, которые слабо

зависят от температуры. Частицы HCl^0 , H^+ и OH^- имеют концентрации на несколько порядков ниже, чем составляющие KCl . Концентрация частиц существенно зависит от температуры (при переходе от 200 до 300°С она возрастает более чем на 1 порядок).

В растворе, равновесном с ассоциацией $\text{K}\beta + \text{Сер} + \text{Кни} + \text{Аб}$ (рис. 2), распределение частиц по концентрациям в принципе такое же, как и в растворе с ассоциацией $\text{K}\beta + \text{Сер} + \text{Кни}$. Однако в нем существенно возрастает концентрация OH^- . Резко снижается концентрация частиц AlOH^{2+} и AlCl^{2+} , которыми можно пренебречь.

Имея данные по составу равновесного раствора (см. рис. 1, 2) в реакциях (4—5) и (3—4), можно проверить принятые ранее допущения о компенсации объема породы в этих реакциях путем дополнительного отложения кварца из раствора, насыщенного кремнекислотой. Для этого были рассчитаны равновесные концентрации (моляльности) двух стабильных форм кремнекислоты в растворе для реакции кристаллизации чистого кварца. Найдены равновесные концентрации частиц H_4SiO_4^0 и $\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$.

Для равновесия $\text{H}_4\text{SiO}_4^0 = \text{K}\beta + 2\text{H}_2\text{O}$ расчетная формула имеет вид:

$$\lg m_{\text{H}_4\text{SiO}_4^0} = \frac{\Delta G_T^0 + \Delta V_s P + 9,152T \lg f_{\text{H}_2\text{O}}}{4,576 \cdot T},$$

где m — моляльность частицы; ΔG_T^0 — стандартная свободная энергия реакции; ΔV_s — изменение объема реакции по твердым фазам, кал/бар; $f_{\text{H}_2\text{O}}$ — фугитивность воды при заданных значениях T и P , берется из [28]. При расчетах значениями ΔV частиц в растворе пренебрегаем.

Для равновесия: $\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-} + 2\text{H}^+ = \text{K}\beta + 2\text{H}_2\text{O}$ выведена формула:

$$\lg m_{\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}} = \frac{\Delta G_T^0 + \Delta V_s P + 9,152T \lg f_{\text{H}_2\text{O}}}{4,576 \cdot T} - 2 \lg m_{\text{H}^+} - 2 \lg \gamma_{\text{H}^+} - \lg \gamma_{\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}},$$

где γ — коэффициент активности частицы; $\lg m_{\text{H}^+}$ берется из рис. 1, 2. Результаты расчетов представлены в табл. 9, из которой следует, что в реакциях (4—5) и (3—4) порядок \lg концентрации насыщения раствора как частицей H_2SiO_4 , так и частицей $\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$ совпадает с таковым в реакциях $\text{H}_4\text{SiO}_4^0 = \text{K}\beta + 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-} + 2\text{H}^+ = \text{K}\beta + 2\text{H}_2\text{O}$. Если нанести положение равновесия последних двух реакций при 200 и 300°С на рис. 1 и 2, то моновариантные линии, ограничивающие поле стабиль-

Таблица 9. Равновесные концентрации (моляльности) частиц кремнекислоты в реакциях (4—5), (3—4) и реакциях кристаллизации кварца ($P=1000$ бар)

№ пп	Реакция	$\Delta V_{\text{г}}$, кал/бар	Моляльность частиц, $\lg m_i$			
			200° С		300° С	
			H_4SiO_4^0	$\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$	H_4SiO_4^0	$\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$
1	$1,5 \text{ Кши} + \text{HCl} =$ $= 3 \text{ Кв} + 0,5 \text{ Сер} +$ $+ \text{KCl}$ (см. рис. 1)	-0,601	-1,938	-8,957	-1,584	-11,880
	$1,109 \text{ H}_4\text{SiO}_4^0 =$ $= 1,109 (\text{Кв} + 2 \text{ H}_2\text{O})$	+0,601	-1,296		-1,348	
	$1,109 (\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-} +$ $+ 2 \text{ H}^+) =$ $= 1,109 (\text{Кв} + 2 \text{ H}_2\text{O})$	+0,601		-8,349		-11,671
2	$\text{Аб} + 0,5 \text{ Кши} + \text{HCl} =$ $= 3 \text{ Кв} + 0,5 \text{ Сер} +$ $+ \text{NaCl}$ (см. рис. 2)	-0,387	-1,940	-5,388	-1,583	-9,264
	$0,714 \text{ H}_4\text{SiO}_4^0 =$ $= 0,714 (\text{Кв} + 2 \text{ H}_2\text{O})$	+0,387	-1,296		-1,348	
	$0,714 (\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-} +$ $+ 2 \text{ H}^+) =$ $= 0,714 (\text{Кв} + 2 \text{ H}_2\text{O})$	+0,387		-5,342		-9,670

ности кварца, практически совпадут с соответствующими линиями реакций (4—5) и (3—4). Этим доказывається, что параллельно с реакциями (4—5) и (3—4) термодинамически оправданно протекание реакции отложения чистого кварца, компенсирующей контракцию породы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ МИНЕРАЛЬНЫХ РАВНОВЕСИЙ ГРАНИЧНЫХ РЕАКЦИЙ

Для проверки прогнозных расчетов равновесий микроклиновой и альбитовой реакций с участием реального водно-солевого раствора (теоретический эксперимент, см. табл. 4—7, рис. 1, 2) были поставлены специальные эксперименты. Цель их заключалась в том, чтобы непосредственно сопоставить расчетные и экспериментальные данные. Это можно сделать достаточно корректно, так как в обоих случаях известны валовые концентрации соли и кислоты в растворе. Кроме указанных двух реакций, была предварительно изучена реакция разложения хлорита. При проведении опытов использовали ранее описанную гидротермальную технику [11], которая имеет точность по температуре $\pm 5^\circ$ и по давлению ± 25 кг/см². Поскольку реакции гид-

ролиза при низких температурах протекают крайне медленно, то для их стимулирования применяли специально разработанный электромагнитный инициатор [14], который существенно облегчает проведение подобных экспериментов. Исследуемые системы герметизировали в платиновых ампулах диаметром 7 мм и длиной 50 мм. Величина навески составляла 30 мг. В навеску включали все минералы согласно стехиометрии реакции, кварц брали в избытке. В опытах использовали искусственный (кварц) и природные (микроклин, альбит, мусковит) минералы. Микроклин и альбит подвергали специальной очистке от примесей в расплавленных солях KCl (Knu) и $NaCl$ (Ab).

Для определения положения равновесия реакций гидролиза был применен специальный метод рН-индикации, который хорошо зарекомендовал себя. Сущность этого метода заключается в тонком определении прибыли или убыли кислоты HCl в исходном растворе после опыта с помощью рН-метра. Это делается путем сопоставления замеров рН калиброванного раствора до опыта и этого же раствора после закалки опыта. Подход к положению равновесия осуществляется с двух сторон. Опыты проводили отдельными сериями, с разным набором отношений KCl/HCl в растворе, при постоянных значениях T и P . Кроме того, была разработана и применена методика буферирования раствора в ампуле по принципу, который осуществляется при замещениях между зонами в колонке кислотного выщелачивания. Система буферов для всех экспериментально изученных реакций показана на рис. 3.

Реакция 1,5 $Knu + HCl = 3 Kв + Сер + KCl$. При изучении равновесия этой реакции было проведено более 40 опытов. Опорные опыты представлены в табл. 10. Все опыты проводили при $P=1000$ кг/см². В ампулу закладывали моновариантную ассоциацию $Kв + Mc + Knu$, масса раствора превышала массу навески в 10—30 раз. Концентрация KCl в большинстве опытов одномолярная. Поскольку концентрация KCl во всех опытах была высокой, то она практически не изменялась в ходе опыта. Концентрация HCl в растворе после опытов изменялась весьма существенно (см. табл. 10). Изменяя концентрацию HCl в растворе, мы получали границу равновесия в координатах $\lg[KCl] - \lg[HCl]$ при $T=const$ и $P=const$ в виде прямой линии, что отображено на рис. 4. Положение равновесия контролировалось рентгенофазовым анализом, точность которого весьма невелика по сравнению с рН-индикацией; но она возрастает по мере повышения температуры и при 500° С становится сопоставимой с точностью рН-индикации; она составляет $\pm 0,1$ от порядка величины $\lg KCl/HCl$.

Результаты изучения реакции показаны на диаграмме $T - \lg KCl/HCl$ (рис. 5), где отношение $\lg KCl/HCl$ представляет концентрационную константу равновесия. Благодаря применению новой методики нам удалось уточнить положение кривой

Рис. 3. Системы буферов для изучения равновесий граничных реакций гидролиза

- а* — границы зон 2—3 (1 — раствор $H_2O + MgCl_2 + NaCl + KCl + HCl$ с буферным соотношением $NaCl/KCl$ при заданной концентрации HCl и регулируемой концентрации $MgCl_2$; 2 — твердофазовый буфер $K\vartheta + Сер + K\mu + A\delta$; 3 — навеска $K\vartheta + Сер + K\mu + X\lambda$);
- б* — границы зон 3—4 (1 — раствор $H_2O + NaCl + KCl + HCl$ с буферным соотношением KCl/HCl и регулируемой концентрацией $NaCl$; 2 — твердофазовый буфер $K\vartheta + Сер + K\mu$; 3 — навеска $K\vartheta + Сер + K\mu + A\delta$);
- в* — границы зон 4—5 (1 — раствор $H_2O + KCl + HCl$ с регулируемыми концентрациями KCl и HCl ; 2 — навеска $K\vartheta + Сер + K\mu$);

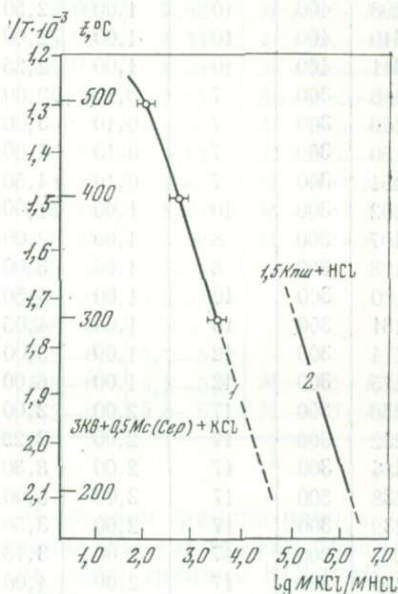
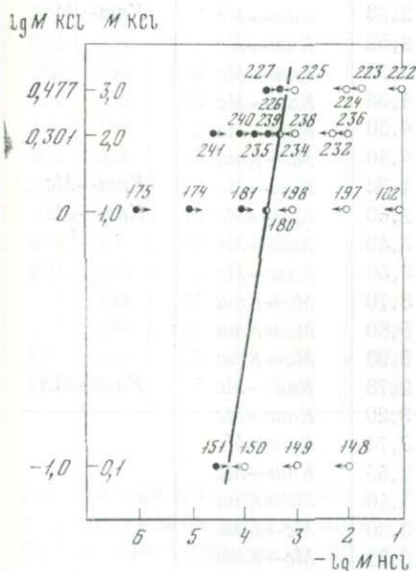
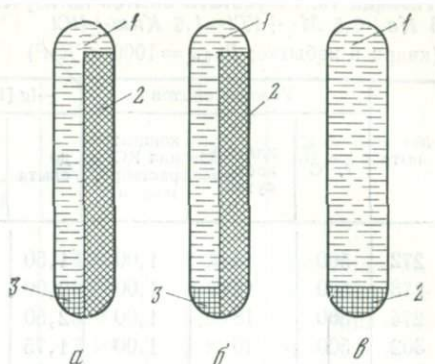


Рис. 4. Диаграмма равновесия реакции $1,5 K\mu + HCl = 3 K\vartheta + 0,5 Mс + KCl$ в координатах $lg [KCl] - lg [HCl]$ при $T = 300^\circ C$ и $P = 1000 \text{ кг/см}^2$. Нанесены данные рН-индикации. Значения рН раствора до опыта и после него см. в табл. 10

Рис. 5. $T - lg KCl/HCl$ диаграмма реакции $1,5 K\mu + HCl = 3 K\vartheta + Mс + KCl$ при $P = 1000 \text{ кг/см}^2$

1 — экспериментальные данные; 2 — данные расчета на ЭВМ (см. табл. 5)

Таблица 10. Результаты опытов по изучению равновесия реакции гидролиза
 $3 K\bar{v} + 0,5 M\bar{c} + KCl = 1,5 K\bar{n}u + HCl$

(кварц в избытке; $P_{общ} = 1000$ кГ/см²)

№ опыта	Условия опытов			-lg [HCl]		Сдвиг реакции	
	t, °C	длительность, сутки	концентрация KCl в растворе, моль/л	до опыта	после опыта	по pH-индикации	по рентгенофазовому анализу
272	500	18	1,00	1,50	1,72	$K\bar{n}u \rightarrow M\bar{c}$	$K\bar{n}u \rightarrow M\bar{c}$
273	500	18	1,00	2,00	2,00	$K\bar{n}u \rightleftharpoons M\bar{c}$	
274	500	18	1,00	2,50	2,00	$M\bar{c} \rightarrow K\bar{n}u$	$M\bar{c} \rightarrow K\bar{n}u$
302	500	10	1,00	1,75	2,06	$K\bar{n}u \rightarrow M\bar{c}$	$K\bar{n}u \rightarrow M\bar{c}$
303	500	10	1,00	2,25	2,20	$M\bar{c} \rightarrow K\bar{n}u$	
304	500	10	1,00	3,50	2,16	$M\bar{c} \rightarrow K\bar{n}u$	$M\bar{c} \rightarrow K\bar{n}u$
296	400	10	1,00	3,50	2,30	$M\bar{c} \rightarrow K\bar{n}u$	$M\bar{c} \rightarrow K\bar{n}u$
297	400	10	1,00	3,00	2,65	$M\bar{c} \rightarrow K\bar{n}u$	
298	400	10	1,00	2,50	2,61	$K\bar{n}u \rightarrow M\bar{c}$	
310	400	10	1,00	2,00	2,63	$K\bar{n}u \rightarrow M\bar{c}$	$K\bar{n}u \rightarrow M\bar{c}$
311	400	10	1,00	2,25	2,52	$K\bar{n}u \rightarrow M\bar{c}$	
148	300	7	0,10	2,00	3,50	$K\bar{n}u \rightarrow M\bar{c}$	
149	300	7	0,10	3,00	4,35	$K\bar{n}u \rightarrow M\bar{c}$	
150	300	7	0,10	4,00	4,30	$K\bar{n}u \rightarrow M\bar{c}$	
151	300	7	0,10	4,50	4,40	$M\bar{c} \rightarrow K\bar{n}u$	
182	300	10	1,00	1,00	1,32	$K\bar{n}u \rightarrow M\bar{c}$	$K\bar{n}u \rightarrow M\bar{c}$
197	300	8	1,00	2,00	2,83	$K\bar{n}u \rightarrow M\bar{c}$	$K\bar{n}u \rightarrow M\bar{c}$
198	300	8	1,00	3,00	3,49	$K\bar{n}u \rightarrow M\bar{c}$	
180	300	10	1,00	3,50	3,50	$K\bar{n}u \rightarrow M\bar{c}$	
181	300	10	1,00	4,05	3,70	$M\bar{c} \rightarrow K\bar{n}u$	
174	300	12	1,00	5,00	3,80	$M\bar{c} \rightarrow K\bar{n}u$	
175	300	12	1,00	6,00	3,93	$M\bar{c} \rightarrow K\bar{n}u$	
236	300	17	2,00	2,00	2,78	$K\bar{n}u \rightarrow M\bar{c}$	$K\bar{n}u \rightarrow M\bar{c}$
232	300	17	2,00	2,25	3,20	$K\bar{n}u \rightarrow M\bar{c}$	
234	300	17	2,00	3,30	3,74	$K\bar{n}u \rightarrow M\bar{c}$	
238	300	17	2,00	3,00	3,55	$K\bar{n}u \rightarrow M\bar{c}$	
239	300	17	2,00	3,50	3,40	$M\bar{c} \rightarrow K\bar{n}u$	
235	300	17	2,00	3,75	3,30	$M\bar{c} \rightarrow K\bar{n}u$	
240	300	17	2,00	4,00	3,32	$M\bar{c} \rightarrow K\bar{n}u$	
241	800	17	2,00	4,50	3,40	$M\bar{c} \rightarrow K\bar{n}u$	
222	300	14	3,00	1,00	1,20	$K\bar{n}u \rightarrow M\bar{c}$	$K\bar{n}u \rightarrow M\bar{c}$
223	300	14	3,00	2,05	2,06	$K\bar{n}u \rightarrow M\bar{c}$	$K\bar{n}u \rightarrow M\bar{c}$
224	300	14	3,00	2,30	2,70	$K\bar{n}u \rightarrow M\bar{c}$	
225	300	14	3,00	3,00	3,10	$K\bar{n}u \rightarrow M\bar{c}$	
226	300	14	3,00	3,20	3,11	$M\bar{c} \rightarrow K\bar{n}u$	
227	300	14	3,00	3,50	3,08	$M\bar{c} \rightarrow K\bar{n}u$	

Таблица 11. Результаты опытов по изучению равновесия реакции гидролиза
 $3 Kв + Mc + NaCl = Аб + 0,5 Kпш + HCl$
 (кварц в избытке; $P_{общ} = 1000 \text{ кг/см}^2$)

№ опыта	Условия опытов				-lg [HCl]		Сдвиг реакции по рН-индикатору
	$t, ^\circ\text{C}$	длительность, сутки	концентрация, моль/л		до опыта	после опыта	
			NaCl	KCl			
342	500	15	0,10	0,10	3,00	3,34	$Аб + Kпш \rightarrow Mc$
343	500	15	0,30	0,10	3,00	3,23	$Аб + Kпш \rightarrow Mc$
351	500	13	0,40	0,10	3,00	3,00	$Аб + Kпш \rightleftharpoons Mc$
350	500	13	0,50	0,10	3,00	2,83	$Mc \rightarrow Аб + Kпш$
344	500	15	0,60	0,10	3,00	2,75	$Mc \rightarrow Аб + Kпш$
345	500	15	1,00	0,10	3,00	2,50	$Mc \rightarrow Аб + Kпш$
406	450	15	0,70	0,1778	3,00	3,20	$Аб + Kпш \rightarrow Mc$
407	450	15	0,90	0,1778	3,00	3,07	$Аб + Kпш \rightarrow Mc$
408	450	15	1,10	0,1778	3,00	2,92	$Mc \rightarrow Аб + Kпш$
361	354	12	0,50	0,10	4,00	4,35	$Аб + Kпш \rightarrow Mc$
362	354	12	0,60	0,10	4,00	4,25	$Аб + Kпш \rightarrow Mc$
363	354	12	0,70	0,10	4,00	4,15	$Аб + Kпш \rightarrow Mc$
374	354	12	0,70	0,10	4,00	4,30	$Аб + Kпш \rightarrow Mc$
375	354	12	0,80	0,10	4,00	4,15	$Аб + Kпш \rightarrow Mc$
404	354	15	0,90	0,10	4,00	3,80	$Mc \rightarrow Аб + Kпш$
376	354	12	1,00	0,10	4,00	3,90	$Mc \rightarrow Аб + Kпш$
405	354	15	1,50	0,10	4,00	3,50	$Mc \rightarrow Аб + Kпш$
409	200	27	0,50	0,10	5,5-6,1	5,5-5,7	
410	200	27	0,70	0,10	5,5-6,2	5,5-5,7	
411	200	27	1,00	0,10	5,8-6,7	5,8	
412	200	27	1,40	0,10	5,5-6,2	5,7-5,8	
413	200	27	2,00	0,10	5,8-6,7	5,5-5,8	$Mc \rightarrow Аб + Kпш$
414	200	27	3,00	0,10	6,2-6,7	5,8-6,0	$Mc \rightarrow Аб + Kпш$

равновесия по сравнению с [13]. В среднем граница равновесия переместилась вправо на 0,7 деления. На этот график нанесено положение равновесия по валовым концентрациям KCl и HCl в растворе согласно расчетам на ЭВМ (теоретический эксперимент, см. табл. 4 и 5). Кривая, как мы видели, имеет координаты $T=300^\circ\text{C}$ и $\lg \frac{\Sigma m K}{\Sigma m H} = 5,06$, рН 5,45; $T=200^\circ\text{C}$ и $\lg \frac{\Sigma m K}{\Sigma m H} = 6,23$, рН 6,51. Таким образом, из сопоставления экспериментальных и расчетных данных выясняется, что расчеты дают завышенные результаты, хотя наклон кривой сохраняется.

Реакция $Аб + 0,5 Kпш + HCl = 3 Kв + Сер + KCl$. Главные результаты по изучению равновесия этой реакции отражены в табл. 11. Вся процедура опытов была такой же, как и при

изучении предшествующей реакции. Единственным отличием здесь было то, что применялся специальный твердофазовый буфер, указанный на рис. 3. Он был необходим для того, чтобы реакция протекала при инертном поведении калия в системе, что отвечает условию $a_{KCl}/a_{HCl} = \text{const}$ в растворе (при заданных значениях T и P). С этой целью применяли твердофазовый буфер $Kв + Mc + Kпш$. В данном случае реализуется реакция, не

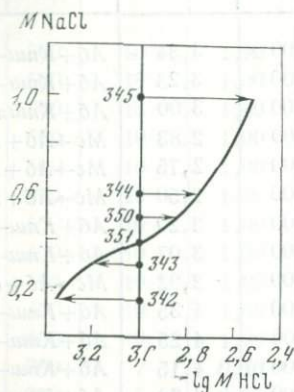
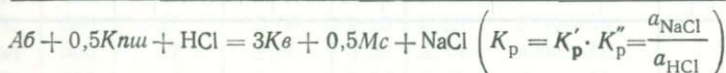
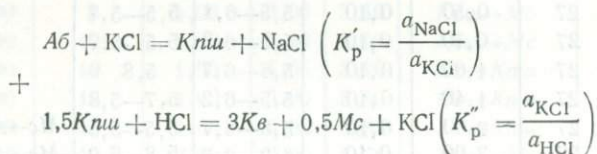


Рис. 6. Диаграмма равновесия реакции $Ab + 0,5 Kпш + HCl = 3 Kв + 0,5 Mc + KCl$ в координатах $\lg NaCl - \lg HCl$ с буфером $Kв + Сер + Kпш$, $t = 500^\circ C$, $P = 1000 \text{ кг/см}^2$. Нанесены данные рН-индикации. Значения рН раствора до опыта и после него см. в табл. 11

зависящая от потенциала KCl . Она представляет собой суммарный результат протекания двух реакций:



Принцип работы рН-индикатора показан на рис. 6. Главная диаграмма в координатах $T - \lg NaCl/HCl$, построенная по данным табл. 11, представлена на рис. 7. Здесь положение равновесия передвинулось в область более высоких отношений соли к кислоте. Характер кривой остался таким же. Сопоставление кривой на рис. 7 с теоретическими расчетами (см. табл. 6, 7) также показывает существенный сдвиг расчетного равновесия вправо. Напомним, что расчетные координаты исследуемой реакции таковы: $T = 300^\circ C$ и $\lg NaCl/HCl = 6,40$ (рН 6,80); $T = 200^\circ C$ и $\lg NaCl/HCl = 7,95$ (рН 8,27). Угол наклона расчетной моновариантной кривой, как и в предыдущей реакции, близко совпадает с углом наклона экспериментальной кривой.

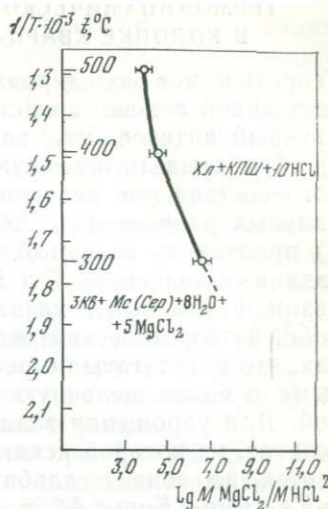
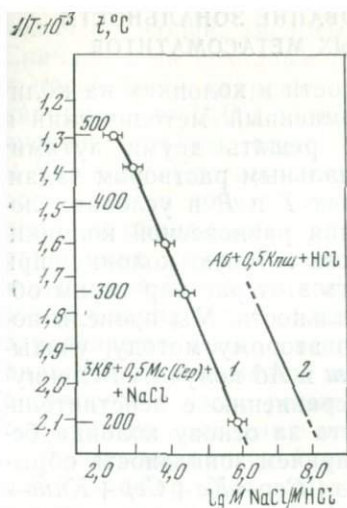


Рис. 7. T — \lg NaCl/HCl диаграмма реакции $Ab + 0,5 Kln + HCl = 3 Kв + 0,5 Mc + NaCl$ при $P = 1000$ кг/см². Буфер — см. рис. 3

1 — экспериментальные данные; 2 — данные расчета на ЭВМ (см. табл. 6, 7)

Рис. 8. T — \lg MgCl/HCl диаграмма реакции $Kл + Kln + 10 HCl = 3 Kв + Mc + 5 MgCl_2 + 8 H_2O$ при $P = 1000$ кг/см² по экспериментальным данным. Буфер — см. рис. 3

На рис. 8 представлены результаты предварительного экспериментального изучения реакции разложения хлорита часто магнезиального состава с целью получения первых сведений об этой реакции. Продолжается изучение этой реакции с хлоритом магнезиально-железистого состава.

Таким образом, экспериментальные исследования показывают, что прогнозные расчеты минеральных равновесий граничных реакций с участием водно-солевого раствора в интервале $T = 300$ — 200° С дают завышенные значения $\lg \frac{\sum K}{\sum H}$ и $\lg \frac{\sum Na}{\sum H}$ по

сравнению с экспериментальными данными соответственно на 1,5—1,7 и 2—2,3 порядка. Правда, ошибка носит не случайный, а систематический характер. Это можно объяснить тем, что принятые в расчетах на ЭВМ константы частиц не включают поправку на давление (справедливы для кривой насыщенного пара воды). Кроме того, константы таких минералов, как $Kл$, $Пф$, Mc и др., еще требуют уточнений.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ЗОНАЛЬНОСТИ В КОЛОНКЕ КВАРЦ-СЕРИЦИТОВЫХ МЕТАСОМАТИТОВ

Теоретическое моделирование зональности в колонках на количественной основе представляет несомненный методический и научный интерес. Эту задачу можно решать двумя путями: 1) обрабатывать исходную породу начальным раствором заданного состава при постоянных значениях T и P в условиях локальных равновесий с целью получения равновесной колонки; 2) пропускать исходный раствор сквозь готовую колонку при заданных значениях T и P и подбирать этот раствор таким образом, чтобы выйти на заданную зональность. Мы провели подобный теоретический эксперимент по второму методу, учитывая, что результаты по реакциям с $Kпш$ и $Аб$ получатся сдвинутыми в более щелочную область по сравнению с действительной. Для упрощения задачи была взята за основу колонка безрезитов, из которой исключен пирит, причем зональность обрывается по зоне с альбитом: $Кв \rightarrow Кв + Сер \rightarrow Кв + Сер + Кпш \rightarrow Кв + Сер + Кпш + Аб$, т. е. она не доводится до исходного гранита. Полное исследование колонки заняло бы много места. Принцип моделирования будет ясен и из этого фрагмента. Моделирование проводилось на ЭВМ по программе, разработанной в [26].

Задача в общем виде сводится к определению вариаций составов исходных растворов, которые не будут приводить к изменению минерального состава зон и характера граничных реакций в природной (эталонной) колонке, а также к прослеживанию изменения состава исходного раствора при его последовательном прохождении через зоны колонки в условиях достижения локального равновесия. Принципиальная схема решения задачи такова: все зоны природной колонки уже существуют; условно принимаем для всех зон вес породы, равный 1 кг. Тогда при известном соотношении минералов в каждой зоне (были рассчитаны нормативные минеральные составы зон, которые здесь не приведены) будем иметь определенное количество молей каждого минерала по зонам (табл. 12).

Формируем исходный раствор, принимая вес H_2O в нем равным 1 кг (55,506 моль H_2O), путем введения в него известных

Таблица 12. Доля минерала (в моль) по зонам (в расчет на 1 кг породы)

Минерал	Зона			
	6	5	4	3
<i>Кв</i>	16,643	4,033	3,705	2,014
<i>Сер</i>	—	1,866	1,588	0,655
<i>Кпш</i>	—	—	0,470	0,755
<i>Аб</i>	—	—	—	1,510

количеств солей, кислоты и щелочей в различных сочетаниях. Сначала весь исходный раствор поступает в кварцевую зону б и насыщается кварцем, т. е. происходит реакция между 1 кг кварца и 1 кг H_2O с солевой нагрузкой. Затем этот раствор пропускается через зоны $Kв+Сер$; $Kв+Сер+Кпш$; $Kв+Сер+Кпш+Аб$. Соотношение веса породы и веса раствора в зонах определяется пористостью и трещиноватостью породы, которые приняты одинаковыми для всех зон. Осуществляется локальное равновесие между породой и поровым раствором. После взаимодействия в каждой зоне 1 кг породы с 1 кг раствора во всех зонах фиксируются состав раствора и фазовый состав породы; определяется баланс вещества. Направление реакции устанавливается по изменению массы каждого минерала до реакции с раствором и после реакции. Изменение типа зональности фиксируется по появлению новых минералов в зонах.

Термодинамический расчет проведен при $T=300^\circ C$ и $P=0,3-1$ кбар. Для решения задачи использованы термодинамические данные табл. 3. Кроме свободной энергии Гиббса, для решения были необходимы стехиометрические составы частиц и твердых фаз и суммарный состав системы, выраженные через элементы. Поиск устойчивой ассоциации твердых фаз и равновесного состава водного раствора (из числа принятых частиц и твердых фаз) при заданных параметрах проводится в данной многокомпонентной гетерогенной системе по минимуму изобарно-изотермического потенциала.

Исследовано действие исходных растворов, которые формировались только из виртуальных вполне подвижных компонентов, слагающих ряд их дифференциальной подвижности в колонке. Из «проходящих» компонентов был введен хлор. Сначала было изучено воздействие на колонку чистой воды. Затем к воде добавляли кислоту HCl . Далее исследовано действие H_2O+KCl ; $H_2O+KCl+NaCl$ и, наконец, $H_2O+KHCO_3$. Для всех этих растворов были получены на ЭВМ локальные равновесия при $300^\circ C$ с выдачей всей необходимой информации по балансу вещества (твердых фаз и раствора), по составу и концентрации раствора с полной характеристикой всех частиц в виде таблиц, аналогичных табл. 8. Часть полученной информации для различных составов исходных растворов, связанная с солевой нагрузкой, представлена в табл. 13. Приведенная в этой таблице колонка природных $Kв-Сер$ метасоматитов является эталонной. С ней сравниваются все расчетные колонки; для каждого исходного раствора даны также значения рН раствора, равновесного с ассоциацией минералов в зонах и на границе зон, и величины отношений валовых концентраций соли к кислоте в нем.

При воздействии чистой воды образуется колонка типичных вторичных кварцитов и аргиллизитов, с переходом от кварцита через зону $Kв+Кл$ к зоне $Kв+Сер$. Это связано с отсутствием калия в исходном растворе. На каждом фронте замещения от-

Таблица 13. Термодинамическое моделирование зональности в колонке кварц-серпичитовых метасоматитов ($t = 300^{\circ}\text{C}$)

Колонка	Условия	Зона колонки	
		6	5
Эталонная колонка	Парагенезисы	$K\vartheta$	$K\vartheta + \text{Сер}$
Колонка при воздействии H_2O	Парагенезисы	$K\vartheta$	$\text{Сер} \rightarrow K\vartheta + K\lambda$
	pH	5,68	6,45
	$\lg \frac{\Sigma m\text{M}^*}{\Sigma m\text{H}}$	—	$\lg \frac{\Sigma m\text{K}}{\Sigma m\text{H}} = 1,51$
Колонка при воздействии $\text{H}_2\text{O} + \text{HCl}$ ($m_{\text{HCl}} = 0,1$ моль/1000 г H_2O)	Парагенезисы	$K\vartheta$	$\text{Сер} \rightarrow K\vartheta + K\lambda$
	pH	1,27	2,95
	$\lg \frac{\Sigma m\text{M}}{\Sigma m\text{H}}$	—	$\lg \frac{\Sigma m\text{K}}{\Sigma m\text{H}} = 1,71$
Колонка при воздействии $\text{H}_2\text{O} + \text{KCl}$ ($m_{\text{KCl}} = 10^{-6} - 10^{-1}$ моль/100 г H_2O)	Парагенезисы	$K\vartheta$	$K\vartheta + \text{Сер}$
	pH	5,67	5,83—6,45
	$\lg \frac{\Sigma m\text{M}}{\Sigma m\text{H}}$	$\lg \frac{\Sigma m\text{K}}{\Sigma m\text{H}} = 4,44$	$\lg \frac{\Sigma m\text{K}}{\Sigma m\text{H}} = 4,60 - 1,53$
Колонка при воздействии $\text{H}_2\text{O} + \text{KCl} + \text{NaCl}$ ($m_{\text{KCl} + \text{NaCl}} = 0,1$ моль/1000 г H_2O)	Парагенезисы	$K\vartheta$	$K\vartheta + \text{Сер}$
	$\frac{\text{KCl}}{\text{NaCl}} > 1$	pH	5,83—5,85
		$\lg \frac{\Sigma m\text{M}}{\Sigma m\text{H}}$	$\lg \frac{\Sigma m\text{K}}{\Sigma m\text{H}} = 4,60 - 4,32$
	Парагенезисы	$K\vartheta$	$K\vartheta + \text{Сер}$
	$\frac{\text{KCl}}{\text{NaCl}} < 1$	pH	5,83—5,93
		$\lg \frac{\Sigma m\text{M}}{\Sigma m\text{H}}$	$\lg \frac{\Sigma m\text{K}}{\Sigma m\text{H}} = 4,32 - 3,42$
Парагенезисы	$K\vartheta$	$K\vartheta + \text{Сер} + \text{Аб} + K\lambda$	
NaCl = 0,1	pH	6,31	
	$\lg \frac{\Sigma m\text{M}}{\Sigma m\text{H}}$	$\lg \frac{\Sigma m\text{K}}{\Sigma m\text{H}} = 1,68;$ $\lg \frac{\Sigma m\text{Na}}{\Sigma m\text{H}} = 5,09$	
Колонка при воздействии $\text{H}_2\text{O} + \text{KHCO}_3$ и $P_{\text{CO}_2} = 1$ атм	Парагенезисы	$K\vartheta$	$K\vartheta + \text{Сер}$
	$m_{\text{KHCO}_3} = 10^{-3}$ моль/1000 г H_2O	pH	7,16
		$\lg \frac{\Sigma m\text{K}}{\Sigma m\text{H}}$	4,12
Парагенезисы	$K\vartheta$	$K\vartheta + \text{Сер} \rightarrow K\text{ни}$	
$m_{\text{KHCO}_3} = 10^{-2}$	pH	8,03	7,43
	$m_{\text{KHCO}_3} = 10^{-5}$ моль/1000 г H_2O	pH	$K\vartheta$
		5,37	5,87

* М — металл (катион).

Зона колонки	
4	3
$K\vartheta + \text{Сер} + K\text{ни}$	$K\vartheta + \text{Сер} + K\text{ни} + \text{Аб}$
$K\text{ни} \rightarrow K\vartheta + \text{Сер}$	$K\text{ни} + \text{Аб} \rightarrow K\vartheta + \text{Сер}$
7,99	8,60
$\lg \frac{\Sigma m\text{K}}{\Sigma m\text{H}} = 4,65$	$\lg \frac{\Sigma m\text{K}}{\Sigma m\text{H}} = 4,65; \lg \frac{\Sigma m\text{Na}}{\Sigma m\text{H}} = 5,84$
$K\text{ни} \rightarrow K\vartheta + \text{Сер}$	$\text{Аб} \rightarrow K\text{ни} + K\vartheta + \text{Сер}$
6,07	7,37
$\lg \frac{\Sigma m\text{K}}{\Sigma m\text{H}} = 4,84$	$\lg \frac{\Sigma m\text{K}}{\Sigma m\text{H}} = 4,82; \lg \frac{\Sigma m\text{Na}}{\Sigma m\text{H}} = 6,14$
$K\text{ни} \rightarrow K\vartheta + \text{Сер}$	$K\text{ни} + \text{Аб} \rightarrow K\vartheta + \text{Сер}$ при $m_{\text{KCl}} < 10^{-3}$ $\text{Аб} \rightarrow K\text{ни} + K\vartheta + \text{Сер}$ при $m_{\text{KCl}} > 10^{-3}$
6,07—7,99	8,30—8,60 7,37—8,24
$\lg \frac{\Sigma m\text{K}}{\Sigma m\text{H}} = 4,84 - 4,65$	$\lg \frac{\Sigma m\text{K}}{\Sigma m\text{H}} = 4,67 - 4,65$ 4,82—4,67
	$\lg \frac{\Sigma m\text{Na}}{\Sigma m\text{H}} = 5,9 - 5,84$ 6,14—5,9
$K\vartheta + \text{Сер} + K\text{ни}$	$\text{Аб} \rightarrow K\text{ни} + K\vartheta + \text{Сер}$
6,07—6,36	7,37—7,43
$\lg \frac{\Sigma m\text{K}}{\Sigma m\text{H}} = 4,84 - 4,83$	$\lg \frac{\Sigma m\text{K}}{\Sigma m\text{H}} = 4,82 - 4,83$
$K\text{ни} \rightarrow K\vartheta + \text{Сер}$	$\lg \frac{\Sigma m\text{Na}}{\Sigma m\text{H}} = 6,14 - 6,16$
6,36—7,32	
$\lg \frac{\Sigma m\text{K}}{\Sigma m\text{H}} = 4,83 - 4,82$	
$K\text{ни} \rightarrow K\vartheta + \text{Аб} + \text{Сер}$	$K\vartheta + \text{Сер} + K\text{ни} + \text{Аб}$
7,37	7,37
$\lg \frac{\Sigma m\text{K}}{\Sigma m\text{H}} = 4,82; \lg \frac{\Sigma m\text{Na}}{\Sigma m\text{H}} = 6,14$	$\lg \frac{\Sigma m\text{K}}{\Sigma m\text{H}} = 4,82; \lg \frac{\Sigma m\text{Na}}{\Sigma m\text{H}} = 6,14$
$K\text{ни} \rightarrow K\vartheta + \text{Сер}$	
7,43	
4,67	

Таблица 14. Баланс вещества между твердыми фазами и равновесным раствором по зонам колонки. Исходный раствор: $\text{H}_2\text{O} + \text{KCl}$ ($m_{\text{KCl}} = 10^{-5}$ моль/1000 г H_2O); $T = 300^\circ \text{C}$; $P = 0,3-1,0$ кбар

Минерал	K_2		$\text{K}_2 + \text{Сер}$		$\text{K}_2 + \text{Сер} + \text{Кши}$		$\text{K}_2 + \text{Сер} + \text{Кши} + \text{Аб}$	
	1	2	1	2	1	2	1	2
K_2	16,643	16,6321	4,033	4,0330	3,705	3,7063	2,014	2,0187
Сер	—	—	1,866	1,8660	1,588	1,5882	0,655	0,6558
Кши	—	—	—	—	0,470	0,4693	0,755	0,7546
Аб	—	—	—	—	—	—	1,510	1,5080
Валовые концентрации элементов в равновесном растворе, моль/1000 г H_2O								
H	—		$4,39438 \cdot 10^{-2}$		$4,44340 \cdot 10^{-2}$		$4,64160 \cdot 10^{-2}$	
O	—		$4,39448 \cdot 10^{-2}$		$4,44881 \cdot 10^{-2}$		$4,66536 \cdot 10^{-2}$	
K	$1,0 \cdot 10^{-5}$		$1,9915 \cdot 10^{-5}$		$4,853 \cdot 10^{-4}$		$1,254 \cdot 10^{-4}$	
Na	—		—		—		$1,976 \cdot 10^{-3}$	
Al	—		$2,96946 \cdot 10^{-5}$		$3,077 \cdot 10^{-6}$		$3,077 \cdot 10^{-6}$	
Si	$1,096 \cdot 10^{-2}$		$1,09613 \cdot 10^{-2}$		$1,10141 \cdot 10^{-2}$		$1,1198 \cdot 10^{-2}$	
Cl	$1,0 \cdot 10^{-6}$		$1,0004 \cdot 10^{-5}$		$1,0004 \cdot 10^{-5}$		$1,0004 \cdot 10^{-5}$	
pH	5,67		6,40		7,99		8,60	
1 — исходный; 2 — равновесный.								

ношение соли к кислоте остается постоянным. Водородный показатель ступенчато возрастает при движении от тыловой зоны колонки к головной. При воздействии исходного раствора $\text{H}_2\text{O} + \text{HCl}$ картина остается прежней, но в зонах понижается pH раствора, а в альбитовой зоне реакция идет с замещением альбита микроклином и с изъятием калия из раствора.

Наиболее интересные результаты получены при воздействии раствора $\text{H}_2\text{O} + \text{KCl}$, где концентрация соли изменялась от 10^{-6} до 10^{-1} моль/1000 г H_2O . Оказалось, что при концентрациях KCl $10^{-6} - 10^{-3}$ полностью воспроизводится вся природная колонка. Однако при $m_{\text{KCl}} > 10^{-3}$ на границе с альбитовой зоной реакция идет при вполне подвижном поведении калия ($\text{Аб} + \text{KCl} \rightarrow \text{Кши} + \text{NaCl}$). Значения pH раствора и отношения валовых концентраций соли к кислоте для всех зон приведены в табл. 13.

В табл. 14 приведены баланс вещества и состав равновесного раствора по зонам колонки при исходном растворе $\text{H}_2\text{O} + \text{KCl}$, в котором $m_{\text{KCl}} = 10^{-5}$ моль/1000 г H_2O . По изменениям масс минералов в зонах видно, что зональность полностью отвечает зональности в эталонной колонке. Нагрузка нелетучих компонентов в растворе убывает в последовательности: Si—Na—K—Al. Концентрация кремнекислоты в растворе практически не изменяется во всех зонах колонки, что связано с буфер-

ным действием избыточного кварца. Концентрация глинозема понижается на 1 порядок между зонами $Kв+Сер$ и $Kв+Сер+Кпш$. Далее она держится на одном уровне ($m_{Al}=3,077 \cdot 10^{-6}$ моль/1000 г H_2O) благодаря буферной паре минералов $Сер+Кпш$. Относительно изменений в концентрациях щелочей в равновесном растворе окончательных выводов сделать нельзя, так как требуется моделирование локальных равновесий во всей колонке, вплоть до неизменной породы (гранита).

Расчеты с воздействием раствора $H_2O+KНСО_3$ остались незаконченными. Однако мы приводим здесь предварительные результаты потому, что в этих условиях также намечился путь для полного воспроизведения природной колонки. Причем здесь имеется возможность буферирования рН раствора, что существенно интенсифицирует граничные реакции (видно из данных по балансу вещества в системе). При $P_{CO_2}=1$ атм оптимальной концентрацией соли является $m_{KНСО_3}=10^{-4}-10^{-2}$ моль/1000 г H_2O . При более низких концентрациях соли в колонке образуется зона $Kв+Кл$, а при более высоких — зона $Kв+Кпш$ вместо зоны $Kв+Сер$.

В итоге теоретическое моделирование зональности показывает, что для образования колонки кварц-серицитовых метасоматитов за счет гранита при $T=300^\circ C$ простейший исходный водный раствор должен содержать соль KCl (или $KНСО_3$) и быть насыщенным кремнекислотой. При этом валовая концентрация калия в таком растворе должна находиться в пределах $n \cdot 10^{-6}-n \cdot 10^{-2}$ моль/1000 г H_2O ; валовая концентрация кремнекислоты должна быть равной $n \cdot 10^{-2}$ моль/1000 г H_2O . При более низких концентрациях калия образуется колонка вторичных кварцитов, а при более высоких — кварц-полевошпатовых метасоматитов. Концентрация натрия в исходном растворе должна быть ниже концентрации калия. Чистая вода и раствор H_2O+HCl , взятые в качестве исходного раствора, дают зональность, отвечающую колонке вторичных кварцитов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рассмотренная проблема термодинамического и экспериментального моделирования метасоматической зональности в колонках кислотного выщелачивания на количественной основе полностью опирается на детальный анализ минеральных парагенезисов в этих колонках. Исследования включают: 1) выявление граничных реакций на фронтах замещения между зонами колонки при заданном ряде дифференциальной подвижности компонентов, где каждая зона принята в качестве отдельной открытой системы с вполне подвижными компонентами; 2) расчет равновесий этих реакций с участием реального водно-солевого раствора, в котором учитываются явления диссоциации, гидро-

лиза и комплексообразования; 3) доказательство тезиса о том, что уменьшение объема породы, связанное с протеканием граничных реакций гидролиза, компенсируется параллельным отложением избыточного кварца из раствора, насыщенного кремнекислотой; 4) экспериментальную проверку граничных равновесий с применением новой методики буферирования и рН-индикации раствора, которая показала, что необходима дальнейшая работа по уточнению взаимосвязанных термодинамических констант частиц (в растворе) и минералов; 5) термодинамическое моделирование зональности в колонке кислотного выщелачивания. В результате дана оценка состава и концентраций простейшего исходного раствора, который приводит к образованию колонки кварц-серицитовых метасоматитов в исходных породах гранитоидного состава. Исследованы локальные равновесия этого раствора с минеральными ассоциациями в зонах колонки.

Проведенные расчеты и эксперименты позволяют конкретнее представить сущность открытых систем с вполне подвижными компонентами, которые реализуются в условиях локальных равновесий и неразрывно связаны с зональностью в породе. Для этих систем не требуется вводить искусственные полупроницаемые мембраны. Роль таких мембран в природных процессах метасоматизма выполняет зональность, разделяющая воздействующий раствор и неизмененную вмещающую породу. Можно однозначно переходить от выражения вполне подвижных нелетучих компонентов в форме окисла (см. табл. 1) к выражению их в форме компонентов реального водно-солевого раствора, которыми оперирует экспериментатор при изучении реакций гидролиза. Например, для компонента K_2O в реакции с минералами постоянного состава типа $A + H_2O = B_{aq} + K_2O$ при участии галогидного раствора этот переход вытекает из соотношения: $K_2O + HCl = KCl + KOH$. Отсюда реакция запишется в виде: $A + H_2O + HCl = B_{aq} + KCl + KOH$. Константа равновесия этой реакции:

$$K_p = \frac{a_{KCl} \cdot a_{KOH}}{a_{HCl} \cdot a_{H_2O}} .$$

Изменения соотношений соли, основания и кислоты в растворе позволяют экспериментально изменять среду в широком диапазоне кислотности-щелочности и активности калия. Расчетные данные (см. табл. 4—8, рис. 1, 2) дают возможность перейти от экспериментальных концентраций соли, основания и кислоты в равновесном растворе к активностям и концентрациям соответствующих частиц в этом растворе, что позволяет проводить предварительные прогнозные расчеты. В отношении реакции (4—5) эти переходы выразятся в виде:

$$m_{KCl} = m_{K^+} + m_{Cl^-}; \quad m_{HCl} = m_{H^+} + m_{Cl^-} .$$

Мы рассмотрели локальные равновесия на количественной основе в упрощенной метасоматической колонке кислотного выщелачивания при постоянных значениях T и P , без буферирования рН воздействующего раствора и при неизменном составе вмещающей породы. Для получения количественных характеристик зональности на конкретных месторождениях, включая и отложение рудного вещества, нужна разработка более сложного, комплексного метода исследований. Необходимо также проведение исследований по согласованию расчетных и экспериментальных данных при высоких температурах и давлениях.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Жариков В. А., Зарайский Г. П.* Экспериментальные исследования метасоматизма: состояние, перспективы.— Геол. рудн. месторожд., 1973, **15**, № 4.
2. *Жариков В. А., Омельяненко Б. И.* Некоторые проблемы изучения изменений вмещающих пород в связи с металлогеническими исследованиями.— В кн.: Изучение закономерностей размещения минерализации при металлогенических исследованиях рудных районов. М.: Недра, 1965.
3. *Зарайский Г. П.* Экспериментальное моделирование диффузионной зональности при щелочном метасоматозе.— ДАН СССР, 1969, **184**, № 6.
4. *Зарайский Г. П., Зырянов В. Н.* Экспериментальное исследование щелочного метасоматоза гранитов.— В кн.: Фазовые равновесия и процессы минералообразования. М.: Наука, 1973.
5. *Зарайский Г. П., Шаповалов Ю. Б.* Влияние KCl/HCl в растворе на типы метасоматитов стадии кислотного выщелачивания гранитов.— В кн.: Очерки физико-химической петрологии. М.: Наука, 1977. Вып. VI.
6. *Зарайский Г. П., Жариков В. А., Стояновская Ф. М.* Экспериментальное изучение биметасоматического скарнообразования. I. Взаимодействие окислов и карбонатов Ca и Mg с кварцем.— В кн.: Очерки физико-химической петрологии. М.: Наука, 1974. Вып. IV.
7. *Иванов И. П.* Опыт экспериментального моделирования альбитизации слюдяных сланцев в гидротермальных условиях.— Бюл. НТИ, 1971, № 2(30).
8. *Иванов И. П.* Эксперименты по гидротермальному метаморфизму слюдяных сланцев в динамических условиях.— В кн.: Труды VI совещания по экспериментальной и технической минералогии и петрографии. М.: Изд-во АН СССР, 1962.
9. *Иванов И. П.* О природе альбитизирующих растворов.— В кн.: Экспериментальные исследования в области глубинных процессов. М.: Изд-во АН СССР, 1962.
10. *Иванов И. П.* Физико-химические условия, контролирующие образование зональности во вторичных кварцитах.— В кн.: Метасоматизм и рудообразование. М.: Наука, 1974.
11. *Иванов И. П.* Экспериментальное изучение открытых систем с вполне подвижными компонентами, моделирующих минеральные равновесия при метаморфизме и метасоматозе.— В кн.: Очерки физико-химической петрологии. М.: Наука, 1975. Вып. V.
12. *Иванов И. П., Сыромятников Ф. В.* Экспериментальное моделирование щелочного метасоматоза. М.: ВИМС, 1957.
13. *Иванов И. П., Беляевская О. Н., Потехин В. Ю.* Уточненная диаграмма равновесий гидролиза в открытой системе $KCl-HCl-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$ при $P=1000$ кг/см².— ДАН СССР, 1974, **19**, № 2.
14. *Иванов И. П., Дмитренко Л. Т., Гуревич Л. П.* Проблема ускорения гидротермальных реакций при петрологических экспериментах.— Изв. АН СССР. Сер. геол., 1975, № 10.

15. *Казицын Ю. В., Чернорук С. Г., Нечипоренко Г. О., Дубик О. Ю.* Диффузионная метасоматическая колонка аргиллизации.— *ДАН СССР*, 1967, 173, № 1.
16. *Коржинский Д. С.* Очерк метасоматических процессов.— В кн.: Основные проблемы в учении о магматогенных рудных месторождениях. М.: Изд-во АН СССР, 1953.
17. *Коржинский Д. С.* Физико-химические основы анализа парагенезисов минералов. М.: Изд-во АН СССР, 1957.
18. *Коржинский Д. С.* Теория метасоматической зональности. М.: Наука, 1969.
19. *Коржинский Д. С.* Теоретические основы анализа парагенезисов минералов. М.: Наука, 1973.
20. *Малинин С. Д., Учайейшвили И. Е.* Приложение теории сильных электролитов к задачам гидротермального минералообразования.— В кн.: Физико-химические проблемы гидротермального и магматического процессов. М.: Наука, 1975.
21. *Омельяненко Б. И., Мясягутов Б. А.* Березитизация пород вблизи урановых тел.— *Изв. АН СССР. Сер. геол.*, 1969, № 10.
22. *Рыженко Б. Н., Мельникова Г. Л., Шваров Ю. В.* Основные черты формирования химического состава водных растворов земной коры.— *Геохимия*, 1977, № 6.
23. *Сыромятников Ф. В., Иванов И. П., Макарова А. П.* Новая конструкция экзоклава и ее возможности по экспериментированию в условиях открытой и закрытой системы при T до 800°C и P до $1000\text{—}1200\text{ кг/см}^2$.— В кн.: Экспериментальные исследования в области глубинных процессов. М.: Изд-во АН СССР, 1962.
24. *Ходаковский И. Л.* Некоторые вопросы термодинамики водных растворов при высоких температурах и давлениях.— В кн.: Физико-химические проблемы гидротермального и магматического процессов. М.: Наука, 1975.
25. *Шаповалов Ю. Б., Зарайский Г. П.* Экспериментальное исследование диффузионной метасоматической зональности при кислотном выщелачивании гранитов.— В кн.: Метасоматизм и рудообразование. М.: Наука, 1974.
26. *Шваров Ю. В.* Расчет равновесного состава в многокомпонентной гетерогенной системе.— *ДАН СССР*, 1976, 229, № 5.
27. *Ames L. L.* Cation metasomatic replacement reactions.— *Econ. Geol.*, 1961, 56, N 6.
28. *Burnham C. W., Hollaway J. R., Davis N. F.* Thermodynamic properties of water to 1000°C and 1000 bars.— *Geol. Soc. Amer. Spec. Pap.*, 1968, N 132.
29. *Glover E. D., Sippel R. E.* Experimental pseudomorph replacement of calcite by fluorite.— *Geol. Soc. Amer. Spec. Pap.*, 1962, 68.
30. *Hofman A.* Alkali infiltration metasomatism in feldspar solutions.— *Trans. Amer. Geophys. Union*, 1967, 48, N 1.
31. *Johannes W.* Experimentelle zur metasomatischen Magnesitbildung.— *Neues Jahrb. Mineral. Abh.*, 1967, H. 11.
32. *Robie R. A., Waidbaum D. R.* Thermodynamic properties of minerals and related substances at $298,15^{\circ}\text{K}$ (25°C) and one atmosphere (1,003 bars) pressure at higher temperatures.— *Geol. Surv. Bull.*, 1968.
33. *Vidale R.* Metasomatism in a chemical gradient and the formation of calcisilicate bands.— *Amer. J. Sci.*, 1969, 267, N 8.
34. *Winkler H. J. F., Johannes W.* Experimentelle Metasomatose an einem Granitkontakt.— *Nat. is.*, 1963, H. 24.

*Институт экспериментальной минералогии АН СССР,
Черноголовка*

ФАЗОВЫЕ ОТНОШЕНИЯ В СИСТЕМЕ РТУТЬ — СЕЛЕН

Н. З. Боктор, Г. Куллеруд

ВВЕДЕНИЕ

В системе Hg—Se содержится соединение HgSe, известное в природе как минерал тиманнит, встречающийся во многих рудных месторождениях различных типов залегания [14]. Целый ряд работ [2, 10, 6, 8, 9, 3, 1, 12] посвящен изучению физических и физико-химических свойств синтетических монокристаллов селенида ртути, а также составу паровой фазы, равновесной с этим соединением при различных температурах, однако фазовые отношения в системе Hg—Se изучены недостаточно полно. А. Штраус и Л. Фаррел [15] исследовали богатую Se область системы Hg—Se в диапазоне 50—100 ат. % Se дифференциально-термическим анализом. Не было предпринято попыток определить растворимость Se или Hg в HgSe; а ликвидус для области 92—100 ат. % Se был только схематически намечен на фазовой диаграмме [15]. Мы вновь исследовали фазовые отношения в конденсированной системе Hg—Se дифференциально-термическим анализом методом появления фазы и с помощью электронного микронзонда определили составы равновесных фаз.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Опыты проводили в откачанных кварцевых ампулах по методу [11]. В качестве исходного продукта использовали ртуть тройной дистилляции фирмы «Bethlehem Apparatus» (нелетучий остаток — менее 0,1 ппм по весу) и фирмы «American Smelting and Refining» (99,999 вес. %), а также таблетки селена, тип А-58 (As 1 ппм; Te, Cu, Si < 1 ппм, общее содержание S и галлоидов < 0,0005 %). При высокой температуре и большом содержании ртути применяли прозрачные капиллярные кварцевые трубки с внутренним диаметром 2—5 мм и толщиной стенок 8 и 10 мм, которые могли выдерживать высокое давление пара при перепадах температур до 800°С и составах, содержащих до 65 вес. % Hg. Точки плавления, монотектические температуры и фазовые отношения в области ликвидуса установлены методом ДТА в экспериментах с соответствующими составами, предварительно синтезированными в вакуумированных кварцевых ампулах. Скорость нагрева и охлаждения во всех экспериментах составляла 3—5 град/мин. Каждый результат ДТА являет-

ся средним значением двух-трех циклов нагревания и охлаждения одного и того же состава.

Диапазон составов селенида ртути определяли путем нагревания соответствующих смесей, относящихся к неинвариантным полям в пределах HgSe и Se, HgSe и Hg, при температурах 250—700°С в течение 108 дней. Составы HgSe в закаленных продуктах определяли на микрозонде. Для установления границ ликвидуса в богатой Se части системы были определены составы закалочных жидкостей Se, равновесных с HgSe. Составы фаз в большинстве закалочных продуктов определяли на электронном микрозонде модели фирмы «Material Research». Прибор был модифицирован путем автоматизации спектрометров, что позволило выполнять химический анализ на несколько элементов в одной и той же точке. Анализ HgSe и закалочных жидкостей проводили по программе количественного анализа [7], которая предусматривает коррекцию матриц по методу Т. Зайболда и Р. Огилви [16]. Анализировали около 15 зерен каждой фазы. При анализе селенида ртути на Hg величина стандартного отклонения варьировала в пределах 0,17—0,74, причем в большинстве случаев она была ниже 0,50; в анализах на селен величина стандартного отклонения изменялась в пределах 0,14—0,82 и в большинстве случаев не превышала 0,30. При анализе закалочных жидкостей Se на Hg стандартное отклонение составляло от 0,06 до 0,26 с преобладанием величин ниже 0,15; в анализах на Se оно находилось в пределах 0,8—1,9, в основном менее 1,0. Кроме того, растворимость Hg и Se в селениде ртути определяли методом появления фазы в шлифах всех закалочных продуктов.

ФАЗОВЫЕ ОТНОШЕНИЯ

Фазовые отношения в конденсированной системе Hg—Se представлены на рис. 1, а результаты экспериментальных исследований даны в табл. 1—4. Температура плавления «стехиометрического» HgSe и монотектика равны соответственно 795 ± 2 и

Таблица 1. Результаты опытов с использованием ДТА в системе Hg—Se (точность определения температуры $\pm 2-3^\circ\text{C}$)

Состав, ат. % Se	Ликвидус, °С	Монотектика, °С	Эвтектика, °С	Состав, ат. % Se	Ликвидус, °С	Монотектика, °С	Эвтектика, °С
35	732	708	—	60	715	685	—
40	747	708	—	71,5	—	685	—
49	797	—	—	73,5	—	682	208
50	795	—	—	85,5	—	686	208
51	793	—	—	90,0	673	—	206
53	786	683	—				

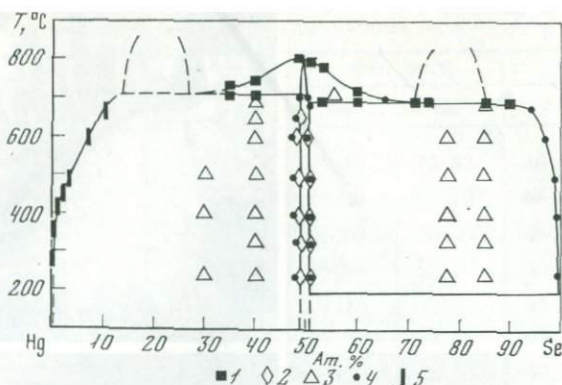


Рис. 1. Фазовые отношения в конденсированной системе Mg—Se

1 — результаты ДТА, полученные в данной работе; 2 — составы, определенные методом появления фазы; 3 — валовые составы; 4 — составы фаз, определенные микроанализом; 5 — данные [13]

$683 \pm 3^\circ \text{C}$, что согласуется с результатами [15]. Было установлено, что состав $\text{Hg}_{0,51}\text{Se}_{0,49}$ плавится при $797 \pm 2^\circ \text{C}$, а состав $\text{Hg}_{0,49}\text{Se}_{0,51}$ имеет температуру плавления $793 \pm 2^\circ \text{C}$ (табл. 1).

В богатой Se части системы растворимость Hg в Se достигает 5,64 ат.% Hg при 680°C . Эвтектика между HgSe и Se соответствует составу с содержанием более 99,95 ат.% Se и температуре $208 \pm 2^\circ \text{C}$. Температура эвтектики примерно на 8°C ниже температуры плавления чистого Se. Приблизительное распространение поля двух жидкостей устанавливается от 71,5 до 85,5 ат.% Se при 683°C . Нагретые, а потом охлажденные до комнатной температуры составы, соответствующие этому полю, при оптическом изучении обнаруживают наличие двух несмешивающихся жидкостей (рис. 2, в, г). Попытки проанализировать закалочные составы этих несмешивающихся жидкостей оказались безуспешными вследствие очень тонкого срастания (см. рис. 2, г).

Фазовые отношения были исследованы вплоть до составов с 65 ат.% Hg. Монотектическая температура в богатой Hg части системы устанавливается при $708 \pm 3^\circ \text{C}$, что приблизительно на 25°C выше монотектической температуры в части системы с высоким содержанием Se. Исследование составов с содержанием $\text{Hg} > 65$ ат.% оказалось невозможным вследствие того, что в опытах по методу ДТА с такими составами трубки термоджара взрывались во время нагрева, даже в тех случаях, когда высокое давление пара в ампулах уравнивалось внешним давлением. Данные по растворимости Se в Hg приведены по работе [13] без учета поправки на потери Se в паровую фазу.

Микрозондовый анализ селенида ртути, сосуществующего с жидкой Hg, обнаруживает некоторый ее избыток в пределах

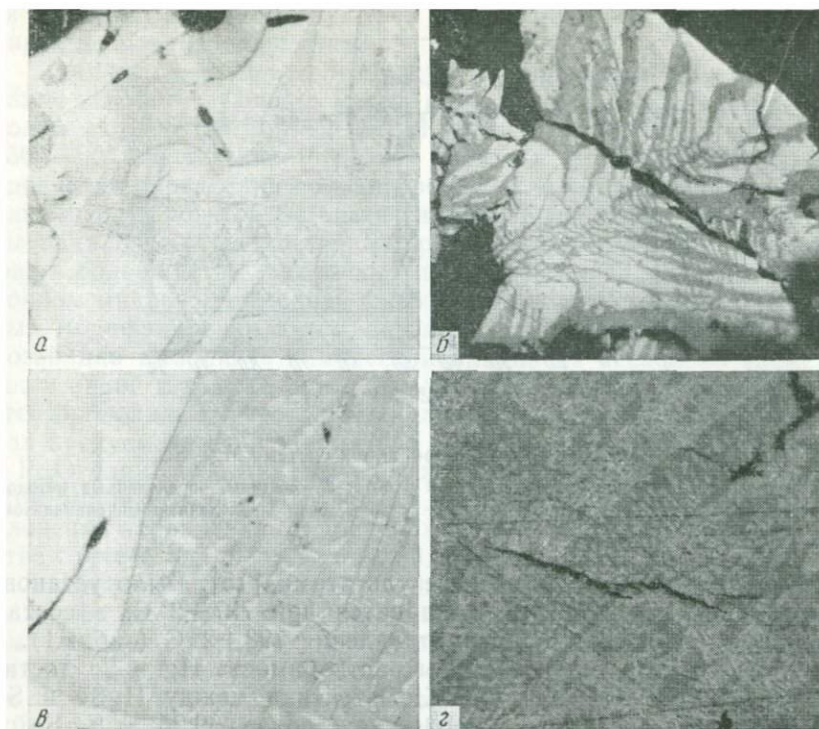


Рис. 2. Текстура соединения состава $Hg_{22,5}Se_{77,5}$, нагретого до различных температур и охлажденного до комнатной температуры

a — кристаллы селенида ртути в жидком Se, $500^{\circ}C$, отраженный свет, увел. 440; *б* — крупные кристаллы селенида ртути и скелетные кристаллы в жидком Se, $650^{\circ}C$, отраженный свет, увел. 440; *в* — селенид ртути и Se как две несмешивающиеся жидкости, $687^{\circ}C$, отраженный свет, увел. 720; *г* — тесное срастание закалочных несмешивающихся жидкостей HgSe и Se, $820^{\circ}C$, отраженный свет, увел. 720

1,1—1,8 ат. % Hg (табл. 2) по сравнению со стехиометрическим составом. Растворимость Hg в селениде ртути, определенная методом появления фазы, составляет ≥ 1 вес. %, но всегда менее 1,5 вес. % в диапазоне 250 — $650^{\circ}C$ (табл. 3).

Микрозондовые анализы HgSe, сосуществующего с жидким Se, также показывают некоторый избыток Se по сравнению со стехиометрическим составом примерно 0,2—0,9 вес. % при температурах 250 — $650^{\circ}C$ (см. табл. 3). Однако результаты опытов по методу появления фазы дают более низкие растворимости по сравнению с теми, которые получены на основании микрозондовых анализов, — примерно $\geq 0,5$ вес. % и всегда меньше 1 ат. % Se (табл. 4). Ограничения, обусловленные неточностью микрозондового анализа, а также трудности, связанные с обна-

Таблица 2. Составы селенида ртути в равновесии с жидкой Hg в температурном диапазоне 250—700° С по результатам анализа на электронном микрозонде

Валовой состав	T, °C	HgSe, вес. %		HgSe, ат. %	
		Se	Hg	Se	Hg
Hg _{0,60} Se _{0,40}	250	27,19	72,63	48,75	51,25
Hg _{0,70} Se _{0,30}	250	27,20	72,69	48,69	51,31
Hg _{0,60} Se _{0,40}	328	26,86	73,30	48,21	51,79
Hg _{0,60} Se _{0,40}	400	26,87	72,59	48,46	51,54
Hg _{0,70} Se _{0,30}	400	27,18	72,61	48,74	51,26
Hg _{0,60} Se _{0,40}	500	27,07	72,71	48,61	51,39
Hg _{0,70} Se _{0,30}	500	27,20	72,80	48,70	51,30
Hg _{0,60} Se _{0,40}	600	27,20	72,49	48,80	51,20
Hg _{0,60} Se _{0,40}	650	27,28	72,45	48,89	51,11
Hg _{0,60} Se _{0,40}	700	27,08	72,73	48,61	51,39

Таблица 3. Составы селенида ртути, равновесного с жидким Se в температурном диапазоне 250—700° С, по результатам анализа на электронном микрозонде

Валовой состав	T, °C	HgSe, вес. %		HgSe, ат. %		Жидкий Se, вес. %		Жидкий Se, ат. %	
		Se	Hg	Se	Hg	Se	Hg	Se	Hg
Hg _{0,15} Se _{0,85}	250	28,76	70,82	50,79	49,22	99,04	0,67	99,73	0,27
Hg _{0,225} Se _{0,775} *	250	28,92	71,15	50,80	49,20	—	—	—	—
Hg _{0,15} Se _{0,85} *	328	28,75	71,27	50,61	49,39	—	—	—	—
Hg _{0,225} Se _{0,775} *	328	29,00	70,96	50,94	49,06	—	—	—	—
Hg _{0,15} Se _{0,85} *	400	28,89	70,82	50,89	49,11	98,46	1,50	99,40	0,60
Hg _{0,225} Se _{0,775} *	400	28,59	71,37	50,44	49,56	—	—	—	—
Hg _{0,15} Se _{0,85}	500	28,93	71,00	50,86	49,44	97,74	1,93	99,23	0,77
Hg _{0,225} Se _{0,775}	500	28,68	71,38	50,51	49,49	97,48	2,43	99,03	0,97
Hg _{0,15} Se _{0,85}	600	28,30	71,38	50,18	49,82	93,60	6,31	97,40	2,59
Hg _{0,225} Se _{0,775}	600	28,76	71,13	50,67	49,33	92,63	7,58	96,88	3,12
Hg _{0,15} Se _{0,85}	680	28,76	71,13	50,67	49,33	87,18	6,31	94,36	5,64
Hg _{0,45} Se _{0,55}	700	28,50	71,71	50,24	49,76	42,77	56,94	65,61	34,39

* Жидкость не исследована.

Таблица 4. Пределы составов селенида ртути, установленные методом появления фазы

Состав, ат.%		Т, °С	Время отжига, дни	Продукт реакции	Состав, ат.%		Т, °С	Время отжига, дни	Продукт реакции
Hg	Se				Hg	Se			
51,5	48,5	650	8	HgSe + Hg	48,9	51,1	550	7	HgSe + L*
51,5	48,5	600	11	HgSe + Hg	48,9	51,1	500	11	HgSe + L
51,5	48,5	500	21	HgSe + Hg	48,9	51,1	400	25	HgSe + L
51,5	48,5	400	45	HgSe + Hg	48,9	51,1	300	25	HgSe + L
51,5	48,5	300	45	HgSe + Hg	48,9	51,1	250	25	HgSe + L
51,5	48,5	250	45	HgSe + Hg	49,5	50,5	650	8	HgSe + L
51,0	49,0	650	8	HgSe	49,5	50,5	600	8	HgSe
51,0	49,0	600	11	HgSe	49,5	50,5	500	11	HgSe
51,0	49,0	500	21	HgSe	49,5	50,5	400	25	HgSe
51,0	49,0	400	45	HgSe	49,5	50,5	300	25	HgSe
51,0	49,0	300	45	HgSe	49,5	50,5	250	25	HgSe
51,0	49,0	250	45	HgSe					

* L — жидкость.

ружением следовых количеств Hg или Se в закалочных продуктах, исключили возможность уточнения пределов растворимости Se или Hg в селениде ртути, приведенных в данной работе. Однако интересно отметить, что Р. Бребрик [3] нашел, что электрические свойства HgSe контролируются отклонениями от стехиометрии и непрерывно изменяются по всему диапазону составов от максимального содержания Hg до максимума Se. Он также установил из измерений оптической плотности [3], что насыщенный ртутью HgSe, находящийся в равновесии с достаточно чистой Hg до температур 659° С, содержит по крайней мере 48,5 ат. % Se. В этом же исследовании установлено, что при любой данной температуре общее давление паров Se, равновесное с конгруэнтно сублимирующимся HgSe, было постоянно ниже давления селенида ртути, насыщенного Se.

Чтобы подтвердить отклонение селенида ртути от стехиометрического состава, были определены параметры кристаллической решетки HgSe, сосуществующего в равновесии с небольшим избытком Se или Hg, а также параметры решетки HgSe, синтезированного из Hg и Se в равноатомных соотношениях, с последующим уточнением констант решетки по программе К. Бернема [5] по методу наименьших квадратов. На всех порошковых рентгенограммах селенида ртути обнаружена характеристическая картина метациннабарита. Константы кристаллической решетки варьировали от 6,082 Å для селенида ртути в равновесии с жидким Se до 6,078 Å для селенида ртути в рав-

новесии с Hg. Для HgSe, синтезированного из эквипотенциальных соотношений Hg и Se, $a_0 = 6,080$ Å. Погрешность определения констант кристаллической решетки составляла менее 0,001 Å.

Изучение системы ртуть — селен являлось частью исследования тройной системы ртуть — селен — сера. Единственное соединение в этой системе — HgSe — встречается в природе как минерал тиманнит, который изоструктурен с метациннабаритом HgS. При температуре выше 345°С тиманнит и метациннабарит образуют непрерывный ряд твердых растворов. При этой температуре метациннабарит переходит в низкотемпературную полиморфную модификацию — киноварь. Селенид ртути HgSe, полученный в нашем исследовании, всегда имел структуру метациннабарита. П. Бриджмен [4] установил, что при высоких давлениях соединение HgSe претерпевает превращение структуры метациннабарита в структуру киновари. Однако маловероятно, чтобы в природе существовал HgSe со структурой киновари, поскольку давление, необходимое для его образования (≈ 75 кбар при 125°С и 8,3 кбар при 143°С), не может быть достигнуто в геологических условиях, в которых обнаруживается селенид ртути.

ЛИТЕРАТУРА

1. Berkowitz J., Chupka W. A. Equilibrium composition of selenium vapor; the thermodynamics of the vaporization of HgSe, CdSe and SrSe.— J. Chem. Phys., 1966, 45, 4289—4302.
2. Blue M. D., Kruse P. W. Preparation and electrical properties of mercury selenide.— J. Phys. and Chem. Solids, 1962, 23, 577—586.
3. Brebrick F. R. Pressures of Hg and selenium over HgSe (c) from optical density measurements.— J. Chem. Phys., 1965, 43, 3846—3852.
4. Bridgman P. W. The compression of 46 substances to 50,000 kg/cm².— Proc. Amer. Acad. Arts and Sci., 1940, 74, 21—51.
5. Brunham C. W. Lattice constant refinements.— Carnegie Inst. Wash. Yearbook, 1962, 61, 132—135.
6. Cruccanu E., Nistor N., Niculesce D. Growth of HgSe crystals from solutions and some of their properties.— Sov. Phys.-Crystallogr., 1966, 11, 276—279.
7. Finger L. W., Hadidiacos C. G. Electron microprobe automation.— Carnegie Inst. Wash. Yearbook, 1972, 71, 598—600.
8. Gobrecht H., Gerhardt U., Peinemann B., Tausend A. Electrical and optical properties of mercury selenide (HgSe).— J. Appl. Phys., 1961, 31, 2246—2250.
9. Kafalas J. A., Gatos H. C., Lavine M. C., Banus M. D. High pressure phase-transition in mercury selenide.— J. Phys. and Chem. Solids, 1962, 23, 1541—1544.
10. Kruchernu E., Nikulesku D., Vanku A. Growth of mercury selenide and telluride single crystals from the gas phase and their study.— Sov. Phys.-Crystallogr., 1965, 9, 445—447.
11. Kullerud G. Experimental techniques in dry sulfide research.— In: Research Techniques for High Pressure and High Temperature/Ed. G. C. Ulmer. New York: Springer Verl., 1971.
12. Munir Z. A., Meschi D. J., Pound G. M. The partial pressures of Hg(g) and Se_n(g) in equilibrium with crystalline mercury selenide.— J. Cryst. Growth, 1972, 15, 263—267.

13. *Pajaczkowska A., Dzinba E. Z.* The solubility of HgS, HgSe and HgTe in Hg.— *J. Cryst. Growth*, 1971, 11, 21—24.
14. *Sindeeva N. D.* Mineralogy and Type of Deposits of Selenium and Tellurium. New York: Intersci. Publs, 1964, 363 p.
15. *Strauss A. J., Farrell L. B.* Hg—Se system.— *J. Inorg. and Nucl. Chem.*, 1962, 24, 1211—1213.
16. *Zeibold T. O., Ogilvie R. E.* An empirical method for electron microanalysis.— *Anal. Chem.*, 1964, 36, 322—327.

*Геофизическая лаборатория
Вашингтонского института Карнеги,
Вашингтон, США*



ЗОНАЛЬНОСТЬ РУДООТЛОЖЕНИЯ НА ОЗЕРНОМ КОЛЧЕДАННОМ МЕСТОРОЖДЕНИИ (ЮЖНЫЙ УРАЛ) И НЕКОТОРЫЕ УСЛОВИЯ ПРОИСХОЖДЕНИЯ ЕГО ПИРРОТИНОВЫХ РУД

М. И. Исмагилов, В. П. Логинов, Г. Л. Васильева

Вопросы генезиса существенно пирротиновых руд на колчеданных месторождениях представляют теоретический интерес в связи со значительно продвинувшимся экспериментальным [1, 21, 27, 22, 26 и др.] и термодинамическим [15, 2, 18, 11 и др.] изучением систем Fe—S и Fe—S—O. Существует несколько точек зрения на условия генезиса пирротиновых руд в колчеданных месторождениях [13]. Так, наряду с первично-гидротермальным генезисом широко допускается возможность метаморфогенного образования пирротинсодержащей руды, когда возникновение пирротина обусловлено высокотемпературным региональным или контактовым метаморфизмом обычной колчеданной руды существенно пиритового состава [28, 5, 20, 10]. Нами предпринята попытка разрешения последнего вопроса и выявления некоторых физико-химических условий образования пирротинсодержащих руд на примере месторождения Озерное.

ГЕОЛОГИЯ, ЭНДОГЕННАЯ ЗОНАЛЬНОСТЬ МЕСТОРОЖДЕНИЯ И МЕТАСОМАТИЧЕСКИЕ ИЗМЕНЕНИЯ РУДОВМЕЩАЮЩИХ ВУЛКАНИТОВ

Месторождение Озерное расположено на восточном склоне Южного Урала в пределах Узельгинского рудного поля среди вулканогенных и вулканогенно-осадочных образований живетского яруса. В основании геологического разреза залегает толща базальтовых порфиринов, расчлененная на тектонические блоки и прорванная дайкоподобными телами липаритового, липарито-дацитового и андезито-дацитового состава. В толще кремнекис-

Таблица 1. Минеральный состав (в объемн. %) и последовательность размещения рудных зон (сверху вниз) месторождения Озерное

Зоны	Главные минералы	Второстепенные и редкие минералы
1. Сфалерит - пиритовая	Пирит (80—85), сфалерит (3—5), кварц, кальцит, анкерит	Халькопирит, арсенопирит, галенит, блеклая руда, хлорит, серицит
2. Пиритовая	Пирит (90—95)	Арсенопирит, халькопирит, сфалерит, сидерит, ферродоломит
3. Сидерит - пиритовая	Пирит (60—65), сидерит (15—20), магнетит (до 10), кварц (до 10)	Арсенопирит, халькопирит, сфалерит, пирротин, ильменит, гематит, алтанит, гессит, хлорит, рутил, кальцит
4. Пирротиновая	Пирротин (80—85), пирит (8—15), арсенопирит (до 5), халькопирит (2—3)	Сидерит, магнетит, сфалерит, кварц, хлорит
5. Халькопиритовая	Халькопирит (50—65), пирит (20—25), сидерит (10—15), хлорит	Пирротин, марказит, мельниковит - пирит, арсенопирит, кобальтин, сфалерит, кубанит, макиновит, магнетит, калаверит, гетит, рутил

лых вулканитов, размещенной в основном на базальтовых порфиритах, распространены субвулканические интрузивные, экстразивные и эксплозивные образования различных форм и размеров. Комплекс этих кислых пород непосредственно вмещает колчеданное тело. На породах кислого состава залегают андезитовые порфириды и их туфы. Южнее месторождения и несколько выше по разрезу обнажаются известняки с фауной живетского яруса и тонкообломочные туфы кислого и среднего состава. Вопросы геологического положения медноколчеданных месторождений этого района подробно рассматриваются в статье Г. В. Петрова и Н. М. Беляевой [17].

Рудное тело месторождения Озерное, по данным детальной разведки буровыми скважинами, метасоматически размещается в верхней части экстразивного тела дацитов и непосредственно приурочено к воронкообразному жерлу, заполненному эксплозивной брекчией дацитового порфирита. Главная масса колчеданных руд сосредоточена в штокоподобной залежи, более или менее изометричной в плане и в разрезе (рис. 1, 2). На глубину она конусовидно выклинивается, причем форма рудной залежи в основном определяется границами вулканического жерла. Кровля рудного тела относительно пологая. Наклонные борта его сравнительно ровные и местами сопровождаются зонами

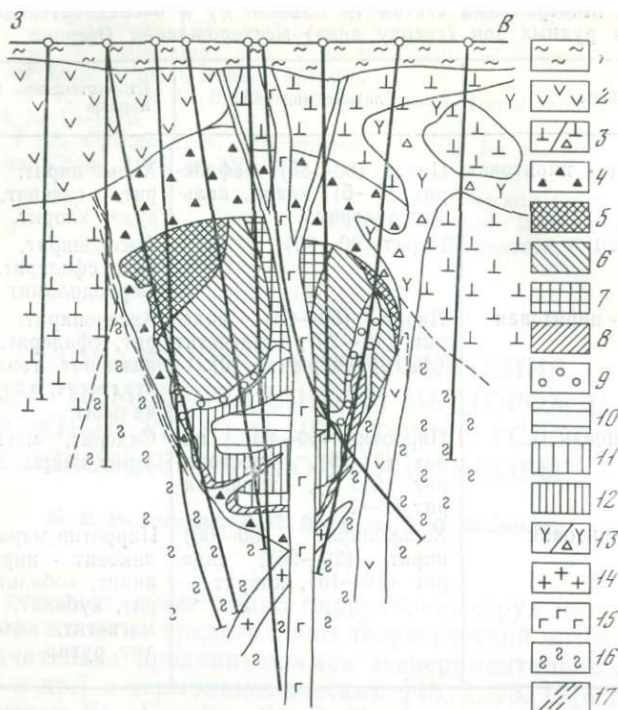


Рис. 1. Широкий геологический профиль месторождения Озерное

1 — рыхлые современные отложения; 2 — андезитовые порфиры и их туфы; 3 — базокварцевые дацитовые порфиры и их пирокластические разности; 4 — взрывные брекчи дацитовых порфиритов с обломковидными обособлениями сульфидов; 5—12 — руды: 5 — сфалерит-пиритовые, 6 — пиритовые, 7 — сидерит-пиритовые, 8 — халькопиритовые, пирит-халькопиритовые, 9 — пиритовые руды с обломковидными реликтами пирротина; 10—12 — пирротиновые руды: 10 — с пирротинном гексагональной модификации, 11 — с пирротинном моноклинной модификации, 12 — с пирротинном обеих модификаций; 13 — крупнопорфировые липариты и их эруптивные брекчи; 14 — плагиогранит-порфиры; 15 — габбро-габбро-диабазы; 16 — метасоматиты; 17 — зоны рассланцевания

рассланцевания вмещающих пород. Сплошные руды окружены рубашкой взрывных брекчий, содержащих округлые метасоматические обособления сульфидов и вкрапленность пирита.

В сплошных рудах Озерного месторождения хорошо различаются под микроскопом минеральные ассоциации, которыми сложены пять рудных зон (табл. 1). Эта зональность отчетливо контрастна, и границы зон, наклоненные на юг и юго-запад, легко фиксируются в керне скважин визуальными наблюдениями. Существенно пирротиновые руды залегают в основании рудного тела. Маломощная зона существенно халькопиритовых руд примыкает к пирротиновой зоне с боков, образуя узкую отороч-

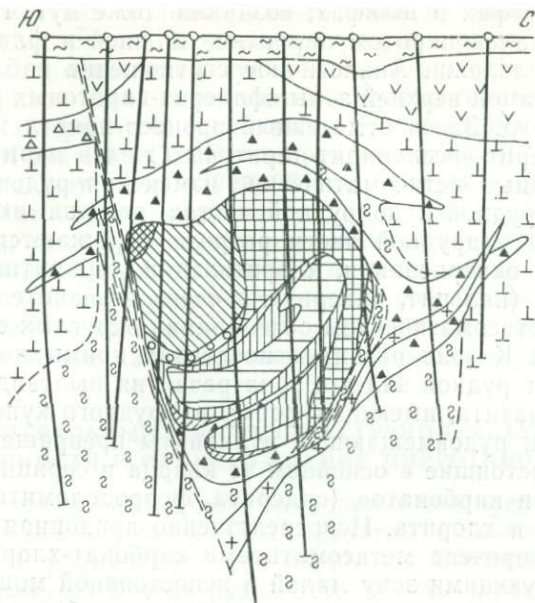


Рис. 2. Меридиональный геологический профиль месторождения Озерное

Условные обозначения те же, что на рис. 1

ку ниже ее на южном и северном флангах залежи. Выше на пирротиновых рудах расположены зоны пиритовых и сидерит-пиритовых руд, находящиеся на одинаковом гипсометрическом уровне. Граница между ними почти вертикальная. Штокообразная сидерит-пиритовая зона развита в северной части рудной залежи. Пиритовая зона в плане имеет овальную конфигурацию. Более широкая часть этого овала разместилась в южной части залежи, а узкие концы его окружают зону сидерит-пиритовых руд. Выше по разрезу пиритовые руды постепенно сменяются сфалерит-пиритовыми, которые слагают венцеобразную зону с непостоянной мощностью. Кроме того, у верхней границы рудного тела встречаются халькопирит-пиритовые руды, не образующие отчетливо выраженную зону.

Взаимоотношения рудных зон характеризуются отчетливыми текстурными признаками регрессивного разрастания внешних зон рудного тела путем частичного метасоматического замещения ими более внутренних зон. В результате такого процесса, например, между существенно пиритовыми и пирротиновыми зонами возникла подзона метасоматической «брекчии», где среди пиритового или сидерит-пиритового цемента находятся многочисленные обломковидные реликты пирротиновой руды. Самая нижняя, халькопиритовая зона, судя по наблюдениям в поли-

рованных штуфах и шлифах, возникла тоже путем массового замещения халькопиритом пирротина нижней и фланговых частей рудной залежи. Аналогичное соотношение наблюдается и по границе самой верхней зоны сфалерит-пиритовых руд с зоной пиритовых руд. Здесь отмеченный процесс привел к возникновению сфалерит-арсенопирит-пиритовых жил в пиритовой руде.

Околорудные метасоматические изменения рудовмещающих пород в надрудной и подрудной частях разреза неодинаковы. Изменения в надрудной части разреза выражаются в слабых проявлениях окварцевания, хлоритизации, серицитизации, карбонатизации (кальцит, анкерит), в очень незначительной баритизации и метасоматическом образовании округлых сульфидных обособлений. К зоне развития последних примыкает наиболее удаленная от рудной залежи зона развития пылевидной вкрапленности гематита, имеющая форму надрудного купола. В подрудной части рудовмещающие вулканиты превращены в метасоматиты, состоящие в основном из кварца и серицита с развитием местами карбонатов (сидерита, ферродоломита, анкерита и кальцита) и хлорита. Непосредственно придонная часть рудного тела оторочена метасоматитами карбонат-хлоритового состава, образующими зону малой и непостоянной мощности. Метасоматиты серицит-кварцевого состава с карбонатами залегают глубже, образуя трубкоподобное, крутопадающее на юго-запад метасоматическое тело. Серицит-кварцевые породы обнаружены буровыми скважинами на месторождении даже на глубине около 1,5 км.

Породы, окружающие метасоматический ореол, претерпели гидротермальные изменения типа кальцит-эпидотовой пропилизации. Еще дальше от месторождения в окружающих вулканитах отмечается региональный метаморфизм пренит-пумпеллитовой фации.

На месторождении распространены дайковые породы: плагиогранит-порфиры, габбро и габбро-диабазы. Плагиогранит-порфиры образуют полукольцевые дайки вокруг рудного тела и встречаются также на больших глубинах среди серицит-кварцевых метасоматитов, однако более широко развиты на месторождении крутопадающие дайки северо-западного простирания, сложенные габбро-диабазами и габбро. Эти дайки местами пересекают рудную залежь (см. рис. 1), сопровождаясь слабыми экзоконтактовыми изменениями в ней в виде частичной перекристаллизации руд.

Пересечение метасоматитов и рудного тела послерудными дайками габбро-диабазов, по-видимому, субвулканического происхождения указывает на парагенетическую связь процессов рудоотложения с рудовмещающими вулканитами. Более определенно процесс колчеданного рудообразования в районе связывается К. А. Уразаевым [19] с внедрением предрудных даек крупнопорфировых андезитов-дацитов послезиветского возраста.

Однако эти дайки вблизи рудного тела не обнаружены. Некоторое представление об эпигенетичности оруденения по отношению к рудовмещающим вулканитам и о геологическом возрасте его дают два определения калий-аргонового возраста околорудных серицитов, сделанные в Лаборатории абсолютного возраста ИГЕМ АН СССР под руководством Л. Л. Шанина: 330 ± 14 млн. лет (обр. 721/0-70) и 342 ± 14 млн. лет (обр. 472/0-70). Химические анализы и термограммы этих серицитов не показали явных признаков их метаморфического изменения. Однако при допущении наложения на метасоматиты регионального метаморфизма пренит-пумпеллитовой фации, проявления которого широко распространены в районе, не исключено некоторое омоложение калий-аргонового возраста околорудных серицитов [14].

МИНЕРАЛЬНЫЙ СОСТАВ, СТРУКТУРНО-ТЕКСТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ И ПРОИСХОЖДЕНИЕ ПИРРОТИНОВЫХ РУД

Пирротиновые руды Озерного месторождения представляют собой в основном мелкозернистый агрегат с аллотриоморфной структурой и размерами зерен пирротина в сотые и тысячные доли миллиметра. В этих рудах встречаются и гексагональная, и моноклиновая модификации пирротина, хорошо различающиеся в полированных шлифах под микроскопом с помощью магнитной суспензии, применявшейся М. А. Грабовским и О. Н. Жерденко [8]. В зоне сплошных пирротиновых руд эти модификации распределены тоже более или менее зонально (см. рис. 1, 2). Центральная часть пирротиновой зоны сложена в основном гексагональным пирротинном, краевые части — моноклиновым пирротинном. В промежуточной подзоне присутствуют обе модификации. Моноклиновая модификация большей частью образует тонкие оторочки вокруг более крупных зерен гексагонального пирротина и около метакристаллов и прожилков пирита, арсенопирита, магнетита и сидерита. Гораздо реже встречаются пластинчатые сростания — микроструктуры распада твердого раствора. Они представлены параллельно ориентированными призмочками моноклинового пирротина вдоль базиса (0001) более крупных зерен гексагонального пирротина. Моноклиновый пирротин, согласно экспериментальной диаграмме С. Скотта и С. Киссина [26] в координатах состав — температура, возникает лишь ниже 248°C в результате перитектидной реакции ранее существовавшего гексагонального пирротина с пиритом [22]. Экспериментальными исследованиями выяснено, что такой моноклиновый пирротин в ассоциации с гексагональным пирротинном имеет постоянный состав с содержанием около 47 ат. % Fe, а в ассоциации только с пиритом — 46,7 ат. % Fe [26].

На более глубоких горизонтах пирротиновой зоны, где почти сплошное развитие моноклинового пирротина сопровождается

обилием прожилков сидерита и магнетита, не исключается другая причина возникновения этой модификации. Метасоматическое образование по гексагональному пирротину при температурах ниже 248°C таких содержащих железо минералов, как магнетит и сидерит, могло обусловить некоторый дефицит железа в окружающем гексагональном пирротине и превращение его в моноклинный пирротин [7]. Гексагональный пирротин содержит 47,60—47,67 ат. % Fe, что установлено нами по нескольким определениям на рентгеновском дифрактометре величин d_{102} с последующим использованием определительной кривой П. Тулмина и П. Б. Бартона [18]. Такие составы гексагонального пирротина соответствуют низкотемпературному окончанию (при 280 — 285°C) эволюционной кривой сольвуса пирротина и пирита. Этот факт, как и присутствие субпараллельных сростаний моноклинного и гексагонального пирротининов типа структур распада твердых растворов, указывает на дошедшие до конца субсолидусные превращения первоначальных, более высокотемпературных и относительно богатых серой гексагональных пирротининов в низкотемпературный пирротин, более бедный серой и относительно богатый железом. Выделявшийся избыток серы, которая при этом процессе, согласно экспериментальным данным [1], характеризовалась инертным поведением, реализовался в образовании небольшого количества пирита.

Действительно, в пирротиновых рудах Озерного месторождения всюду присутствует пирит в форме кубических метакристаллов (размер 0,5—3 мм), их сростков и тонких прожилков. Содержание пирита составляет обычно 3—5%, но местами достигает 10—15 объема. %. Метакристаллы и прожилки пирита нередко оторочены неровными каемками магнетита, сидерита, халькопирита, заместившими окружающий пирротин. Магнетит в пирротиновых рудах находится и в виде равномерно вкрапленных зерен, а также в тонких субграфических сростаниях с пиритом.

Часто встречающийся арсенопирит образует также мельчайшие призматические метакристаллики, которые нередко образуют цепочки и прерывистые жилки. В более редких случаях в ассоциации с пирротинином наблюдается сфалерит с 11—13 мол. % FeS в отличие от сфалерита с 4,5—5,5% FeS из зоны сфалерит-пиритовых руд.

В пирротиновых рудах распространены метасоматические жилки, среди которых по составу слагающих минералов различаются хлорит-халькопиритовые, пирит-гетитовые, халькопирит-сидерит-магнетитовые, пиритовые и сидерит-пиритовые. Последние наиболее часто встречаются в краевых частях пирротиновой зоны, примыкающих к пиритовым и сидерит-пиритовым рудам. Здесь количество сидерит-пиритовых жилок на единицу объема и их мощности резко возрастают с образованием подзоны штокверка.

В более глубоких частях пирротиновой зоны развиты метасоматические жилы магнетита с халькопиритом и сидеритом, а также халькопирита с хлоритом. Переход от пирротиновой зоны к халькопиритовой более или менее постепенный, с явным избирательным метасоматическим замещением пирротина халькопиритом.

Подобное отчетливое замещение пирротиновых агрегатов рудными агрегатами более внешних зон колчеданной залежи позволяет утверждать, что пирротин на Озерном месторождении имеет первично-гидротермальное, а не метаморфогенное происхождение. Против последнего свидетельствует и отсутствие в рудовмещающих метасоматитах таких метаморфогенных минералов, как антофиллит, кордиерит, андалузит, корунд, гранат, биотит и др., которыми сопровождаются термально-метаморфизованные пирротинсодержащие колчеданные месторождения [5, 10]. Геологический источник для подобного контактового метаморфизма в виде более или менее крупного послерудного интрузивного тела в соседстве с колчеданной залежью Озерного месторождения не обнаружен. Региональный же метаморфизм пренит-пумпеллитовой фации, отмеченный в окрестностях Озерного месторождения, распространен среди многих колчеданных месторождений Урала, но не сопровождается развитием в них метаморфогенного пирротина.

ТЕМПЕРАТУРА КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ПИРИТА, ЛЕТУЧЕСТЬ СЕРЫ ПРИ РУДООТЛОЖЕНИИ И АКТИВНОСТЬ FeS В ПИРРОТИНЕ

Для характеристики температуры рудоотложения использован метод кобальтового геотермометра, обоснованный экспериментальным исследованием Н. И. Безмена, В. И. Тихомировой и В. П. Косогаовой [3]. С этой целью после тщательного отбора образцов (коллекция В. П. Логинова), в которых кристаллы или прожилки пирита находились в непосредственном контакте с гексагональным пирротинном, проведено лазерно-спектроскопическое количественное определение распределения содержания кобальта между краевой частью пирита и прилегающей частью гексагонального пирротина. Определения выполнены на лазерном микроанализаторе типа LMA-1 в Лаборатории спектрального анализа ИГЕМ АН СССР Г. Л. Васильевой при использовании пиритных и пирротиновых эталонов ее коллекции с различными малыми содержаниями кобальта. Эти содержания в исследуемых пиритах находились в пределах 0,025—0,086 вес.%, а в ассоциированных с пиритами пирротинах — в пределах 0,009—0,029 вес.%. После пересчета данных 42 попарных определений содержания кобальта в пиритах и пирротинах получены следующие результаты.

1. Температура отложения вкрапленных кристаллов пирита и упорядочения состава вмещающего пирротина колеблется от 300 до 400° С, достигая лишь в единичных случаях 430° С и редко снижаясь до 270° С. Различные зерна пирита в пределах даже одного мелкого образца (аншлифа) кристаллизовались при неодинаковой температуре.

2. Температура отложения прожилков пирита среди агрегатов пирротина, по четырем имеющимся определениям, несколько ниже температуры отложения кристаллов пирита в тех же образцах — 300, 303, 318, 327° С. По-видимому, эти прожилки возникли на фоне понижающейся температуры, позднее кристаллов пирита, но все-таки при более высокой, чем температура (ниже 248° С) образования моноклинного пирротина. С таким выводом согласуется обычная приуроченность каемок моноклинного пирротина к границам метакристаллов и прожилков пирита.

3. В пределах одного образца пирротиновых руд содержание кобальта в пирротинах более или менее одинаковое при резко колеблющемся его количестве в разных метакристаллах пирита. Это различие, наряду со структурными критериями, указывает на более позднюю кристаллизацию пирита по сравнению с окружающим пирротинном, что не исключало равновесного распределения кобальта между этими минералами соответственно той или иной температуре кристаллизации пирита.

Из этих данных следует, что температура кристаллизации первоначального высокосернистого пирротина была более высокой, чем полученная максимальная температура кристаллизации пирита и упорядочения состава окружающего его пирротина. Приблизительный состав этого наиболее высокотемпературного пирротина может быть установлен по пирит-пирротинному сольвусу Р. Арнольда [1] на основании максимальной из выявленных температур кристаллизации пирита (в обр. 102/0-70—около 433° С) как содержащий 46,85 ат. % Fe ($N_{\text{FeS}}=0,9370$).

Чтобы охарактеризовать другие физико-химические условия первоначального рудоотложения, например летучесть серы, необходимо включать в расчетные данные именно этот, более высокосернистый состав пирротина и соответствующую ему температуру. Так, подставляя эти величины в формулу П. Тулмина и П. Б. Бартона [18], для летучести серы находим:

$$\lg f_{\text{S}_2} = (70,03 - 85,83 \times 0,9370) (1000/706,15 - 1) + 39,30 \times \\ \times \sqrt{1 - 0,9981 \times 0,9370} - 11,91 = -6,23.$$

Однако в большинстве случаев полученная температура отложения пирита и соответствующего упорядочения состава вмещающего пирротина колеблется в пределах 300—400° С. Поэтому, например, для 350° С, когда мольная доля N_{FeS} в составе пирротина равна 0,9450, получаемая летучесть серы равна $1/10^{9,25}$ атм. Следовательно, при понижении температуры рудного процесса

на 83°C летучесть серы уменьшается на 3 порядка. Активность FeS в пирротине при понижении температуры, наоборот, несколько увеличивается в соответствии с возрастанием содержания железа в пирротине. Исходя из последней величины $\lg f_{\text{S}_2} = -9,25$ и соответствующей температуры рудоотложения около 350°C , получаем на основании диаграммы П. Тулмина и П. Б. Бартона [18, фиг. 8] величину активности FeS в пирротине приблизительно 0,55. Для более высокой температуры — 433°C и соответственной величины $\lg f_{\text{S}_2} = -6,23$ активность FeS равна 0,5.

Итак, одним из условий возникновения пирротиновых руд являлась высокая температура гидротермальных растворов, на разных стадиях понижения которой из первоначального высокосернистого пирротина кристаллизовался пирит с соответствующим обогащением окружающего пирротина железом. Процесс этот происходил, как и в экспериментальных условиях, при инертном поведении железа и серы.

ИЗОТОПЫ СЕРЫ В СОСУЩЕСТВУЮЩИХ ПИРИТАХ И ПИРРОТИНАХ И НЕКОТОРЫЕ ОГРАНИЧЕНИЯ ВЕЛИЧИН ΣS И pH МИНЕРАЛИЗУЮЩЕЙ СРЕДЫ

Определения изотопов серы в сосуществующих сульфидах из восьми образцов пирротиновой руды произведены в Институте БФАН СССР Ю. П. Аршиновым. Мономинеральные фракции пирита и пирротина из этих образцов (коллекция М. И. Исмагилова) подготовлены путем предварительного разделения минералов электромагнитом с дальнейшей очисткой каждой фракции под бинокулярной лупой.

Результаты определений $\delta^{34}\text{S}$ пирита и пирротина приведены в табл. 2. Соотношения этих величин, когда $\delta^{34}\text{S}$ пирита $< \delta^{34}\text{S}$ пирротина (обр. 1579 и 1584), явно указывают на неравновесные отношения этих минералов в процессе рудообразования. Однако большинство соотношений, когда $\delta^{34}\text{S}$ пирита $> \delta^{34}\text{S}$ сосуществующего пирротина, свидетельствуют о тенденции к равновесному фракционированию изотопов между этими сульфидами. Если полагать, что это равновесие полностью достигалось, то разность $\Delta = \delta^{34}\text{S}$ пирита — $\delta^{34}\text{S}$ пирротина должна показывать, в соответствии с экспериментальными и расчетными данными [23, 25], близкую к реальной температуру совместной кристаллизации обоих минералов. Значения изотопных температур (см. табл. 2) более или менее соответствуют данным кобальтового геотермометра. Преобладающие изотопные значения температур (260 — 310°C), по-видимому, характеризуют условия сравнительно позднего отложения более крупных прожилков пирита среди пирротина, отмечавшихся почти во всех изотопно исследованных образцах. Эти изотопные температуры, близкие к 250°C , позволяют использовать для некоторых выводов диаграмму Х. Омото

Таблица 2. Распределение изотопов серы между сосуществующими пиритом и пирротинном в керне скв. 2255, месторождение Озерное

№ обр.	Глубина по керну скважины, м	Краткая характеристика пирротина и пирита	$\delta^{34}\text{S}$ пирита, ‰	$\delta^{34}\text{S}$ пирротина, ‰	Положительная разность $\delta^{34}\text{S}$ (Δ)	t , °C*
Б/№	273,7	Моноклинный и гексагональный пирротин. Пирит в виде метакристаллов	+3,20	+2,76	0,44	580
1578	274,0	Только моноклинный пирротин. Пирит в виде густой сетки прожилков	+5,51	+4,6	0,91	310
1579	285,0	Пиритовые жилки ассоциированы только с моноклинным пирротинном	+3,40	+5,93		
1580	294,0	80% гексагонального и 20% моноклинного пирротина. Пирит в виде жилок	+4,10	+3,00	1,10	270
1582	312,3	Только гексагональный пирротин. Пирит в виде жилок	+2,80	+1,63	1,17	260
1583	318,0	То же	+5,10	+4,04	1,06	275
1584	326,3	Гексагональный пирротин преобладает над моноклинным. Пирит в виде прожилков	+2,66	+3,40		
1586	339,0	40% гексагонального и 60% моноклинного пирротина. Пирит в виде метакристаллов и прожилков	+3,41	2,61**	0,80	370

* Определения температур проведены по диаграмме Б. Робинсона и Х. Омото [25, фиг. 6] на основании зависимости $\Delta = \delta^{34}\text{S}$ пирита — $\delta^{34}\text{S}$ пирротина от температуры отложения минералов.

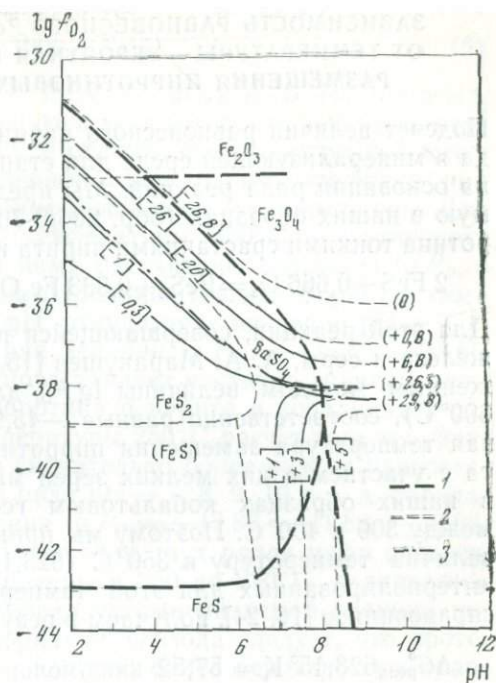
** Определение Л. П. Нсыка, ИГЕМ АН СССР.

[23, фиг. 5] для этой же температуры в координатах рН и $\lg f_{\text{O}_2}$ с нанесенными на ней изолиниями $\delta^{34}\text{S}$ пирита и контурами полей устойчивости пирита, пирротина (троилита) и других минералов (рис. 3). На этой диаграмме изображены два варианта размещения полей устойчивости минералов: для значений $\Sigma\text{S} = 0,001$ и $0,1$ моль/г H_2O . Однако при попытке нанести на эту диаграмму фигуративные точки $\delta^{34}\text{S}$ пирита из табл. 2 мы сталкиваемся с тем противоречием, что большинство соответствующих изотопным составам серы пирита изолиний $\delta^{34}\text{S}$ размещены за пределами поля устойчивости пирита, несколько правее его границы в случае второго варианта. Поэтому необходимо рассмотреть еще один вариант той же диаграммы — с дальнейшим расширением поля устойчивости пирита, что легко осуществить, если принять в качестве добавочного условия еще большую, чем

Рис. 3. Размещение изолиний $\delta^{34}\text{S}$ и полей устойчивости минералов системы Fe—S—O и барита при 250°С и $P=1$ в координатах $\text{pH} - \lg f_{\text{O}_2}$ (по Х. Омото [23])

- 1 — контуры полей устойчивости минералов при $\Sigma\text{S}=0,1$ моль/кг H_2O ;
 2 — при $\Sigma\text{S}=0,001$ моль/кг H_2O ;
 3 — граница растворимости и нерастворимости барита при $m_{\text{Ba}^{2+}} \cdot m_{\text{S}} = 10^{-4}$.

Цифры у изолиний $\delta^{34}\text{S}$ в квадратных скобках — для пирита, в круглых — для барита (в ‰)



0,1 моль/кг H_2O , суммарную концентрацию серы. Таким образом, полученные величины $\delta^{34}\text{S}$ пирита из пирротиновых руд указывают, что суммарная концентрация серы (ΣS) в минерализующей среде при той же температуре около 250°С должна быть несколько больше 0,1 моль/кг H_2O .

Далее, рассматривая на рис. 3 положение тех изолиний $\delta^{34}\text{S}$, которые соответствуют величинам $\delta^{34}\text{S}$ пирита из табл. 2, легко убедиться, что эти изолинии указывают на значения pH минерализующей среды в пределах приблизительно от 7,5 до 9. Этот вывод из изотопных данных находится в соответствии с фактом, что в пирротиновой зоне Озерного месторождения нередко встречается равновесная ассоциация пирротина, пирита и магнетита. Для возникновения этого парагенезиса, согласно термодинамическим расчетам Х. Барнса и Г. Куллера [2, с. 308], величина pH минерализующей среды должна соответствовать щелочным значениям, если значение ΣS превышает $10^{-3,8}$ при $t = 250^\circ\text{C}$. Например, при общей концентрации всех ионов и молекул серы (ΣS), равной 1 моль, при той же температуре равновесное значение pH соответствует $9,3 \pm 1$ (т. е. на $3,7 \pm 1$ единицы больше нейтральной точки, равной в этих условиях 5,6).

Следовательно, как по изотопным, так и по парагенетическим данным отложение пирротинсодержащих руд происходило в довольно щелочной среде.

**ЗАВИСИМОСТЬ РАВНОВЕСНОГО P_{O_2} И АКТИВНОСТИ СЕРЫ
ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ — ВЕРОЯТНАЯ ПРИЧИНА ЗОНАЛЬНОГО
РАЗМЕЩЕНИЯ ПИРРОТИНОВЫХ И ПИРИТОВЫХ РУД**

Подсчет величин равновесного парциального давления кислорода в минерализующей среде для стандартных условий возможен на основании ряда реакций. Мы предпочли отчетливо различаемую в наших образцах (обр. 206/0-70) реакцию замещения пирротина тонкими сростаниями пирита и магнетита:



Для этой реакции, совершающейся при инертном поведении и железа и серы, А. А. Маракушев [15, с. 147] рассчитал приближенным методом величины $\lg P_{O_2}$ для двух температур (200 и 600°С), соответственно равные —45,95 и —18,86. Действительная температура замещения пирротина метакристаллами пирита с участием в них мелких зерен магнетита была установлена в наших образцах кобальтовым геотермометром в пределах между 300 и 400°С. Поэтому мы приняли для подсчета искомых величин температуру в 350°С (623,15°К). При использовании интерполированных для этой температуры величин, взятых из справочников [16, 24], получаем в результате подсчетов:

$$\Delta G_{\text{реак}}^0 623,15^\circ \text{K} = 57,52 \text{ ккал/моль};$$

$$\Delta G_{\text{реак}}^0 623,15^\circ \text{K} = RT \ln K^\circ;$$

откуда $\lg K^\circ = +20,17$;

$$K_{\text{реак}}^\circ = \frac{[\text{Fe}_3\text{O}_4]^{0,333} \cdot [\text{FeS}_2]}{[\text{FeS}]^2 \cdot [\text{O}_2]^{0,666}} = \frac{1}{[\text{O}_2]^{0,666}};$$

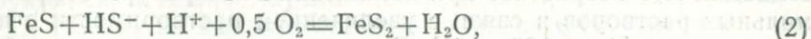
$$\lg K^\circ = +20,17 = -0,666 \lg a_{O_2};$$

откуда $\lg a_{O_2} = -30,28$.

Поскольку для стандартных условий термин «активность» данного газа может считаться синонимом термина «парциальное давление» его [6, с. 21], то $\lg P_{O_2} = -30,28$. Сравнивая эту величину, подсчитанную для 350°С, с величинами для 200 и 600°С, полученными А. А. Маракушевым, заключаем, что при повышении температуры равновесное парциальное давление кислорода реакции резко увеличивается. Поэтому более вероятно, что данная реакция протекает слева направо при более низких температурах, когда для этого необходимо лишь небольшое давление кислорода в рудообразующей среде, превышающее величину равновесного P_{O_2} .

При повышении температуры для возникновения парагенезиса пирит+магнетит за счет разложения пирротина требуется все более высокое превышающее давление кислорода, которое в рудном флюиде могло и не достигаться.

Рассмотрим теперь реакцию:



зайствованную из работы Г. Р. Колонина и А. Б. Птицына [11, с. 57] и отчетливо проявляющуюся местами в верхней части пирротиновой зоны. Реакция (2), в отличие от рассмотренной выше (1), происходит с возникновением лишь одного минерала при привносе серы, т. е. при вполне подвижном ее поведении. Для этой реакции в условиях температуры 350°C и активности $[\text{HS}^-] = 0,1$ тем же методом нами рассчитаны величины $\lg P_{\text{O}_2}$ в зависимости от ряда величин рН. Окончательная формула этого расчета: $\lg P_{\text{O}_2} = -53,66 + 2 \text{ рН}$, откуда ряду значений рН — 7, 8, 9, 10 и т. д. соответствует ряд величин $\lg P_{\text{O}_2} = -35,66, -33,66, -31,66, -29,66$ и т. д., что представляет частично границу между полями устойчивости пирротина и пирита в координатах рН и $\lg P_{\text{O}_2}$ при 350°C . Для температуры 250°C расчет того же уравнения дает эту границу при значительно более низких равновесных давлениях P_{O_2} . Так, для ряда рН — 7, 8, 9, 10 и т. д. получаются соответственные значения $\lg P_{\text{O}_2} = -43,82, -41,82, -39,82, -37,82$ и т. д. Из сопоставления этих двух рядов цифр следует, что при понижении температуры с 350 до 250°C равновесное парциальное давление кислорода рассматриваемой реакции понижается более чем на 8 порядков. Отсюда следует, что протекание данной реакции слева направо более вероятно при сравнительно низких температурах, поскольку в этих условиях требуется меньшая величина P_{O_2} в рудоносном флюиде, чтобы превысить рассчитанное равновесное давление P_{O_2} реакции. Таким образом, если допустить, что при подобном понижении температуры рудообразующей среды парциальное давление кислорода в ней остается более или менее постоянным, то рудообразующая система при понижении температуры окажется в поле кристаллизации пирита. Это допущение соответствует гипотезе Д. С. Коржинского [12], предполагающей, что в глубинных условиях в местах интенсивного воздействия послемагматических растворов сохраняется постоянство уровня восстановительного потенциала за счет буферных реакций в них, а в более приповерхностных условиях — постоянство парциального давления кислорода. По-видимому, поэтому при понижении температуры рудоносного флюида происходило массовое замещение пиритом верхней части пирротиновой зоны. В нижней ее части высокая температура, вероятно, сохранялась до наступления стадии массового отложения халькопирита. Влиянием подобного градиента температуры можно объяснять возникновение существенно пиритовых руд в верхних и краевых частях колчеданной залежи.

Кроме того, как видно из уравнения реакции (2), при вполне подвижном поведении серы замещение пирротина (троилита) пиритом происходит при повышении химической активности серы. Активность анионов серы — продуктов электролитической дис-

социации H_2S возрастает при понижении температуры гидротермальных растворов в связи с увеличением растворимости в них сероводорода [4, с. 160—161]. Следовательно, и через воздействие этого фактора понижение температуры благоприятствует замещению агрегатов пирротина агрегатами пирита.

В теоретически более общем плане аналогичные закономерности смены минеральных парагенезисов системы Fe—S—O во времени и пространстве рассмотрены А. Г. Бетехтиным [4] и А. А. Маракушевым [15]. Однако детальная картина физико-химических условий формирования руд Озерного месторождения остается еще недостаточно выясненной, что требует более обстоятельного изучения его минеральных парагенезисов.

ВЫВОДЫ

1. В результате полевого и камерального изучения Озерного месторождения установлены минеральные ассоциации, его эндогенная зональность и текстурные взаимоотношения зон по принципу массового регрессивного замещения краев более внутренних зон минеральными ассоциациями соседних внешних зон.

2. С помощью кобальтового и изотопного геотермометров выявлена высокотемпературность (выше $430^\circ C$) первичного отложения пирротиновых руд при кристаллизации из них с понижением температуры небольших количеств пирита, что сопровождалось, в соответствии с опубликованными экспериментальными данными, обогащением пирротина железом и возникновением ниже $248^\circ C$ моноклинного пирротина.

3. В связи с высокотемпературностью условий первичного отложения пирротиновых руд расчеты характеризующей его летучести серы и активности FeS в пирротине должны проводиться на основании его наиболее высокотемпературных составов, определяемых по соответствующим температурам пирит-пирротинового сольвуса Р. Арнольда [1].

4. С помощью изотопных анализов серы пирита и рассмотрения некоторых парагенезисов в пирротиновых рудах выявлены щелочные условия их отложения при суммарной концентрации серы (ΣS) в растворах несколько больше 0,1 моль/кг H_2O .

5. На основании сравнения величин равновесного P_{O_2} в некоторых реакциях и поведения активности серы при разных температурах выяснено, что вероятная причина замещения и зональной смены пирротиновых руд существенно пиритовыми заключалась соответственно в понижении температуры рудообразующей среды и в существовании градиента температуры в период рудоотложения.

В заключение авторы выражают глубокую признательность главному геологу геологоразведочной партии Г. В. Петрову за содействие их полевым исследованиям, научному сотруднику ИГЕМ АН СССР А. В. Зотову за критический просмотр статьи

в рукописи, а также научным сотрудникам Ю. П. Аршинову и Л. П. Носику за выполненные ими определения изотопов серы в сульфидах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Арнольд Р. Равновесные отношения между пирротином и пиритом при температурах от 325 до 743°С/Пер. с англ.— В кн.: Проблемы эндогенных месторождений. М.: Мир, 1966. Вып. 3.
2. Барнс Х., Куллеруд Г. Равновесия в системе Fe—S—O в водных растворах, содержащих серу, и их корреляция с рудоотложением/ Пер. с англ.— В кн.: Проблемы эндогенных месторождений. М.: Мир, 1966. Вып. 3.
3. Безмен Н. И., Тихомирова В. И., Косогова В. П. Пирит-пирротинный геотермометр: распределение никеля и кобальта.— Геохимия, 1975, № 5.
4. Бетехтин А. Г. Гидротермальные растворы, их природа и процессы рудообразования.— В кн.: Основные проблемы в учении о магматогенных рудных месторождениях. М.: Изд-во АН СССР, 1953.
5. Бородаевская М. Б., Ракчеев А. Д., Вахрушев М. И. и др. О полигенном характере медноколчеданных месторождений в северных Мугуджарах.— ДАН СССР, 1970, 194, № 2.
6. Гаррелс Р. М., Крайст Ч. Л. Растворы, минералы, равновесия/Пер. с англ. М.: Мир, 1968.
7. Генкин А. Д., Логинов В. П., Органова Н. И. О взаимоотношениях и особенностях размещения гексагональных и моноклинных пирротинов в рудах.— Геол. рудн. месторожд., 1965, № 3.
8. Грабовский М. А., Жерденко О. Н. Доменная структура пирротинов различного генезиса.— Геол. рудн. месторожд., 1964, № 3.
9. Исмагилов М. И. Регрессия метасоматических зон при колчеданном рудообразовании (на примере Южного Урала).— В кн.: Метасоматизм и рудообразование. Тезисы докладов на IV Всесоюзной конференции. Ленинград: ВСЕГЕИ, 1976.
10. Исмагилов М. И., Исмагилова М. З. Соотношение колчеданного оруденения, окolorудного метасоматоза и контактового метаморфизма на примере месторождения Весеннее.— В кн.: Метасоматизм и рудообразование. М.: Недра, 1975.
11. Колонин Г. Р., Птицын А. Б. Термодинамический анализ условий гидротермального рудообразования.— Тр. Ин-та геол. и геофиз. СО АН СССР, 1974, вып. 101.
12. Коржинский Д. С. Соотношение между активностью кислорода, кислотностью и восстановительным потенциалом при эндогенном минералообразовании.— Изв. АН СССР. Сер. геол., 1963, № 3.
13. Логинов В. П. Формации семейства колчеданных месторождений.— В кн.: Рудные формации эндогенных месторождений. М.: Наука, 1976. Т. 2.
14. Логинов В. П., Пирожок П. И., Русинов В. Л. Околорудная метасоматическая зональность и серциты Учалинского колчеданного месторождения (Южный Урал).— В кн.: Геохимия, минералогия и петрология. София: Болгарская Академия наук, 1976. Т. 5.
15. Маракушев А. А. Проблемы минеральных фаций метаморфических и метасоматических горных пород. М.: Наука, 1965.
16. Наумов Г. Б., Рыженко Б. Н., Ходаковский И. Л. Справочник термодинамических величин (для геологов). М.: Атомиздат, 1971.
17. Петров Г. В., Беллева Н. М. О положении медноколчеданных месторождений в разрезах вулканогенно-осадочных толщ северной части Верхнеуральского рудного района.— В кн.: Минералогия, геохимия, метаморфизм и полезные ископаемые Башкирского Зауралья. Уфа: Башк. фил. АН СССР, 1974.
18. Тулмин П. Ш., Бартоп П. Б. мл. Термодинамическое исследование пирита и пирротина/Пер. с англ.— В кн.: Термодинамика постмагматических процессов. М.: Мир, 1968.

19. *Уразаев К. А.* Верхнеуральский рудный район.— В кн.: Структурный и магматический контроль колчеданного оруденения Башкирии. М.: Наука, 1975.
20. *Ярош П. Я.* Диагенез и метаморфизм колчеданных руд на Урале. М.: Наука, 1973.
21. *Arnold R. G.* Pyrrhotite phase relations below $304 \pm 6^\circ \text{C}$ at 1 atm total pressure.— *Econ. Geol.*, 1969, 64, N 4.
22. *Kissin S. A., Scott S. D.* Phase relations of intermediate pyrrhotites.— *Econ. Geol.*, 1972, 67, N 7.
23. *Ohmoto H.* Systematics of sulfur and carbon isotopes in hydrothermal ore deposits.— *Econ. Geol.*, 1972, 67, N 5.
24. *Robie R. A., Waldbaum D. R.* Thermodynamic properties of minerals and related substances at $298,15^\circ \text{K}$ ($25,0^\circ \text{C}$) and one atmosphere (1,013 bars) pressure and at higher temperatures.— *Geol. Surv. Bull.*, 1968, 1259.
25. *Robinson B. W., Ohmoto H.* Mineralogy fluid inclusions and stable isotopes of the Echo Bay U—Ni—Ag—Cu deposits, NW Territories Canada.— *Econ. Geol.*, 1973, 68, N 5.
26. *Scott S. D., Kissin S. A.* Sphalerite composition in the Zn—Fe—S system below 300°C .— *Econ. Geol.*, 1973, 68, N 4.
27. *Taylor L. A.* Low-temperature phase relations in Fe—S system.— *Carnegie Inst. Wash. Yearbook* 68 (1968—1969), 1970.
28. *Vokes F. M.* Regional metamorphism of the Paleozoic geosynclinal sulphide ore deposits of Norway.— *Trans. Inst. Mining and Met. B.*, 1968, 77, Bull. 738.

*Институт геологии рудных месторождений,
петрографии, минералогии и геохимии АН СССР,
Москва*

*Институт геологии
Башкирского филиала АН СССР,
Уфа*

МАГНЕЗИАЛЬНЫЕ СКАРНЫ ПОСЛЕМАГМАТИЧЕСКОГО ЭТАПА

Н. Н. Перцев

Одно из существенных отличий магниезиальных скарнов от известковых состоит в их широком развитии в магматический этап, в контакте с жидкой незастывшей магмой. Магниезиальные скарны в этих случаях являются промежуточным продуктом магматического замещения магниезиальных карбонатных пород под действием потока трансмагматических флюидов [9, 5, 16 и др.]. Обычные известковые скарны не образуются в магматический этап, по-видимому, в силу особенностей химизма и кинетики взаимодействия магмы с известковым карбонатом [14].

Послемагматические магниезиальные скарны широко проявлены в областях глубинного минералообразования [8], там, где известковые скарны не могут формироваться из-за высокой фугтивности CO_2 . При умеренных и малых глубинах магниезиальные скарны в послемагматических условиях замещаются известко-

выми и претерпевают послемагматические магнезиальные преобразования. В литературе широко распространено мнение о том, что магнезиальные скарны в послемагматический этап в фациях умеренных и малых глубин не возникают. Однако мой опыт изучения магнезиально-скарновых месторождений, теоретический анализ метасоматических колонок, равно как и экспериментальные исследования, проведенные в Институте экспериментальной минералогии АН СССР [6], заставляют меня усомниться в правильности этого положения. Многие особенности магнезиально-скарновых месторождений оказываются более понятными при допущении достаточно широкого развития послемагматических магнезиальных скарнов.

В данной статье автор рассматривает эти вопросы, обсудив некоторые дискуссионные проблемы генезиса магнезиально-скарновых месторождений, затронутые Л. И. Шабыниным [17].

Послемагматические магнезиальные скарны глубинных областей возникают часто как диффузионные образования в контакте пегматитов или иных силикатных пород с доломитами. При этом замечательным отличием послемагматических экзоскарнов является практически полное отсутствие в них глинозема. Глинозем остается в эндозоне, там, где он содержался первоначально, до образования этих скарнов. Исключительная инертность глинозема, его низкая растворимость и незначительное перемещение в послемагматических скарновых условиях весьма характерны. В известковых экзоскарнах меньших глубин глинозем также содержится в незначительных количествах.

В диффузионных эндоскарнах, образованных по алюмосиликатным породам, идет накопление глинозема в результате их прогрессивной десиликации. В них происходит даже значительное увеличение активности (химического потенциала) глинозема, которое при уменьшении объема эндозоны (метасоматической контракции) приводит к накоплению в ней Al_2O_3 . Таковы, например, корундовые плагиоклазиты в гипербазитах. В случае равенства объемов первоначальной и десилицированной пород в последней развивается избыточный минерал, заполняющий освободившийся при десиликации объем. Таковы, например, породы, состоящие из основного скаполита, шпинели и кальцита, развитые на месте небольших апофиз пегматитов в доломитах Алданских флогопитовых месторождений. Схема реакции образования такой породы из обычной околоскарновой показывает, что она возникла с существенным выносом SiO_2 : $4 \text{ альбит}^1 + \text{диопсид} = \text{шпинель} + \text{анортит} + 2[Na_2O] + 12[SiO_2]$. При этом возрастает основность плагиоклаза (или скаполита) и освобождается значительный объем (до 70%), который и занимает кальцитом.

¹ Имеется в виду альбитовая составляющая плагиоклаза. Анортитовый минерал при этой реакции накапливается или переходит в состав основного скаполита.

Легко показать, что такого рода реакция может идти только с повышением активности Al_2O_3 , поскольку на месте диопсидового минала пироксена возникает ассоциация шпинели и основного плагиоклаза (скаполита), т. е. высокоглиноземистых минералов на месте безглиноземистого. Несмотря на повышение химической активности глинозема и, следовательно, повышение разности химических потенциалов между экзо- и эндозонами (что должно привести к увеличению скорости диффузии Al_2O_3), проявления его диффузии не наблюдаются. Экзозоны остаются практически безглиноземистыми. Это возможно только в том случае, когда растворимость и соответственно перемещение Al_2O_3 на порядки меньше таковых SiO_2 .

Транспорт компонентов прямо связан с их растворимостью, с концентрацией в растворе. Чем больше разность концентраций компонента во входящем в метасоматическую колонку и в выходящем из нее флюидах, тем скорее осуществляется рост метасоматической колонки (или зоны). Диффузионные колонки в этом смысле аналогичны инфильтрационным. Чем больше растворимость компонента, тем больше и скорость его диффузии в поровом растворе (флюиде).

Инфильтрационные магнезиальные экзоскарны встречаются также и среди послемагматических скарнов больших глубин. Они значительно более редки, чем диффузионные и инфильтрационные эндоскарны, что, видимо, правильно объясняется Л. И. Шабыниным как результат резкого снижения переноса кремнезема в послемагматических скарновых условиях по сравнению с магматическим этапом. Однако перемещение кремнезема уменьшается все же не так резко, как перемещение глинозема. Послемагматические мономинеральные диопсидовые жилки с серпентиновыми (по форстериту) оторочками встречаются, например, в кальцифирах Куронахской группы Алданских месторождений, где в трещинных поперечных зонах на месте алюмосиликатных пород развиты глиноземсодержащие скарны, а в доломитах и кальцифирах — диопсидовые [18].

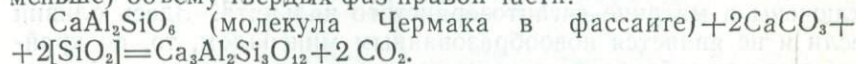
В особых условиях, например при повышенной фтористости раствора, транспорт SiO_2 может быть несколько повышенным и в послемагматический этап. Анализ соотношений мощностей эндо- и экзозон экспериментальных диффузионных колонок [6] также приводит к мысли о заметной зависимости транспорта SiO_2 от состава послемагматических флюидов.

Принципиальное отличие послемагматического этапа скарнообразования на умеренных и малых глубинах от абиссальных условий состоит в появлении известковых скарнов, в закономерном преобразовании более ранних магнезиальных скарнов или отдельных их зон в известковые скарны [4, 16, 14 и др.]. Существование, что известково-скарновые преобразования всегда начинаются с тыловых зон. В первую очередь замещаются околоскарновая порода и прилегающая к ней часть неизменной магма-

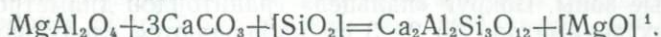
тической или иной алюмосиликатной породы. Одной из основных причин замещения магнезиальных скарнов известковыми является привнос в магнезиальные скарны SiO_2 [13]. Действительно, преобразование типоморфной магнезиально-скарновой ассоциации шпинель + фассаит + кальцит в известково-скарновую просуляр-диопсидовую может произойти только при увеличении активности SiO_2 при ее привносе:



Объем твердых фаз левой части уравнения почти равен (на 2,5% меньше) объему твердых фаз правой части:



Объем твердых фаз левой части уравнения заметно (на 12%) больше объема правой части, так что общая реакция преобразования должна быть сложнее, с выносом некоторой части магнезии. Однако даже при максимальном выносе магнезии привнос кремнезема необходим:



Привнос SiO_2 в послемагматический этап может осуществляться путем как диффузионного, так и инфильтрационного механизма. В скарных трубах и жилах, сформированных в магматический этап, также проявляются известково-скарновые преобразования, которые могут быть в этих случаях только инфильтрационными.

Одновременно с развитием известковых скарнов во внешних частях тыловой зоны колонки происходит послемагматическое магнезиально-скарновое преобразование, чаще всего выражающееся в замещении шпинельсодержащих ассоциаций флогопитовыми и (или) паргаситовыми, в переходе фассаитов в пироксены с меньшим содержанием глинозема и с большим — кремнезема, в замещении форстерита фтористыми ортосиликатами группы гумита. Все эти процессы происходят с падением температуры и повышением химической активности фтора.

Роль миграции SiO_2 в этих процессах ярко не выявляется. Однако в некоторых случаях, например при образовании флогопита в форстерит-шпинелевой зоне и в кальцифоре, небольшой привнос SiO_2 в зону реакции совершенно необходим. При заметном привносе SiO_2 магнезиально-скарновые зоны, очевидно, могут продолжать разрастаться и в послемагматических условиях, на что уже обращалось внимание [2].

Гумитовые минералы развиваются с замещением форстерита далеко не всегда. При низкой фтористости послемагматических

¹ В этих реакциях не учтено влияние железистости минералов, которая в данном случае не играет принципиальной роли, поскольку общая картина преобразования не зависит от того, имеем ли мы дело с маложелезистыми или с повышенной железистости скарнами.

флюидов форстерит остается стабильным до сравнительно низких температур. Наличие гумитовых минералов справедливо рассматривается как признак проявления послемагматического этапа. Однако неправильно было бы утверждать, что форстерит всегда представляет только магматический этап минералообразования. В обычной флогопит-форстеритовой ассоциации форстерит уже преобразован в послемагматических условиях с небольшим изменением состава. В ряде месторождений (например, Титовское, Восточное Верхоянье) наблюдаются прожилки оливина в пироксеновом скарне [12]. На некоторых флогопитовых месторождениях крупные кристаллы флогопита и оливина заключены в матрице гигантозернистого кальцита. Здесь оливин если и не является новообразованным минералом, то, по крайней мере, преобразован в послемагматических условиях. Однако оливин может быть и новообразованным минералом регрессивного этапа. Так, на Титовском месторождении в участках развития мелких древовидных апофиз аплитовидного гранита в доломитах на контактах этих двух пород прослеживаются маломощные скарновые зоны. Вокруг «пальцев» гранитоидов диаметром от нескольких дециметров до 2—3 см наблюдаются следующие зоны.

1. Зона волластонита с небольшим количеством граната, образованная частично по граниту, частично — по ранее возникшим скарнам; мощность 1—2 см. Граница эндо- и экзочастей в зоне волластонита отчетливо видна по реликтовой структуре, гранат в этой зоне концентрируется преимущественно в экзочасти.

2. Зона везувиан-гранат-пироксеновая; мощность от 1—2 мм до 1—2 см.

3. Диопсидовая зона; мощность от 2—3 мм до 1—2 см. Содержание диопсидового минала в пироксене около 93%.

4. Форстеритовая зона с небольшим количеством кальцита; мощность 1—4 см. Форстерит часто имеет поперечно-призматическое строение и сдвойникован по (010). Крупность призм увеличивается по направлению к внешней части зоны [11]. В пределах зоны призматического форстерита наблюдаются редкие реликты первоначальных (более крупных) шпинель-форстеритовых агрегатов, в которых изометричный форстерит и зерна шпинели раздроблены, расчленены и корродированы мелким призматическим форстеритом.

5. Зона форстеритового кальцифира с обильным людвигом. Форстерит в кальцифире тоже призматический, хотя и не имеет преимущественной ориентировки.

Реконструкция истории образования этих скарновых зон показывает, что в конце магматического этапа в зону дробления в доломите внедрялись и частично замещали доломит («проедали» его) древовидные тела аплитовидного пироксенового гранита. Они сравнительно быстро застыли, поэтому магнезиальные

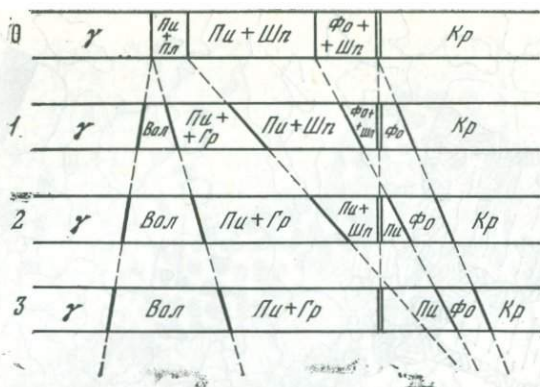


Рис. 1. Схема развития послемагматических скарнов с замещением магнезиальных скарнов и кальцифиров, образованных в магматический этап (0)

Интенсивность развития послемагматических скарнов нарастает от типа 1 к типу 3. Типы зональности 1—3 наблюдались автором на Титовском месторождении (Восточное Верхоянье). В зоне волластонита в экзочасти обычно присутствие небольшого количества grossулярового граната. В зоне форстерита может присутствовать в небольшом количестве реликтовая (от кальцифиров) шпинель

Вол — волластонит; Gr — grossуляровый гранат (или везувиан); Пш — клинопироксен; Фш — форстерит (или гумитовый минерал); Шп — шпинель; Кр — кальцифир; γ — гранит

скарны магматического этапа, связанные с этими телами, были очень маломощными (до нескольких сантиметров). Эти скарны имели стандартное строение и содержали глинозем во всех зонах. В послемагматический этап по прилегающей части гранита и околоскарновой породе развилась волластонитовая зона, которая могла также надвигаться и на шпинель-фассаитовую зону. В последней происходило ее преобразование в grossуляр- и везувиан-пироксеновый скарн. Зона пироксенового скарна надвигалась на шпинель-форстеритовую и могла даже выходить за ее первоначальные контуры; зона с форстеритом в свою очередь продолжала расти, замещая кальцифир. Однако форстерит в ней имел уже другой облик, зона росла без привноса глинозема. Схематически соотношения этих двух колонок представлены на рис. 1. Механизм переноса SiO_2 в данном случае, по-видимому, диффузионный. Об этом, кроме волластонитовой эндозоны, свидетельствует поперечно-шестоватое строение послемагматического форстерита с укрупнением размеров зерен на внешней части¹.

Теоретический анализ возможных минеральных ассоциаций послемагматических магнезиальных скарнов малых и средних

¹ Укрупнение зернистости форстерита, вероятно, отражает изменение концентрации SiO_2 вдоль потока раствора внутри одной зоны и связанное с ним изменение количества кристаллических зародышей, что, по-видимому, невозможно в чисто инфильтрационных колонках, где концентрация компонентов в растворе в пределах одной зоны постоянна.

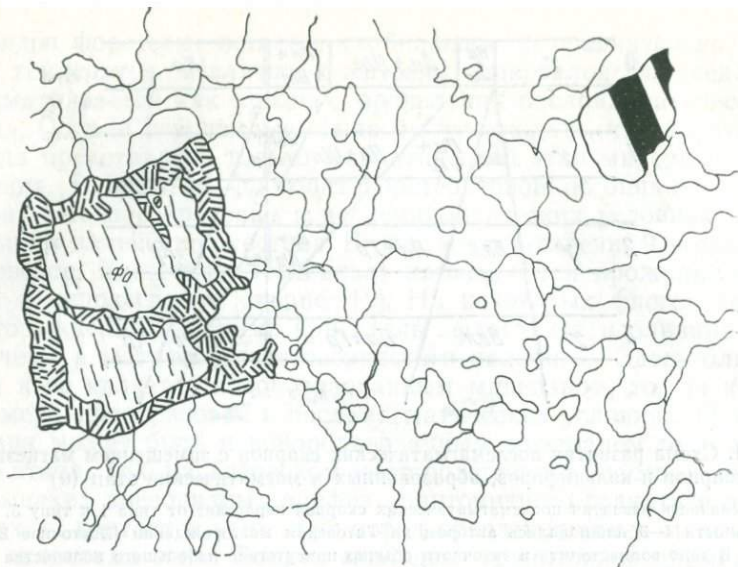


Рис. 2. Клиногумит (двойниковые полосы), иногда присутствующий в кальцифоре в двух формах развития: в крупных самостоятельных зернах с широкими полосами полисинтетических двойников и в мелкодвойникованных агрегатах, развитых с замещением зерен форстерита

Зарисовка по микрофото. Увел. 20. Светлое — кальцит, *Фo* — форстерит. Месторождение Таежное, Алданский щит, обр. № 1700 (колл. Л. И. Шабынина)

глубин [14] и экспериментальные исследования колонок [6] показывают, что колонка таких скарнов должна иметь известково-скарновые тыловые зоны и магнезиально-скарновые — внешние. При этом скарны, содержащие алюминий в заметном количестве, могут образоваться только на месте глиноземсодержащих пород. Такие диффузионные скарновые колонки известны и в природе. Так, С. Э. Тилли [19] описал диффузионные зоны вокруг кремнистых конкреций («спонгиевые формы»). Большинство типов таких колонок не содержит минералы глинозема. Описаны, например, такие последовательности: 1) куспидин | клинопироксен | куспидин + клиногумит | куспидин + клинопироксен + монтичеллит; 2) кварц | волластонит | клинопироксен | форстерит | магнетитовая руда с полосами клинопироксена и куспидина; 3) кварц | волластонит | куспидин + клинопироксен | монтичеллит + кальцит.

К сожалению, в примерах, приводимых С. Э. Тилли, нет прямых доказательств, что эти диффузионные колонки возникли в послемагматический этап, хотя сам автор относит их к скарнам «второго этапа» — более поздним.

Обратимся к особенностям гумитовых минералов. Очень часто в зоне их развития наблюдаются реликты форстерита. Не-

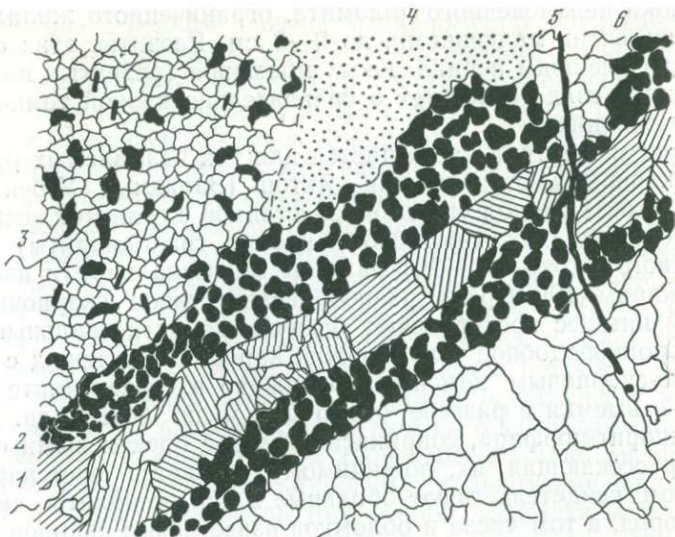


Рис. 3. Магнезиальноскарновый прожилок в кальцифере и доломите без глиноземистых минералов

1 — диопсид-кальцитовая зона (кальцит бесцветный); 2 — клиногумит-кальцитовая зона; 3 — кальцифер с серпентином (по форстериту) и редкими листочками флогопита; 4 — мелкозернистый доломит; 5 — поздняя тонкая жилка кальцита; 6 — перекристаллизованный карбонат. Зарисовка по микрофото. Увел. 40. Месторождение Яхтон, Западный Узбекистан, обр. № Я-87

редко приводятся описания равновесных соотношений между форстеритом и одним из гумитовых минералов (кроме норбергита) или между двумя и даже тремя из этих ортосиликатов. Эти соотношения возможны при инертном поведении SiO_2 , MgO , TiO_2 (титан преимущественно входит в структуру клиногумита) и зависит от химической активности F_2 . Изучение шлифов кальциферов показывает, что часто наряду с агрегатами зерен гумитовых минералов, содержащих реликты форстерита или имеющих апофорстеритовый облик, встречаются зерна, имеющие очертания, свойственные гумитовым минералам, или жилки и просечки гумитовых минералов в кальцифере (рис. 2, 3).

На некоторых месторождениях, наряду с «нормальными» глиноземсодержащими контактовыми магнезиальными скарнами, присутствует жильная фация магнезиальных скарнов, представленная диопсидовым пироксеном (центральная часть жил) с клиногумит-кальцитовой оторочкой, иногда с людвигитом. На месторождении Лебединое (Центральный Алдан) жильные, вероятно, послемагматические скарны образуют штокверковую сеть в доломите и не содержат минералы глинозема [12]. Мощность жил невелика (до нескольких сантиметров). Интересно,

что блоки неизмененного доломита, ограниченного жилами, могут быть очень маленькими, до 2—3 см. Развитие этих скарных жил вне зоны периклазовых мраморов (развитых на месторождении) свидетельствует о сравнительно низкой температуре их образования.

Сходная картина наблюдается для так называемых брекчиевых скарнов месторождения Яхтон (Западный Узбекистан). Здесь в контакте доломитов и известняков с гранитоидами (преимущественно биотит-роговообманковые гранодиориты) Сарыдукенского штока (C_3 — P_1) развиты магнезиальные и известковые скарны [10]. Среди разнообразных типов скарных тел особый интерес представляют брекчиевые магнезиальные скарны. Воронкоподобное тело брекчий карбонатных пород с магнезиально-скарновым цементом обнажено в серпентините из дорожной выемки в разрезе около 200 м по вертикали. Дайка гранодиорит-порфира, соприкасающаяся с брекчиевыми скарнами и рассекающая их, по-видимому, является постскарновой. Об этом свидетельствуют обильные в ней ксенолиты вмещающих пород, в том числе и обломков известковых скарнов и мраморов. Практически отсутствуют эндо- или экзоскарновые зоны в контактах дайки с карбонатными породами. Однако более низкотемпературные гидротермальные процессы в дайке проявлены. Они выражаются в образовании гранат-эпидотовых оторочек в контактах, в тремолитизации магнезиально-скарновых ксенолитов, в прениитизации, эпидотизации плагиоклазовых вкрапленников и др. В контактах с дайкой отсутствует высокотемпературный контактовый метаморфизм периклазовой фации, хотя несомненно, что дайка застывала на небольшой глубине. Все это свидетельствует о внедрении дайки в трещину и о быстром ее остывании.

Внутри тела брекчиевых скарнов встречаются небольшие древовидные тела гранодиорита, пронизывающие (цементирующие) брекчию. Тела имеют округлое сечение от 2 см до 2 м. Их количество в верхней части выхода «брекчий» возрастает. В нижней части обнажения расстояние между ветвящимися телами гранодиорита может достигать 30—40 м. Гранодиорит сохранился только в наиболее мощных частях тел («стволах»). Обычно он замещен околоскарновой породой (гранат-пироксен-плагиоклазовой) или пироксен-гроссуляровым скарном. В контакте таких околоскарновых пород и скарнов с магнезиальными скарнами нередко развита роговая обманка. Довольно часто гранат-пироксеновая зона окаймлена зоной пироксен-флогопитового скарна с обильным флогопитом (мощность зонки до 2—3 см). Очень важно отметить, что «ветви» или «пальцы» замещенного гранат-пироксеновым скарном гранодиорита часто сорваны и представлены в виде обломков. Точно так же и пироксен-флогопитовая зона встречается в угловатых обломках. Эти обломки зацементированы в пироксеновом скарне существенно диопсидо-

вого состава с редким и очень неравномерно распределенным флогопитом. При недостаточно внимательном изучении такая картина может быть ошибочно принята за пример развития магнезиальных скарнов по известковым, как это было сделано при описании брекчиевых скарнов Коршуновского месторождения [1]. В действительности здесь после внедрения древовидных тел гранодиоритов и возникновения магнезиальных скарнов магматического этапа происходило новое дробление, образование известковых скарнов по эндопородам и диопсидовых, форстеритовых (клиногумитовых, хондродитовых) скарнов и кальцифиров по доломитам и магнезиальным скарнам магматического этапа. Два возраста магнезиальных скарнов здесь очевидны. Следует отметить также, что если около древовидных тел преобладает диопсидовая зона скарнов, а блоки доломитов осветлены и перекристаллизованы, то в промежутках между телами гранодиоритов в отдалении от них на 20—30 м диопсидовые жилки имеют меньшую мощность, форстерит-клиногумит-кальцитовые зоны более мощные, а блоки мелкозернистого серого доломита могут иметь ничтожный размер (до 2 см). Флогопит и шпинель в этих частях тела присутствуют, как правило, в очень небольших количествах и распределены крайне неравномерно. Наряду с мелкозернистыми флогопитсодержащими скарнами присутствуют жилки клиногумита и пироксена без минералов глинозема (см. рис. 3). Мелкозернистая форстерит-кальцитовая зона белого цвета мощностью до нескольких сантиметров вообще лишена минералов глинозема. Как и на Лебедином месторождении, присутствие неосветленных мелких блоков доломитов свидетельствует о сравнительно низкой температуре растворов, вызвавших позднее скарирование. В отличие от Лебединого месторождения послемагматические скарны здесь не только развились по доломитам, но и поглотили ранее возникшие глиноземсодержащие скарны магматического этапа. находка в «брекчии» крупного зерна шпинели, обрастающего проссуляром, также свидетельствует о привносе SiO_2 в послемагматических условиях. Просмотр обширной коллекции шлифов В. Н. Ушакова по району Яхтона показал, что магнезиальные кальцифиры без глинозема распространены значительно шире (по крайней мере, в несколько раз), чем магнезиальные кальцифиры со шпинелью или флогопитом. Такая же картина характерна и для некоторых других скарново-вольфрамовых месторождений Средней Азии (Ингичке, Кара-Тюбе и др.). Для этих месторождений типично развитие скарнов с железистым пироксеном (ферросалит), содержащих глиноземистый гранат. В них присутствуют реликты (иногда обильные) скарнов с магнезиальным пироксеном, иногда с флогопитом, но чаще тремолитизированных. В контакте таких скарнов с вмещающим мрамором обычно развита тонкая (несколько миллиметров) зона форстерита, как правило, серпентинизированного, сопровождающаяся форстерит-кальцитовой зоной с ха-

рактерной пятнистой или субграфической текстурой («рябчики») мощностью до нескольких сантиметров. Отсутствие глинозема в этих форстеритовых зонах и несоразмерно малая мощность по сравнению с остальными зонами свидетельствуют о их¹ послемагматическом диффузионном генезисе и перемещении кремнезема в сторону карбонатных пород.

Очень яркие примеры развития двух типов магнезиальных скарнов наблюдаются в Тажеранском массиве на западном берегу оз. Байкал [7]. Здесь в блоке докембрийских метаморфических пород проявлен более молодой магматизм, сначала основной — от габбро-перидотитов до габбро-диоритов, предположительно верхнепротерозойский, а затем щелочной (сиениты — нефелиновые сиениты), предположительно палеозойский. Огромные останцы карбонатной доломитовой кровли и ксенолиты в щелочных магматических породах превращены в периклазовые (бруситовые) мраморы. Магнезиальные скарны частично преобразованные в известковые, развиты как по контактам магматических пород с бруситовыми мраморами, так и в виде жильных или трубоподобных тел в апопериклазовых бруситовых мраморах. При этом в одних скарновых трубах содержатся, кроме фассаита, форстерита (гумитовых минералов), обильная шпинель или флогопит, в то время как в других практически отсутствуют минералы глинозема. А. А. Конев и В. С. Самойлов [7] объясняли это большей инертностью глинозема, осаждением глинозема на более нижних горизонтах труб¹. При посещении Тажерана в 1972 г. мне бросилось в глаза, что глиноземсодержащие и безглиноземистые скарновые трубы встречаются совместно, в неясных возрастных отношениях, но на одних и тех же расстояниях от интрузивных тел. Специальное изучение, проведенное совместно с А. А. Коневым в 1974 г., однако, показало, что глиноземсодержащие скарновые трубы моложе по возрасту. Они пересекают и захватывают блоки труб безглиноземистых скарнов. Установлено, что глиноземсодержащие трубы четко генетически связаны с нефелиновыми сиенитами.

В предварительном виде наиболее вероятным объяснением генезиса безглиноземистых скарновых труб является их связь с послемагматическим этапом массива габбро, удаленного здесь на несколько сот метров. Не исключено, что габбро на глубине может подходить к трубам ближе, поскольку, кроме фланговых позиций габброидов, наблюдается выход на поверхность небольшого их тела в центральной части месторождения. Прямых до-

¹ Видимо, это предположение в общем ошибочно, поскольку в инфильтрационных кальцифирах количественное соотношение форстерит:шпинель примерно постоянно во всей зоне кальцифиров; глинозем и кремнезем мигрируют совместно на протяжении всех метасоматических зон скарнов магматического этапа. В противном случае между зоной обычного кальцифира и периклазовым мрамором (доломитом) закономерно присутствовал бы безглиноземистый кальцифир.

казательств пока нет, но некоторые косвенные соображения все же свидетельствуют в пользу этого предположения.

1. Отсутствие глинозема в скарновых трубах не может быть объяснено неравномерным распределением шпинели, поскольку в одной из труб, кроме диопсида и форстерита, развиты монтчеллит и акерманит. Акерманит здесь имеет самое низкое содержание глинозема из всех известных в природе (95% акерманитовой составляющей). При высокой активности Al_2O_3 во флюиде должен был возникнуть более глиноземистый мелилит.

2. Диопсид, развитый в таких трубах, часто обладает необычной ярко-небесно-голубой, белой или светлой салатно-зеленой окраской, по составу отвечая практически чистому $CaMgSi_2O_6$. Точно такие же диопсиды с ярко-небесно-голубой или другой окраской обнаружены совместно с волластонитом и монтчеллитом в крупных ксенолитах доломитов (периклазовых мраморов) Йоко-Довыренского массива, Северное Прибайкалье [3]. Они присутствуют в составе диффузионных скарнов в контакте окварцованных кремней и бруситовых мраморов. Эти скарны не содержат минералы глинозема [15] и, вероятно, возникли в послемагматический этап. Они четко отличаются от контактовых скарнов магматического этапа, в которых обильны фэссант, шпинель и более поздние глиноземистые минералы. Вероятно, габброидные породы Тажерана синхронны габбро-перидотитовым интрузивам Северного Прибайкалья. Голубая окраска диопсида, может быть, связана с геохимическими особенностями послемагматических флюидов этих габбро-перидотитовых интрузивов.

Особенности развития послемагматических магнезиальных скарнов, когда происходит прежде всего послемагматическая переработка уже имеющихся магнезиальных скарнов магматического этапа и лишь частично возникают новые сравнительно маломощные послемагматические зоны, сильно маскируют послемагматическое магнезиальное скарнообразование. Если рост новых зон скарнов идет с замещением глиноземсодержащих кальцифиров, то их особенно трудно заметить. Магнезиальные скарны представляют весьма благоприятную среду для послемагматического развития известковых скарнов. Сравнительно небольшой привнос SiO_2 обеспечивает это преобразование. Для возникновения известковых скарнов на месте известковых карбонатных пород нужен существенно больший транспорт SiO_2 . Доломит в этом отношении более благоприятен для формирования послемагматических скарнов, поскольку он полнее извлекает кремнезем из флюидов. Так, нижний предел химической активности при образовании форстерита примерно в 30 раз меньше такового для клинопироксена [14]. Поэтому мощности магнезиальных скарнов при прочих равных условиях должны превышать мощности известковых скарнов. По-видимому, часто осуществляется ситуация, когда активность SiO_2 в инфильтрую-

щемся флюиде недостаточна для формирования известковых скарнов, но вполне достаточна для возникновения магнезиальных скарновых зон.

Анализ материалов по скарновым доломитовым месторождениям, по экспериментальным и теоретическим моделям скарнообразования позволяет предполагать широкое развитие магнезиальных скарнов послемагматического этапа не только в абиссальных условиях, но и на средних и малых глубинах. По-видимому, отсутствуют какие-либо физико-химические причины, ограничивающие появление послемагматических магнезиальных скарнов только фациями больших глубин.

Отличительной особенностью гипабиссальных магнезиальных скарнов является закономерное сочетание внутренних известково-скарновых зон с внешними зонами, сложенными типоморфными магнезиально-скарновыми минералами. Формирование магнезиальных эндоскарнов в этих условиях невозможно.

В чистом виде послемагматические магнезиальные скарны следует ожидать в контактах магнезиальных карбонатных пород с дайками интрузивных пород, пегматитов, немагматическими силикатными породами. Однако обычно послемагматические магнезиальные скарны образуются с замещением ранних магнезиальных скарнов магматического этапа и лишь частично — за счет магнезиальных карбонатных пород.

Приведенные выводы в значительной степени предварительны. Необходимо специальное тщательное изучение фактического материала по доломитовым месторождениям, что поможет понять роль изменения физико-химических факторов во времени и связи оруденения с процессами изменения вмещающих пород.

ЛИТЕРАТУРА

1. Вахрушев В. А., Воронцов А. Е. Минералогия и геохимия железорудных месторождений юга Сибирской платформы. Новосибирск: Наука, 1976.
2. Граменицкий Е. Н. Возрастные отношения магнезиальных и известковых скарнов при совместном распространении и особенности условий их образования. — Вести МГУ. Геол., 1966, № 1.
3. Гурулев С. А. Геология и условия формирования Йоко-Довыренского габбро-перидотитового массива. М.: Наука, 1965.
4. Жариков В. А. Геология и метасоматические явления скарново-полиметаллических месторождений Западного Карамазара. — Тр. ИГЕМ АН СССР, 1959, вып. 14.
5. Жариков В. А. Скарновые месторождения. — В кн.: Генезис эндогенных рудных месторождений. М.: Недра, 1968.
6. Зарайский Г. П., Жариков В. А., Стояновская Ф. М. Экспериментальное изучение биметасоматического скарнообразования. Ч. II. Взаимодействие окислов и карбонатов кальция с алюмосиликатными средами. — В кн.: Очерки физико-химической петрологии. М.: Наука, 1975. Вып. V.
7. Конев А. А., Самойлов В. С. Контактный метаморфизм и метасоматоз в ореоле Тажеранской щелочной интрузии. Новосибирск: Наука, 1974.
8. Коржинский Д. С. Биметасоматические флогопитовые и лазуритовые месторождения архея Прибайкалья. — Тр. ИГН АН СССР, 1947, вып. 29.

9. Коржинский Д. С. Очерк метасоматических процессов.— В кн.: Основные проблемы в учении о магматогенных рудных месторождениях. М.: Изд-во АН СССР, 1953.
10. Кучукова М. М., Исмаилов М. И., Джамалетдинов И. К. Скарново-редкометалльные и пегматитовые формации Западного Узбекистана. Ташкент: ФАН, 1971.
11. Перцев Н. Н. Двойники форстерита из магнезиальных скарнов Полярной Якутии.— Тр. Минер. музея АН СССР, 1965, вып. 1/6.
12. Перцев Н. Н. Парагенезисы борных минералов в магнезиальных скарнах. М.: Наука, 1971.
13. Перцев Н. Н. Скарны. Магматический и послемагматический этапы образования.— Изв. АН СССР. Сер. геол., 1973, № 6.
14. Перцев Н. Н. Высокотемпературный метаморфизм и метасоматизм карбонатных пород. М.: Наука, 1977.
15. Перцев Н. Н., Шабынин Л. И. Скарновые, карбонатные и бруситовые ксенолиты Июко-Довыренского массива.— В кн.: Контактные процессы и оруденение в габбро-перидотитовых интрузиях. М.: Наука, 1979.
16. Шабынин Л. И. Формация магнезиальных скарнов. М.: Наука, 1973.
17. Шабынин Л. И. О новых аспектах в изучении скарновых месторождений. М.: ИГЕМ АН СССР, 1978.
18. Шабынин Л. И., Лицарев М. А., Перцев Н. Н., Шмакин Б. М. Шпилелевопироксеновые породы как метасоматические образования.— В кн.: Физико-химические проблемы формирования горных пород и руд. М.: Изд-во АН СССР, 1961.
19. Tilley C. E. The zoned contact-skarms of the Broadford area Skye a study of boron-fluorine metasomatism in dolomites.— *Miner. Mag.*, 1951, 29, N 214.

Институт геологии рудных месторождений,
петрографии, минералогии и геохимии АН СССР,
Москва

ЖЕЛЕЗО-МАГНЕЗИАЛЬНО-КАЛИЕВЫЙ МЕТАСОМАТИЗМ В НЕКОТОРЫХ РУДНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЯХ

В. Л. Русинов, А. В. Зицьков, А. Г. Бороденков

Явления железо-магнезиального метасоматизма были отмечены и охарактеризованы для образований роговиковой ступени в Турьинском рудном поле Д. С. Коржинским [7]. Они проявились в формировании элидот-амфиболовых и диопсидизированных пород. В пределах некоторых вулканических поясов также наблюдались подобные явления, которые выразились, однако, преимущественно в биотитизации вмещающих пород. Биотитизированные породы обычно описывались как роговики, т. е. продукты контактового метаморфизма [6, 19]. Однако исследователями приводились многочисленные факты изменения химического состава исходных пород в процессе биотитизации, нахождения биотита в виде прожилков в породах и некоторые другие признаки, позволяющие предположить метасоматическую природу

биотита. Впервые соображения о метасоматическом образовании биотита в общем виде были высказаны в книге Э. П. Изоха и др. [5]. Детальная разработка этого представления и его обоснование фактическим материалом на примере оловорудных месторождений Приморья принадлежат Ю. Н. Размахнину Э. М. Размахниной [10—15]. Согласно взглядам этих исследователей, биотитизация представляет собой метасоматический процесс, захватывающий большие объемы пород, приуроченный к куполовидным поднятиям в пределах вулканического пояса и по времени близкий к формированию вмещающей вулканогенно-осадочной толщи. В результате возникли «купола биотититов», в которые впоследствии внедрились гранитоидные интрузивы. Процесс биотитизации сопровождался привносом калия, магния, железа и отчасти кальция, выносом кремния, возрастанием отношения калия к натрию. Оловянное оруденение наложено на биотитизированные породы, которые при этом подверглись околорудному кислотному выщелачиванию с образованием кварц-серицитовых пород. Оловянные руды расположены среди биотитизированных пород и приурочены к верхним границам куполов биотитизации, что рассматривается как надежный поисковый критерий. Аналогичные породы детально изучены в Комсомольском рудном поле, для которого были установлены сходные геологические и петрографические особенности биотитизации [6]. А. М. Кокориным и др. была описана здесь зональность в биотитизированных породах по отношению к центральной части купола, которая занята Чалбинским массивом гранитоидов (от центра к краям) ¹: 1) $Би + Кв$, $Би + Кв + Орт$; 2) $Би + Кв + Орт + Аб$; 3) $Би + Кв + Аб + Хл + Тур + Му$; 4) пропилиты. Привлекает внимание уменьшение числа минералов по направлению к тыловым зонам (тыловым для раствора, двигавшегося из глубины вверх и от центра купола к краям) вплоть до биминеральных кварц-биотитовых пород. Это является подтверждением метасоматической природы описанных образований, хотя в работе такой вывод и не сделан.

В. К. Финаншин [18] отмечал обогащенность биотитовых метасоматитов рудными компонентами, «профилирующими для данного типа оруденения». Возраст биотита, по его данным, 79—123 млн. лет, что древнее серицитовых синрудных метасоматитов (74—89 млн. лет).

Имеются сведения о биотитизации и в колчеданно-полиметаллических месторождениях на Алтае [4]. В золоторудных мес-

¹ Приняты следующие условные сокращения минералов: *Аб* — альбит; *Ад* — адуляр; *Акт* — актинолит; *Амф* — амфибол голубовато-зеленый; *Ап* — апатит; *Би* — биотит; *Гем* — гематит; *Карб* — карбонат; *Кв* — кварц; *Кор* — корднерит; *Лейк* — лейкоксен; *Мт* — магнетит; *Му* — мусковит; *Орт* — калиевый полевой шпат; *Пир* — пирит; *Пла* — плагиоклаз; *Рог* — роговая обманка; *Рудн* — рудный; *Сер* — серицит; *Тур* — турмалин; *Хл* — хлорит; *Эп* — эпидот.

торождениях также описывались биотитизированные породы роговикового облика. И. И. Чупилиным [см. 2], а затем Н. И. Бородаевским [1] были изучены биотитизированные дайки (табашки) в Кочкарском поле и показана их метасоматическая природа. На месторождении Мурунтау [19] изучались «ороговикованные» биотитизированные породы, которые обладают некоторыми признаками, позволяющими предполагать их метасоматическое происхождение: изменение химического состава с привнесом магния, железа, калия, выносом кальция; присутствие прожилков биотита и актинолита; увеличение железистости новообразованных биотита и актинолита с глубиной.

Процессы биотитизации в золоторудных месторождениях Приморья в предварительном виде рассматривались А. В. Зиньковым [3] и В. Л. Русиновым [16]. Таким образом, можно считать установленными присутствие метасоматически биотитизированных пород на оловорудных месторождениях Приморья и Приамурья, их дорудный возраст, возрастание содержания калия, магния и железа при биотитизации, повышенные содержания рудных компонентов в биотитизированных породах. Возрастные отношения биотитизации с гранитоидными интрузиями и дайками могут варьировать в разных месторождениях, но в общем она предшествует внедрению гранитных куполов. Ю. Н. Размахнин описана региональная зональность метасоматитов в оловорудных полях Сихотэ-Алиня [12] и высказано предположение о мантийном происхождении растворов и их близости к трансмагматическим растворам. Недостаточно ясны проблемы, касающиеся парагенезисов биотита, характера, происхождения и эволюции растворов, производящих биотитизацию, а также некоторые более частные вопросы.

ГЕОЛОГИЧЕСКОЕ СТРОЕНИЕ РАЙОНА И РАСПРОСТРАНЕНИЕ БИОТИТИЗИРОВАННЫХ ПОРОД

Биотитизированные породы детально изучены на одном из золоторудных проявлений Дальнего Востока. Территория (рис. 1) сложена терригенными породами складчатого основания (чередующимися песчаниками, алевролитами и аргиллитами нижнемелового возраста), которые несогласно перекрыты и прорваны вулканическими породами верхнего мела — нижнего палеогена (андезитами, дацитами, их туфами, субвулканическими телами диорит-порфиритов) [9]. Вулканы повсеместно подверглись среднетемпературной пропилитизации, за которой следовали внедрение кварцевых жил и околорудный метасоматизм [9]. Все геологические образования прорваны интрузивным массивом и дайками гранодиоритового состава, с которыми связаны явления скарнирования в карбонатсодержащих кварцевых жилах. Генеральное простираание крупных кварцевых жил — северо-восточное. В районе описаны также биотитсодержащие породы под на-

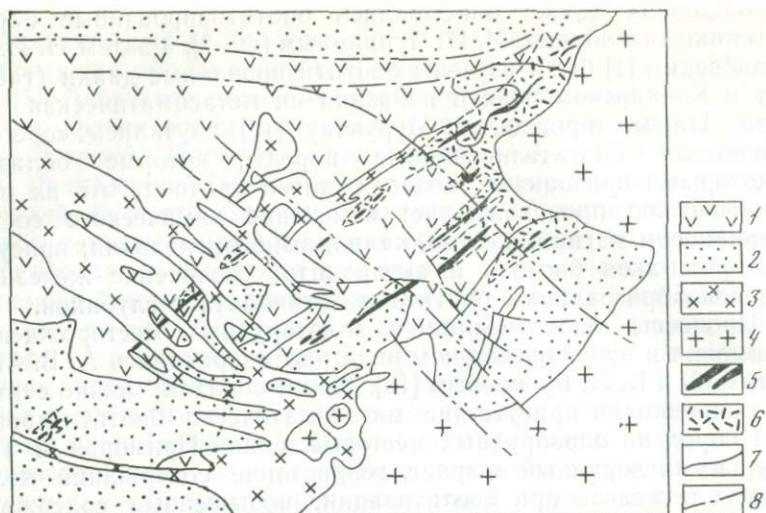


Рис. 1. Геологическая схема проявления биотитизации в Приморье

1 — вулканогенные породы (P_1); 2 — терригенные породы (K_2); 3 — гранодиорит-порфиры (P_2); 4 — гранодиориты (P_3); 5 — кварцевые жилы; 6 — биотитизированные породы; 7 — геологические границы; 8 — нарушения

званием «биотитовых роговиков» [8], которые, по представлениям предыдущих исследователей, образуют контактовые ореолы вокруг интрузивов гранодиоритов. Детальные исследования этих пород, результаты которых излагаются ниже, позволили обосновать иную точку зрения на их генезис. Биотитизированные вулканические и терригенные породы распространены в виде крутопадающих зон мощностью до 200—300 м и протяженностью порядка 2,5—3 км, простирающихся преимущественно в северо-восточном направлении (см. рис. 1). Изучение разрезов по горным выработкам показало, что эти зоны вмещают кварцевые жилы, имеющие сходные элементы залегания. Вблизи кварцевых жил биотит обычно замещен серицитом и кварцем, около крупных жил зоны серицитизации достигают мощности 20 м. Местами биотитизация развита преимущественно в висячих боках кварцевых жил. Как видно на схеме (см. рис. 1), ширина полос биотитизированных пород в плане увеличивается от юго-западного их окончания по направлению на северо-восток, к массиву гранодиоритов. В этом же направлении возрастает и интенсивность биотитизации. Однако вдоль контакта интрузива нет сплошной полосы «биотитовых роговиков». На удалении от кварцевых жил в юго-восточном направлении приблизительно на 200 м биотитизированные алевролиты сменяются мало измененными разностями светлого буровато-серого цвета, сложенными обломочками альбита, кварца и листочками серицита и хлорита с примесью

непрозрачного, по-видимому, органического материала. Такие же мало измененные терригенные породы (слоистые алевро-песчаники) встречены еще далее на юго-восток, в районе контакта гранитоидов с осадочной толщей. В юго-западном направлении интенсивность биотитизации падает. В районе восточной серии жил (см. рис. 1) вторичный биотит не отмечается южнее выклинивания мощной кварцевой жилы. В районе соседней к западу серии жил биотит отмечается в вулканитах лишь на отдельных участках к югу от выклинивания основной биотитовой зоны. За пределами исследованного района биотитизированные терригенные породы отменяются на северо-восточном продолжении описанных зон вплоть до берега Охотского моря. Таким образом, процесс биотитизации имел региональное распространение и был приурочен к зоне разломов северо-восточного простирания. Более детально внутреннее строение зон биотитизации было изучено по кварцлаггу, пересекающему кварцевые жилы и зоны биотитизации вкрест простирания и имеющему длину более 1 км. Удалось установить смену метасоматических зон с удалением от кварцевого тела: кварц-серицитовые породы; биотитовые метасоматиты; пропицитизированные породы актинолит-альбитовой, биотит-актинолит-альбитовой, эпидот-актинолит-альбитовой фаций. Геологические и петрографические лабораторные исследования позволили выявить такую последовательность образования дорудных метасоматитов: пропицитизация вмещающих пород — интенсивное развитие эпидота, актинолита, хлорита, пирита, альбита и других минералов; предрудная биотитизация; серицитизация — образование кварц-серицитовых пород; адуляризация, отложение рудного вещества. Пространственно биотитовые метасоматиты тяготеют к зальбандам рудных тел и развиты в виде неправильной формы образований размером от первых десятков сантиметров до десятков метров, накладываясь на пропицитизированные андезиты актинолит-альбитовой фации.

Биотитовые метасоматиты более широко проявлены висячих боках рудных тел: например, висячем боку Восточной жилы они распространены на 70 м, а в лежащем — только на 30 м; в другой жиле в висячем боку мощность биотитовых метасоматитов достигает 40—50 м, а в лежащем — 10 м. Такая асимметричность подтверждает гидротермальную природу этих образований. На удалении от рудных тел количество биотитизированных участков уменьшается.

Определение K-Ar методом возраста метасоматических биотитов (табл. 1) показало, что они возникли во времени близко к субвулканическому дайкам диорит-порфиритов и к околожильным кварц-серицитовым породам (70—76 млн. лет). Наиболее вероятный интервал возраста биотитов 76—81 млн. лет. Это самый древний возраст пород, определенный на описываемом месторождении. Образцы, для которых установлен более молодой возраст (70—74 млн. лет), были взяты из зоны околожильного изменения

Таблица 1. Возраст биотитизированных пород, определенный К-Аг методом

Исходная порода	Минеральная ассоциация	K ₂ O, вес. %	Возраст, млн. лет
Алевролиты	<i>Му+Би+Хл+Кв+Пир</i>	5,47±0,05	74±4
Субвулканическая дайка андезитов	<i>Аб+Хл+Би+Кв+Му</i>	3,00±0,03	75±4
Алевролиты	<i>Би+Хл+Му+Кв</i>	4,40±0,04	76±3
Андезиты	<i>Аб+Хл+Би+Кв</i>	2,76±0,03	81±4
Алевролиты	<i>Би+Кв+Му+Пир</i>	3,60±0,04	81±3
Андезиты	<i>Аб+Хл+Би+Кв+Эп</i>	2,32±0,03	76±4

Примечание. Определения проведены в Лаборатории абсолютного возраста ИГЕМ АН СССР.

и содержали значительное количество позднего серицита. Биотит в них в различной степени серицитизирован. Можно предполагать, таким образом, близость биотитизации ко времени формирования вулканогенной толщи и ее пропилитизации. Это совпадает с изложенными выше геологическими и петрографическими наблюдениями. Возраст массива интрузивных гранодиоритов и гранодиорит-порфиров значительно моложе (60—62 млн. лет), что противоречит концепции контактово-метаморфического происхождения биотита.

ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ БИОТИТИЗИРОВАННЫХ ПОРОД

Результаты химических анализов биотитизированных пород приведены в табл. 2. При биотитизации вулканических пород в них возрастает количество железа, магния, калия; убывает — натрия, в некоторой степени глинозема и кремнезема. Зависимость содержания некоторых компонентов породы от интенсивности процесса метасоматизма видна на рис. 2. Интенсивность оценивалась по степени замещения новообразованными биотитом и амфиболом материала пропилитов, т. е. по содержанию биотита и актинолита в породе (в объемн. %). Уменьшение количества натрия при возрастании содержания калия и магния связано с замещением альбита биотитом.

Парагенезисы биотитовых метасоматитов ограничены частью системы, бедной кальцием. Эпидотсодержащие пропилитовые парагенезисы соответствуют более высокому содержанию кальция в породах. По мере развития процесса биотитизации содержание СаО уменьшается, при этом происходит смена парагенезисов: $Эп+Хл \rightarrow Би+Аб$ или $Эп+Хл \rightarrow Би+Акт$, а в дальнейшем идет замещение: $Аб \rightarrow Кпш$ или $Би$. На биотитизацию наложены процессы околожильного кислотного выщелачивания — окварцевание и серицитизация. Это проявляется в заметном увеличении содержания SiO₂ и выносе остальных компонентов из пород.

В алевролитах биотитизация приводит к сходным изменениям химического состава (см. табл. 2). Однако в этих породах более отчетливо, чем в вулканических, выражено уменьшение количества кремнезема и увеличение — калия и железа. Глинозем и кальций местами тоже привносятся, хотя вариации содержания кальция менее закономерны в связи с колебаниями количества кальцита, являющегося часто гистерогенным минералом. Сравнительно высокое содержание натрия в биотитизированных алев-

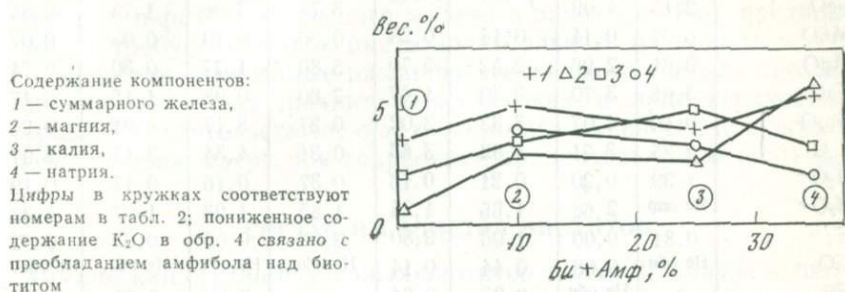


Рис. 2. Зависимость химического состава биотитизированных пород от интенсивности процесса

ролитах, по-видимому, обусловлено присутствием мелких реликтовых зерен обломочного альбита, которые в некоторых случаях даже неразличимы под микроскопом. Тенденции изменения химического состава терригенных пород при биотитизации, изученные в Приморье [12] и Комсомольском районе [6], в общем сходны с приведенной выше. Главные отличия состоят в увеличении содержания кальция при биотитизации в районах оловорудных месторождений. В изученных золоторудных проявлениях количество кальция, будучи несколько незакономерным, в целом уменьшается. Содержание железа в наших образцах сохраняется примерно на одинаковом уровне, если не учитывать железо, связанное с серой в пирите, который, по крайней мере отчасти, возникает в связи с рудным и околорудным процессами позже биотитизации. В оловорудных месторождениях железа в биотитизированных породах больше, чем в неизмененных. Важное различие между сравниваемыми объектами заключается в меньшей отчетливости увеличения содержания указанных выше оснований, и особенно железа, в исследованных образцах. Этому различию соответствует и разница в минеральном составе: в оловорудных проявлениях широко развиты двух- или трехминеральные ортоклазсодержащие парагенезисы, редко встречающиеся в описываемых породах, для которых характерен обычно полиминеральный состав, хотя в породах и встречаются жилки мономинеральных биотита и актинолита без калиевого шпата. Такие различия, по-видимому, могут быть объяснены тем, что в более

Таблица 2. Химический состав биотитизированных пород (в вес.%)

Компоненты	1	2	3	4	5	6	7	8
SiO ₂	64,96	59,20	56,52	56,18	68,00	64,40	81,50	81,00
TiO ₂	0,40	0,82	0,80	0,50	0,38	0,53	0,35	0,33
Al ₂ O ₃	14,31	17,92	18,50	12,50	6,77	17,05	7,75	8,96
Fe ₂ O ₃	1,71	1,05	}6,40	12,00	4,02	1,36	1,38	1,87
FeO	2,15	4,09			3,78	3,66	1,73	0,84
MnO	0,07	0,14	0,14	0,28	0,36	0,10	0,08	0,07
MgO	0,61	2,96	2,42	5,70	5,80	1,77	0,30	0,74
CaO	3,64	3,70	3,30	1,67	7,60	0,98	1,15	0,17
Na ₂ O	0,40	4,07	3,33	2,02	0,27	3,17	0,91	0,96
K ₂ O	2,25	3,21	4,82	3,63	0,31	4,34	3,12	2,97
H ₂ O ⁻	1,39	0,20	0,21	0,16	0,37	0,16	0,17	0,19
H ₂ O ⁺	Не опр.	2,68	1,65	1,24	1,65	1,93	1,07	1,32
S	0,81	0,00	1,06	3,80	0,07	0,03	0,02	0,03
CO ₂	Не обн.	0,08	0,44	0,14	Не обн.	Не обн.	Не обн.	Не обн.
F	»	Не обн.	0,23	0,24	»	0,00	0,22	»
Cl	»	0,05	Не обн.	0,081	»	0,061	0,001	»
SO ₃	»	Не обн.	0,00	0,56	0,00	0,00	0,00	0,00
BaO	»	0,093	0,22	Не обн.	Не обн.	Не обн.	Не обн.	Не обн.
P ₂ O ₅	0,17	0,25	0,28	0,13	0,12	0,12	0,05	0,05
П. п. п.	6,93	0,30	0,00	0,00	0,00	Не обн.	Не обн.	Не обн.
С у м м а	99,84	99,75	99,70	99,89	99,47	99,64	99,70	99,50

1 — пропилитизированный андезит; 2 — биотитизированный туф (Eu+Ab+Kv+Mt+Tur+Сер); 3 — биотитизированный пропилит (Ab+Eu+Kv+Xл+Рудн); 4 — биотитизированная порода (Амф+Эл+Кв+Бу+Хл+Пир); 5 — кварц-актинолитовая порода (Кв+Акт+Лейк+Мт)+Гем); 6 — слабо биотитизированный пропилит (Бу+Ab+Сер+Кв+Рудн); 7 — биотитовый роговик (Кв+Бу); 8 — окварцованный и серицитизированный туф (Кв+Сер+Бу+Хл+Ab).

глубоко эродированных толщах оловорудных месторождений процесс развивался наиболее интенсивно, а в менее эродированных толщах изучаемого района (в более верхних горизонтах) он проявлен слабее.

Перечисленные особенности химического состава исследованных биотитизированных пород и их сравнение с химизмом аналогичных пород в некоторых оловорудных месторождениях более глубинного генезиса позволяют сделать предположение о характере и эволюции растворов, вызвавших биотитизацию. Судя по накоплению оснований в породах, это были сравнительно щелочные растворы, характеризовавшиеся повышенной активностью K₂O, MgO и, вероятно, железа. В более глубинных горизонтах процесс метасоматической «базификации» пород был интенсивным и изменения содержания компонентов в породах значительными. В менее глубинных горизонтах интенсивность процесса

меньше. Привнос железа здесь незначителен, а кальций даже выносится.

Интересной особенностью процесса является вынос из пород таких сильных оснований, как Na_2O и CaO , с привносом других оснований — K_2O и MgO . Вынос натрия можно объяснить большой калиевой специализацией растворов с высоким отношением $\text{K}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$. Уменьшение содержания кальция связано, вероятно, с разложением высококальциевого минерала — эпидота, которое могло быть стимулировано уменьшением окислительного потенциала с переходом окисного железа в закисное. Это предположение требует для проверки дополнительного материала.

В целом отмеченные различия химического состава биотитизированных пород сравнительно глубоких и приповерхностных уровней свидетельствуют о затухании интенсивности процесса по направлению вверх при сохранении сравнительно высокого $\mu_{\text{K}_2\text{O}}$.

СОСТАВ И СВОЙСТВА БИОТИТОВ

Химический состав изученных биотитов (табл. 3) близок к составу метаморфических биотитов зеленосланцевой и эпидот-амфиболитовой фации с парагенезисом: $\text{Би} + \text{Хл} + \text{Рог} + \text{Аб} + \text{Эп} + \text{Кв} + \text{Карб} + \text{Рудн}$ [17], но отличается в ряде случаев более широкими вариациями содержания TiO_2 и Al_2O_3 . Отклонения в сторону их увеличения свойственны породам роговикового генезиса. В нашем случае в этом же направлении сопряженно растет сумма окислов железа. В регионально-метаморфизованных породах изменение концентрации TiO_2 , Al_2O_3 и $(\text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3)$ обратное, что связано с принципиально иным поведением Fe и Mg в этих процессах.

Результаты пяти анализов биотита не позволяют делать более глубокие выводы о вариациях его состава. Малое число анализов объясняется, с одной стороны, исключительной трудностью выделения монофракций биотита из пород, а с другой — затруднениями при анализе на микрозонде, связанными с интенсивным испарением калия из биотита под действием рентгеновского пучка. В табл. 3 приведены наиболее представительные из проведенных анализов. На их основе построены графики зависимости между различными компонентами биотита. В частности, на рис. 3, а отчетливо видна прямая зависимость содержания титана от железистости, а на рис. 3, б показана зависимость распределения алюминия между октаэдрическими и тетраэдрическими позициями от содержания титана. При общем приблизительно постоянном содержании алюминия увеличение количества титана приводит к перераспределению алюминия из октаэдрических позиций в тетраэдрические. При этом преобладающим типом изоморфизма является $\text{Si} \rightarrow \text{Al} + \text{К}$ при подчиненной роли замещений типа $\text{Si} + \text{Mg} \rightarrow 2\text{Al}$. На это указывает обратная зависимость между Al^{IV} и Al^{VI} (рис. 4, а): в случае второго типа

Таблица 3. Результаты химического анализа минералов (в вес.%)

Компоненты	Биотит					Серцит, II	Хлорит, III*
	1*	2*	3*	4	5		
SiO ₂	41,1	37,5	40,0	35,0	34,30	52,6	26,0
TiO ₂	0,12	2,4	1,5	2,02	3,98	Не обн.	Не обн.
Al ₂ O ₃	18,5	19,1	23,4	19,13	18,81	37,9	18,6
Fe ₂ O ₃	Не опр.	Не опр.	Не опр.	5,18	7,19	Не опр.	Не опр.
FeO	18,5	15,9	15,0	13,30	14,91	0,75	21,9
MnO	0,46	0,74	0,30	0,34	0,15	Не обн.	1,5
MgO	13,3	10,1	12,0	9,61	7,64	1,1	17,9
CaO	Не обн.	Не обн.	0,2	1,85	0,76	0,7	0,13
N ₂ O	»	0,15	Не обн.	0,35	0,10	Не обн.	Не опр.
K ₂ O	7,5	9,0	7,5	8,5	6,00	6,7	»
H ₂ O ⁻	Не опр.	Не опр.	Не опр.	0,16	0,34	Не опр.	»
H ₂ O ⁺	»	»	»	3,87	5,25	»	»
P ₂ O ₅	»	»	»	0,82	0,24	»	»
F	»	»	»	0,16	Не обн.	»	»
С у м м а	96,38	94,89	99,9	100,13	99,67	99,7	86,03

Кристаллохимические формулы минералов

K	0,713	0,86	0,664	0,813	0,585	0,514	Fe ²⁺	1,939
Na	0,0	0,02	0,0	0,05	0,018	0,0	Mg	2,83
Ca	0,0	0,0	0,017	0,149	0,064	0,047	Ca	0,0127
H ₃ O	0,287	0,12	0,319	0,0	0,383	0,439	Mn	0,1339
Fe ²⁺	0,956	0,993	0,867	0,836	0,946	0,039	Al ^{VI}	1,08
Fe ³⁺	0,0	0,0	0,0	0,298	0,41	0,0	Si	2,76
Mg	1,469	1,125	1,236	1,076	0,868	0,097	Al ^{IV}	1,24
Mn	0,03	0,047	0,017	0,023	0,01	0,0	O	10,0
Ti	0,004	0,132	0,08	0,113	0,228	0,0	OH	8,0
Al ^{VI}	0,72	0,48	0,662	0,33	0,29	1,861		
Si	3,045	2,8	2,762	2,635	2,61	3,173		
Al ^{IV}	0,955	1,2	1,238	1,365	1,39	0,827		
O	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0		
OH	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0		
X _{Fe} ^B	0,39	0,47	0,41	0,51	0,61			
n _m	1,630	1,640	1,638					

* Анализы выполнены на рентгеновском микроанализаторе.

1 — биотит зеленый из пропилитов в ассоциации с *Кв*, *Аб*, *Эп*, *Сер*, *Хл*, *Пир*; 2 — биотит коричневый из пропилитизированного туфа андезитов в ассоциации с *Кв*, *Аб*, *Му*, *Пир*, *Ап*; 3 — биотит коричневый из пропилитов в ассоциации с *Кв*, *Аб*, *Пир*, *Ап*; 4 — биотит [коричневый из биотитовых метасоматитов]; 5 — биотит коричневый из биотитовых «роговиков» в ореоле гранитной интрузии; II — серцит в ассоциации с биотитом обр. 3; III — хлорит зеленый из пропилитов в ассоциации с *Кв*, *Карб*, *Мт*.

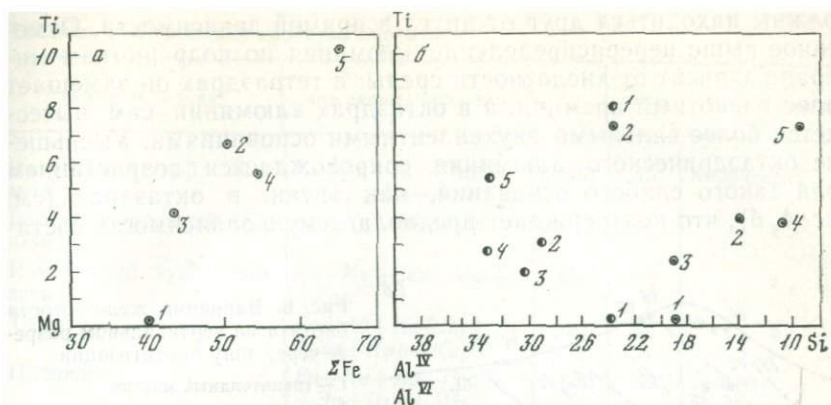


Рис. 3. Фрагменты треугольных диаграмм зависимости между содержаниями в биотите титана и других компонентов

а — от железа, б — от алюминия; номера точек — см. табл. 3; 1 — Al^{VI}; 2 — Al^{IV}

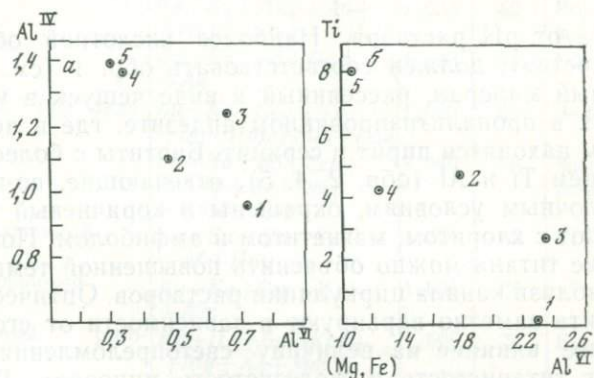
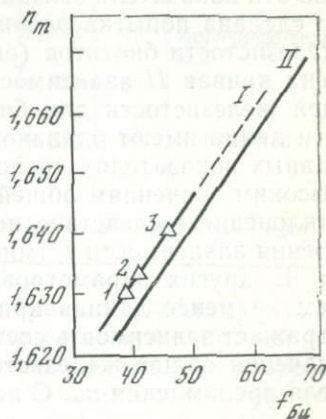


Рис. 4. Распределение алюминия по октаэдрическим и тетраэдрическим позициям в биотите. Пояснения в тексте

Условные обозначения те же, что на рис. 3

Рис. 5. Зависимость n_m биотитов от железистости

I — по нашим определениям; II — по данным [17]. Цифры 1—3 соответствуют номерам образцов в табл. 3



изоморфизма количества алюминия в тетраэдрах и октаэдрах должны находиться друг от друга в прямой зависимости. Отмеченное выше перераспределение алюминия по подрешеткам минерала зависит от кислотности среды: в тетраэдрах он замещает более кислотный кремний, а в октаэдрах алюминий сам вытесняется более сильными двухвалентными основаниями. Уменьшение октаэдрического алюминия сопровождается возрастанием доли такого слабого основания, как титан, в октаэдрах (см. рис. 4, б), что подтверждает предполагаемую зависимость состава

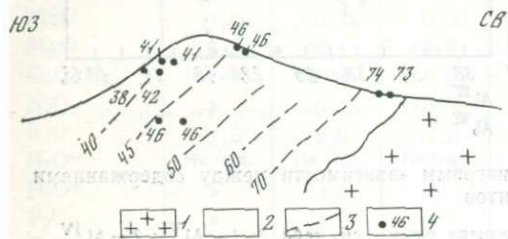


Рис. 6. Вариации железистости биотита на вертикальном разрезе через зону биотитизации

- 1 — гранитоидный массив;
- 2 — вмещающие породы;
- 3 — линии одинаковой железистости биотита;
- 4 — образцы и железистость биотита

ва биотита от pH раствора. Наиболее кислотной обстановке, судя по составу, должен соответствовать обр. 1 (см. табл. 3). Это зеленый минерал, рассеянный в виде чешуек в кварцевых прожилках в пропилитизированном андезите, где в ассоциации с биотитом находятся пирит и серицит. Биотиты с более высоким содержанием Ti и Al (обр. 2, 4, 5), отвечающие, по-видимому, более щелочным условиям, окрашены в коричневый цвет, они ассоциируют с хлоритом, магнетитом и амфиболом. Повышенное содержание титана можно объяснить повышенной температурой процесса вблизи канала циркуляции растворов. Оптические свойства биотита заметно варьируют в зависимости от его состава. Наибольшее влияние на величину светопреломления биотита оказывают титанистость и железистость минерала. Поскольку оба эти показателя связаны прямой зависимостью (см. рис. 3, а), то сделана попытка оценить зависимость оптических свойств от железистости биотитов (рис. 5). Для сравнения на рис. 5 приведена кривая II зависимости показателя преломления n_m от общей железистости для биотитов метаморфических пород [17]. Эти линии имеют одинаковый тангенс угла наклона, однако при равных показателях преломления кривая II соответствует более высоким значениям общей железистости. Не исключено, что это отклонение — следствие недостатка исходных данных для построения зависимости I (минимальное число точек) либо влияния на n_m других параметров состава, кроме общей железистости. Тем не менее данная кривая с удовлетворительной точностью отражает зависимость состав — свойство и позволяет определять значения общей железистости биотита по величине его показателя преломления n_m . С помощью построенного графика опреде-

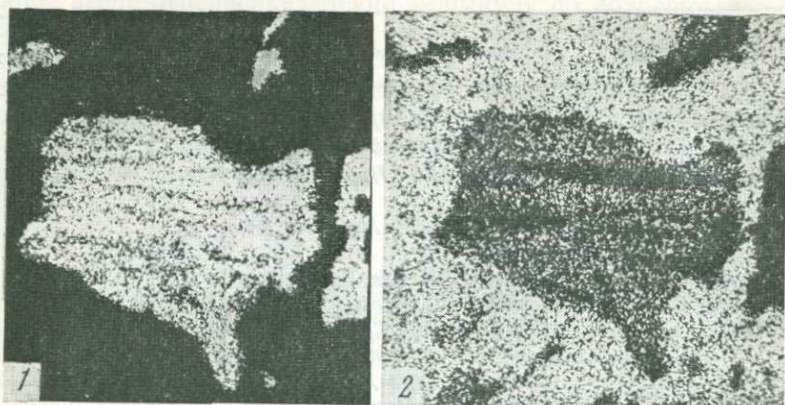
Таблица 4. Оптические свойства биотитов

Исходная порода	Минеральная ассоциация	n_m	$f_{\text{общ}}$	Окраска биотита
Измененный туф андезита	$Kв+Би+Аб+Пир+Сер+Хл+Ад+Тур$	1,636	43	Коричневая
Биотитизированный дезит	$Би+Кв+Аб+Пир$	1,633	41	»
Измененный туф андезита	$Би+Кв+Сер+Мт+Гем$	1,638	45	»
То же	$Би+Ад+Кв+Эн+Хл+Пир+Карб$	1,640	46	»
Пропилит	$Би+Кв+Аб+Сер+Эн+Пир+Мт$	1,630	39	Зеленая
»	$Би+Кв+Сер+Аб+Хл+Эн+Пир$	1,630	39	»
»	$Би+Кв+Аб+Му+Пир$	1,628	38	Коричневая
»	$Кв+Би+Амф+Аб+Карб+Пир$	1,635	42	Коричнево-зеленая
»	$Би+Кв+Аб+Пир+Ап$	1,633	41	Коричневая
Измененный туф андезита	$Би+Кв+Сер+Хл+Эн+Пир+Мт+Гем$	1,640	46	Зеленая
Пропилит	$Би+Кв+Аб+Сер+Амф+Хл+Эн+Карб+Пир$	1,640	46	Зеленовато-коричневая
Метаморфизованный алевролит	$Кв+Би+Му+Хл+Аб+Пир$	1,654	63	Коричневая
Биотитизированный алевролит	$Би+Кв+Сер+Хл+Мт$	1,654	63	»
Кордиеритовый роговик	$Кв+Пл+Би+Кор+Му+Хл+Мт$	1,666	74	Бурая
То же	$Кв+Би+Пл+Кор+Му+Хл$	1,664	73	»
Метаморфизованный алевролит	$Кв+Би+Сер+Тур+Пир$	1,658	65	Коричнево-зеленая
Биотитизированный алевролит	$Кв+Би+Сер+Пив+Эн+Карб$	1,627	37	»
То же	$Кв+Би+Аб+Сер+Хл+Мт$	1,643	48	Коричневая

Примечание. $f_{\text{общ}} = \frac{Fe^{2+} + Fe^{3+}}{Fe^{2+} + Fe^{3+} + Mg^{2+} + Mn^{2+}}$. Точность определения и $n_m = \pm 0,002$.

лена железистость биотитов из ряда образцов (табл. 4). Полученные величины железистости заметно варьируют, причем намечается тенденция к росту железистости в некоторых разрезах с глубиной, а также в направлении на северо-восток, к гранитоидному массиву и участкам наиболее интенсивной биотитизации (рис. 6), т. е. к предполагаемому каналу циркуляции растворов.

a



б

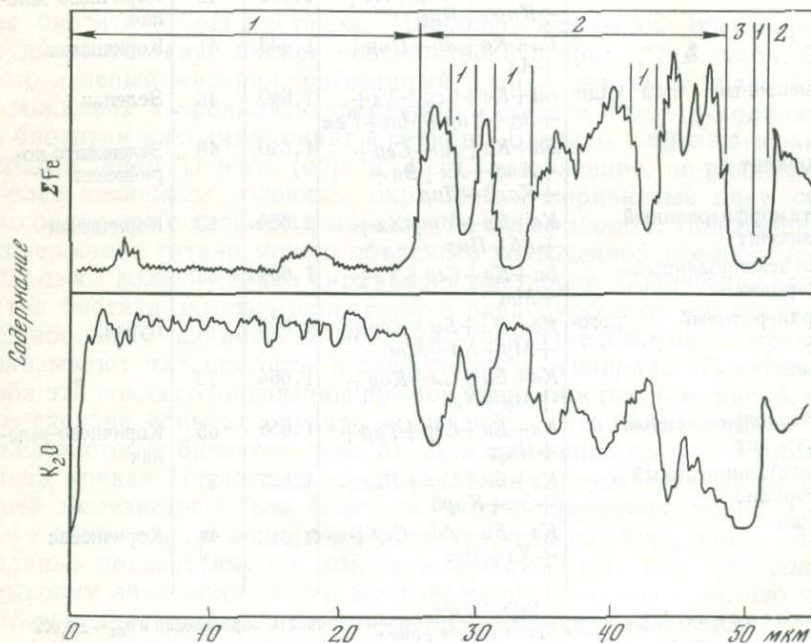


Рис. 7. Распределение компонентов в биотите по данным микроанализатора MS-46. Аналитик Г. Н. Муравицкая

a — растровые изображения К (1) и Fe (2) в биотите и пирите (150×150 мкм); темные полоски в биотите (2) соответствуют прослойкам мусковита; *б* — распределение по профилю железа и калия

1 — мусковит; 2 — биотит; 3 — кварц

Исследованные биотиты представлены, как правило, негидратированными разностями, хотя изредка встречаются смеси биотита с гидробиотитом ($d_{001} = 11 \text{ \AA}$). Эти образцы взяты из поздних тектонических нарушений. Циркулировавшие по ним сравнительно холодные растворы, вероятно, преобразовали биотит; кроме того, биотит подвергался околожильной серицитизации. Замещение биотита происходит послойно, причем под микроскопом листочки серицита часто трудно заметить. Биотит постепенно как бы обесцвечивается, его светопреломление уменьшается. Можно видеть в шлифах весь спектр «перехода» биотита в мусковит. Однако рентгенодифрактометрические исследования, проведенные О. В. Русиновой, обнаружили, что такие «промежуточные разности» представлены смесью биотита с мусковитом. Изучение смесей на микроанализаторе позволило убедиться в том, что «осветленный» биотит представляет собой чередование тончайших прослоев биотита и мусковита с толщиной слоев порядка 1—2 мкм (рис. 7, а). Мусковит, находящийся в контакте с биотитом, совершенно гомогенный и практически не содержит включения биотита (см. рис. 7, б).

ПАРАГЕНЕЗИСЫ БИОТИТА

Метасоматический биотит встречается в разнообразных породах. Часто он развит в виде мелких чешуек по основной массе вулканитов и по вкрапленникам альбита, не сопровождаясь другими новообразованиями, кроме кварца, но наблюдаются и тесные сростания биотита с амфиболом, реже с ортоклазом и эпидотом без признаков взаимного замещения между этими минералами. Довольно обычна ассоциация биотита с турмалином. Иногда кристаллы турмалина расположены в прожилках биотита, но, как правило, турмалин — более поздний минерал и, по-видимому, он заимствует при образовании железо и магний из биотита. Это подтверждается зависимостью состава турмалина от состава вмещающих пород. В ассоциации с биотитом он густо окрашен, обладает резким плеохроизмом и более высоким показателем преломления ($n_o = 1,659$), тогда как в кварц-серицитовых породах турмалин представлен бледноокрашенной разностью с меньшей величиной светопреломления ($n_o = 1,645$), что указывает на меньшую его железистость.

В терригенных породах, представленных чередующимися аргиллитами, алевролитами и песчаниками, наиболее обычны ассоциации биотита с серицитом и хлоритом. Не подвергшиеся биотитизации алевролиты и аргиллиты состоят в основном из кварца, серицита и хлорита с вкрапленностью пирита, иногда с примесью кальцита. Биотит развит в виде гнезд, прожилков и рассеянных в массе породы листочков, замещающий главным образом мусковит и зерна пирита. Довольно обычны случаи нарастания листочков биотита на кристаллы пирита с замещением

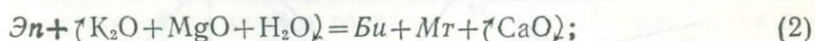
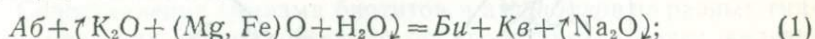
последних. Однако это замещение ограничивается начальной стадией, и главная масса пирита сохраняется. Биотитизированные алевролиты, как правило, содержат обильную вкрапленность пирита. Вероятно, это объясняется избытком привносимого растворами железа. Количество хлорита при биотитизации, судя по наблюдениям в шлифах, существенно не меняется. В некоторых случаях обнаружено реакционное образование биотита в виде каймы по границе гнезд хлорита в серицитовой породе. Развитие биотита за счет серицита терригенных пород отмечено в образцах, взятых на удалении от кварцевых жил. Вблизи жил преобладают обратные соотношения: биотит серицитизируется под воздействием наложенных процессов околожильного кислотного выщелачивания. Результатом биотитизации терригенных пород обычно являются биотит-хлорит-серицит-кварцевые или биотит-серицит-кварцевые, редко существенно кварцевые с примесью биотита породы со структурой, сходной с роговиковой. В них часто встречаются прожилки биотита с кварцем или чистого биотита. Наблюдаются также породы с пятнистой текстурой, в которых пятна кордиерита окружены кварц-биотитовым агрегатом. При этом кордиерит обычно замещен серицитом. Вблизи гранодиоритового массива, в зоне наиболее интенсивной переработки пород, в алевролитовых роговикоподобных породах отмечается ортоклаз в ассоциации с биотитом и мусковитом. Таким образом, при описываемом процессе изменения пород в основном возникают трех-четыреминеральные парагенезисы, но в местах более интенсивной проработки вдоль трещин развиваются биминеральные *Би + Кв*, *Би + Орт* и мономинеральные биотитовые агрегаты, что является признаком метасоматического характера этого изменения и подвижности наряду с калием также магния и железа.

В вулканических породах биотитсодержащие ассоциации отличаются довольно обычным присутствием кальциевых минералов: амфибола ряда актинолит — роговая обманка или эпидота. Биотит развит в виде мелких чешуек, он замещает вкрапленники альбита и иногда цветных минералов, сохранившихся при пропилитизации. В основной массе породы биотит рассеян неравномерно, часто образует гнезда и прожилки. В прожилках с ним иногда ассоциирует амфибол, реже турмалин, который, впрочем, в большинстве случаев обнаруживает признаки более позднего образования. С амфиболом биотит часто находится как будто в равновесных отношениях. Наблюдалось формирование кайм замещения вокруг гнезд пропилитового эпидота, сложенных сросшимися биотитом и амфиболом. Существуют, однако, и иные соотношения, когда актинолит в ассоциации с магнетитом и иногда с эпидотом образуется позже биотита, по-видимому, в связи со скарновым процессом. Значительно реже, чем с амфиболом, встречается парагенезис биотита с эпидотом: в агрегате мелкочешуйчатого биотита эпидот «взвешен» в виде удлинненно-призматических кристалликов. Как и в терригенных породах, места-

ми биотит развит за счет кристаллов пирита. Однако иногда биотит замещает только силикатные минералы, а пирит в это же время замещается магнетитом.

В основной массе вулканитов биотит тесно ассоциирует с мелкочешуйчатым хлоритом. Часто встречаются тонкие прожилки как метасоматического облика, так и продукты заполнения трещин, сложенные биотитом, а также *Би+Кв*, *Би+Амф*, реже *Би+Тур* (турмалин здесь более поздний). Следовательно, и в этом случае проявляется направленность процесса к образованию мономинеральных биотитовых агрегатов. Однако в большинстве образцов ассоциации биотита полиминеральны. Количество минералов уменьшается возле трещин (биотитовые прожилки), а также в направлении на северо-восток, к участку наибольшей интенсивности процесса. Здесь встречаются биотит-ортоклаз-кварцевые и биотит-кварцевые метасоматиты с микроучастками чистого биотита в виде метасоматических прожилков и гнезд. На основании этих наблюдений можно предположить, что упомянутая полиминеральность ассоциаций биотита обусловлена недостаточной интенсивностью процесса и, как следствие этого, малой скоростью реакций и недостижением полного равновесия породы с раствором. Увеличение интенсивности процесса приводит к замещению эпидота амфиболом с биотитом и с выносом кальция, а затем амфибола — биотитом с ортоклазом. Продуктами наиболее полно прошедшей биотитизации среди наблюдавшихся пород являются биотит-кварц-ортоклазовые, а также биминеральные биотит-кварцевые и биотит-ортоклазовые метасоматиты. Они не сохраняют ни структурных, ни минералогических признаков исходных пород и образуются, по-видимому, как по терригенным, так и по вулканогенным породам.

Описанные выше парагенезисы биотита находятся в зависимости от состава раствора по отношению к калию, магнию и железу, что видно из приближенной записи уравнений некоторых реакций биотитизации:



Для иллюстрации этой зависимости построена диаграмма химических потенциалов $\mu_{K_2O} - \mu_{(Mg, Fe)O}$ для биотитизированных пород (рис. 8, а). Учитывая биминеральный состав наиболее сильно биотитизированных участков пород, в качестве виртуальных инертных компонентов были выбраны два (SiO_2 , Al_2O_3), число фаз в выбранной системе — шесть (*Кв*, *Би*, *My*, *Хл*, *Аб*, *Орт*). Кальцийсодержащие минералы (*Эп*, *Амф*) при расчете диаграммы были исключены. Поскольку в ходе процесса число инертных компонентов менялось и, по-видимому, менялась кислотность растворов, то отдельно построена диаграмма для менее интенсивно

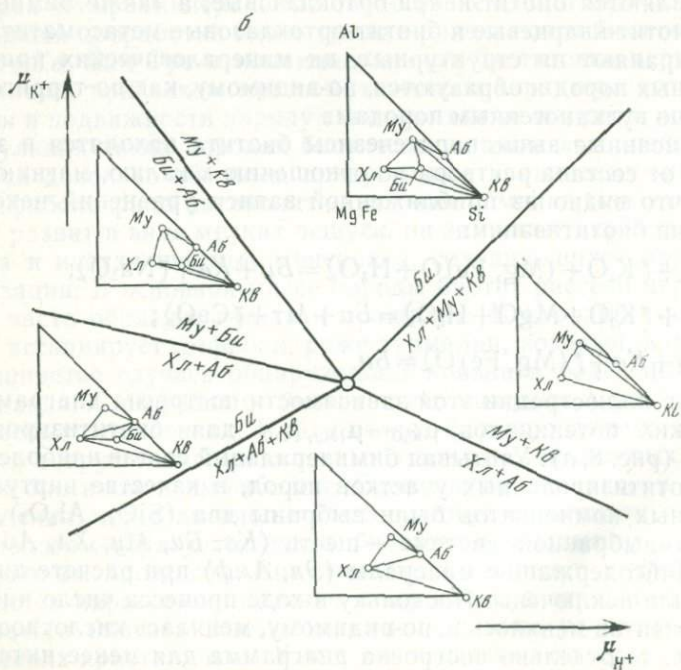
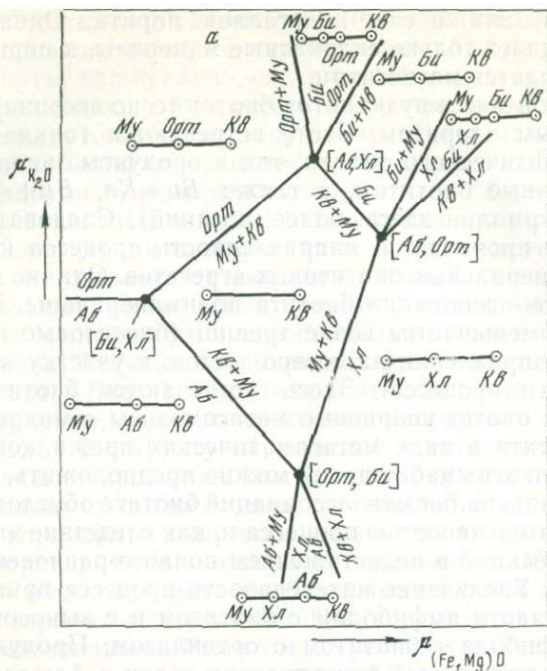


Рис. 8. Диаграммы химических потенциалов для биотитизированных пород
 а — μ_{K_2O} — $\mu_{(Mg, Fe)O}$; б — μ_{K^+} — μ_{H^+}

измененных пород (см. рис. 8, б) с тремя инертными компонентами (SiO_2 , Al_2O_3 , MeO). На диаграмме видно, что в условиях низкого μ_{K^+} и умеренной кислотности устойчивы парагенезисы пропилитового поля ($\text{Ab} + \text{Xl}$). При повышении кислотности парагенезис $\text{Ab} + \text{Xl}$ становится неустойчивым и заменяется на $\text{Kv} + \text{Mu}$. Рост μ_{K^+} приводит к появлению биотита и к устойчивости парагенезиса $\text{Ab} + \text{Xl} + \text{Bi}$, характеризующего «биотитовые пропилиты». При дальнейшем росте μ_{K^+} вместо парагенезиса $\text{Ab} + \text{Xl}$ становится устойчив $\text{Mu} + \text{Bi}$. Отмеченные поля соответствуют биотитизированным породам, в которых биотитом частично замещены вкрапленники альбита, отчасти хлорит. Еще большей активности калия соответствует поле устойчивости $\text{Bi} + \text{Mu} + \text{Kv}$. Однако в этих условиях процесс происходит настолько интенсивно, что возникают би- и мономинеральные породы, указывающие на уменьшение числа инертных компонентов. Для таких пород более пригодна диаграмма, приведенная на рис. 8, а. Область максимальных значений $\mu_{\text{K}_2\text{O}}$ и μ_{MeO} здесь занимают поля $\text{Bi} + \text{Oрт}$, $\text{Bi} + \text{Kv}$, $\text{Bi} + \text{Xl}$. Породы этого состава наблюдаются в участках, близких к предполагаемому каналу циркуляции растворов, т. е. близких к зоне максимального метасоматизма. Область низких значений μ_{MeO} занята парагенезисами, соответствующими полевошпатовым метасоматитам, не свойственным рассматриваемому месторождению. Высокой активности двухвалентных металлов при низком значении $\mu_{\text{K}_2\text{O}}$ отвечает поле устойчивости хлорита, которому соответствует хлоритизация пород с возникновением кварц-хлоритовых метасоматитов и хлоритолитов. Образование парагенезиса $\text{Kv} + \text{Mu}$ (центральное поле), по видимому, соответствует большей кислотности и меньшей температуре, чем процесс биотитизации на месторождении.

Таким образом, наблюдавшееся разнообразие парагенезисов биотитизированных пород удовлетворительно объясняется вариациями химических потенциалов калия, железа и магния, а также кислотности растворов.

Сопоставление химизма биотитов и амфиболов на разных гипсометрических уровнях выявило распространение более железистых разновидностей на нижних горизонтах подземных выработок и в приподнятых блоках. Вероятно, это связано с большей подвижностью Mg по отношению к Fe в поднимавшихся из глубины к поверхности растворах. Нельзя, однако, исключить возможное влияние на железистость биотита также окислительно-восстановительного потенциала среды. Уравнение

$$[e]^{-2} = \frac{K_p}{[\text{H}^+]^2 [\text{O}]^{1/2}}$$

показывает, что при увеличении концентрации протона в растворе, а также при возможном возрастании к поверхности μ_{O_2} , уменьшается активность электрона, что влечет за собой усиление окис-

лительных процессов, проявляющихся, например, в повышении степени окисления железа и возникновении таких минералов, как магнетит, гематит, эпидот. Это в свою очередь снижает долю закисного железа в биотите.

Биотитизация — в основном метасоматический процесс. Вызывающие его растворы характеризовались повышенной активностью калия, магния, железа и, вероятно, более высокой щелочностью и температурой сравнительно с пропилитизирующими растворами. Описываемый метасоматический процесс по времени был близок к пропилитизации. Иногда они совмещаются в пространстве, но биотитизация преимущественно развита в более глубоких горизонтах, а пропилитизация — в приповерхностных. Биотитизированные породы занимают меньшую площадь, чем пропилиты, и расположены среди них в виде линейных зон. Наблюдающиеся признаки наложения биотитизации на пропилиты могут быть объяснены наступлением тыловой метасоматической зоны (биотитизации) на фронтальную (пропилитизации) при просачивании растворов вверх через толщу пород. Наибольшая интенсивность метасоматизма и расширение площади биотитизированных пород приурочены к интрузивному массиву гранодиоритов и проявлениям гранитизации. Вдоль простираения зоны биотитизации по мере удаления от массива ширина (в плане) полос биотитизированных пород уменьшается, а кровля их погружается. В том же направлении уменьшается железистость биотита и амфибола, что указывает на снижение активности железа относительно магния. К участкам погружения зон биотитизации приурочено большинство кварцевых жил.

Нижняя граница биотитизации в изученном районе не вскрыта. Однако в некоторых, наиболее поднятых и глубоко эродированных тектонических блоках наблюдается переход биотитовых метасоматитов в гранитизированные породы. Можно предполагать, что биотитизация представляет собой более верхнюю зону, зону отложения магния и железа, вынесенных из глубже залегающих гранитизированных пород. Однако источник калия, по-видимому, является глубинным. Еще ближе к поверхности происходит сильное разбавление ювенильных растворов подземными водами со значительным изменением свойств растворов и характера воздействия на породы, приводящим к пропилитизации.

Таким образом, изученный процесс биотитизации в главных чертах сходен с описанным в литературе железно-магнезиально-калиевым метасоматизмом на оловянных месторождениях. По-видимому, он широко распространен и на других вулканогенных рудных месторождениях. Этот процесс, природа которого во многом остается неясной и требует дальнейшего изучения, вероятно, каким-то образом, связан с восходящими потоками глубинных трансмагматических растворов.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Бородаевский Н. И.* Измененные жильные породы Кочкарского рудного поля (табашки).— В кн.: Труды I Уральского петрографического совещания. Свердловск: ИГиГ УФ АН СССР, 1963. Т. 3.
2. *Бородаевский Н. И., Негудалева Е. Р., Федотов А. П.* и др. Новые данные о жильных породах и табашках Кочкарского рудного поля в связи с вопросами их генезиса и квалификации.— В кн.: Труды II Уральского петрографического совещания. Свердловск: ИГиГ УФ АН СССР, 1971. Т. 4.
3. *Зиньков А. В.* О поисковом значении биотитизации на одном из месторождений Нижнего Приамурья.— В кн.: Геология, магматизм и рудогенез зоны перехода от континента к океану. Владивосток: ДВНЦ АН СССР, 1978.
4. *Иванов Н. В.* К вопросу о взаимоотношениях биотитизированных и кварц-микроклиновых пород с полиметаллическим оруденением в центральной части Греховского рудного поля.— В кн.: Геология, техника разведки и технология изучения минерального сырья Казахстана. Алма-Ата: ОНТИ, КазИМС, 1975.
5. *Изох Э. П., Колмак Л. М., Наговская Г. И.* и др. Позднемезозойские интрузии Центрального Сихотэ-Алиня и связь с ними оруденения. М.: Геолтехиздат, 1957.
6. *Кокорин А. М., Коростелев П. Г., Гоневчук В. Г.* и др. Метаморфизм пород и некоторые особенности локализации рудоносных зон Комсомольского района.— В кн.: Металлогения Востока СССР. Владивосток: ДВНЦ АН СССР, 1976.
7. *Коржинский Д. С.* Петрология Турьинских скарновых месторождений меди.— Тр. ИГиГ АН СССР. Сер. рудн. месторожд., 1948, вып. 68.
8. *Михайлова М. С.* Взаимоотношение процессов контактового метаморфизма, пропилитизации и оруденения на рудном поле одного из серебряно-золотых месторождений побережья Сахалинского залива.— Тр. ЦНИГРИ, 1968, вып. 79.
9. *Пилатский В. Э.* Об эволюции вулканических ассоциаций Нижнего Приамурья.— В кн.: Тектоника и магматизм Дальнего Востока/Труды конференции молодых геологов Дальнего Востока: Тезисы. Хабаровск: Ин-т тектон. и геофиз., ДВНЦ АН СССР, 1974.
10. *Размахнин Ю. Н.* Некоторые особенности магматизма зон активизации Азиатского сектора Тихоокеанского складчатого пояса (на примере Приморья).— ДАН СССР, 1966, 169, № 1.
11. *Размахнин Ю. Н.* О домагматическом прогрессивном этапе метаморфизма (на примере Приморья).— В кн.: Основные проблемы металлогении Тихоокеанского рудного пояса. Владивосток: Наука, 1971.
12. *Размахнин Ю. Н.* Генетические черты метасоматизма и оловянного оруденения Азиатского сектора Тихоокеанского складчатого пояса (на примере Сихотэ-Алиня).— В кн.: Труды IV Всесоюзной конференции по метасоматизму. Л.: Наука, 1976.
13. *Размахнин Ю. Н.* О догранитных тепловых метасоматических полях как важном факторе рудогенеза.— В кн.: Основные параметры природных процессов эндогенного рудообразования. Новосибирск: Наука, 1977. Т. 1.
14. *Размахнин Ю. Н., Размахнина Э. М.* Сихотэ-Алиньские биотититы и их связь с оловянным оруденением.— Информ. сб. Приморск. геол. упр. (Владивосток), 1971, № 7.
15. *Размахнин Ю. Н., Размахнина Э. М.* Систематика, зональность и металлогенетическое значение метасоматитов оловоносных полей Сихотэ-Алиня.— Геол. рудн. месторожд., 1973, 15, № 1.
16. *Русинов В. Л.* Процессы железо-магнезиального и калиевого метасоматизма в вулканогенных поясах на Востоке СССР.— ДАН СССР, 1977, 236, № 2.
17. *Ушакова Е. Н.* Биотиты метаморфических пород. М.: Наука, 1971.

18. Финаншин В. К. Метасоматиты как индикатор рудоносности.— В кн.: Металлогения Востока СССР. Владивосток: ДВНЦ АН СССР, 1976.
19. Шер С. Д., Юдин И. М. Полиметаморфические преобразования рудовмещающих осадочных пород на золоторудном месторождении Мурунтау (Центральные Кызылкумы).— Тр. ЦНИГРИ, 1971, вып. 96, ч. 2.

*Институт геологии рудных месторождений,
петрографии, минералогии и геохимии АН СССР,
Москва*

О НЕКОТОРЫХ ОСОБЕННОСТЯХ ЖИЛЬНЫХ (ТРЕЩИННЫХ) И МЕЖПЛАСТОВЫХ СКАРНОВ

Л. И. Шабынин

В существующих классификациях скарновым жилам и трубам (столбам) обычно отводится место инфильтрационных метасоматических образований, независимо от минерального состава, внутреннего строения этих тел и вмещающей их среды (мраморы, роговики, интрузивные породы).

Главными основаниями для отнесения указанных тел к инфильтрационным образованиям являются их секущее положение по отношению к элементам залегания вмещающих пород, расположение их по сети трещин, а также вдоль нарушений или ослабленных контактов и нередко значительная удаленность от выходов активных интрузивных пород.

Исследования последних лет показали, что такое понимание скарновых жил и столбов чрезмерно упрощенно и в этой морфологической группе метасоматитов наблюдается определенное принципиально важное разнообразие. Существо последнего заключается в наличии среди скарновых жил и столбов как инфильтрационных, так и диффузионных образований. При этом среди первых преобладают скарны магматического этапа магнезиально-скарновой формации (и продукты их преобразования), а среди вторых распространены и послемагматические скарны известково-скарновой формации.

Здесь необходимо отметить, что еще в 40-х годах Д. С. Коржинский констатировал местный источник кремнезема и кальция скарнов (отсутствие привноса их послемагматическими растворами) и пришел к выводу о преобладании среди скарнов по известнякам и эндоскарнов биметасоматических разновидностей, указав на возможность существования и диффузионных скарнов в телах жильной формы. Эти представления Д. С. Коржинского полностью подтвердились дальнейшими исследованиями на большом числе месторождений.

В настоящее время целесообразно различать скарны двух формаций: магнезиально-скарновой в доломитовых контактах и известково-скарновой в контактах с известняками. В гипабиссальной фации глубинности (от волластонитовой и выше) магнезиальные скарны возникают только в магматический этап. Среди этих скарнов инфильтрационные различия преобладают. Они образуются как в непосредственных контактах гранитоидных магматических масс с доломитами под воздействием на последние просочившихся через магму подкоровых флюидов (трансмагматических флюидов), проникавших через межзерновые пространства и по системам трещин в доломитах, так и вдоль контактов последних с вмещающими алюмосиликатными породами. В случаях отсутствия трещинной тектоники, как это имеет место в докембрийских гнейсовых комплексах абиссальной фации, инфильтрационные магнезиальные скарны магматического этапа образуют компактные тела в контактах с мигматитовыми гнейсо-гранитами и характеризуются согласным с вмещающими породами залеганием и четкой метасоматической зональностью.

При наличии сложной сети тонких трещин возникают штоковидные тела магнезиальных скарнов, а в пересечениях более крупных трещин — различные столбы и трубы. Поскольку движение трансмагматических флюидов осуществляется лишь по некоторой части заполненных ими трещин, создаются различия в условиях образования магнезиальных скарнов. Инфильтрационные их различия (с границами зон, расположенными перпендикулярно к направлению потока просачивающихся вдоль трещины флюидов) формируются лишь в «сквозных» трещинах, вдоль которых осуществлялось просачивание флюидов (рис. 1). Эти скарны представлены пироксеновыми и форстеритовыми различиями со шпинелью или без нее [9]. Наличие или отсутствие в инфильтрационных трещинных скарнах шпинели зависит от ряда факторов, из которых главные — коэффициент фильтрации, связанный для установившегося потока растворов обратной зависимость с величиной концентрации компонента; кислотность, щелочность флюида, обусловленная температурой флюида, изменяющейся с удалением его от магматической массы [9].

В заполненных флюидами «закрытых» трещинах скарны образуются путем диффузионного обмена веществом между флюидом и поровыми растворами доломита. При этом возникают форстерит-диопсидовые (без шпинели) и кальцит-форстеритовые скарны. Эта часть скарнов обычно имеет ограниченные размеры. Лишь в условиях очень интенсивной микротрещиноватости в доломитах наблюдается появление значительных масс ритмически-полосчатых пород [8].

В поперечных сечениях «сквозных» трещин (и в их пересечениях) скорость просачивания потока флюидов меняется так, что на границах трещин с ненарушенными частями доломитов созда-

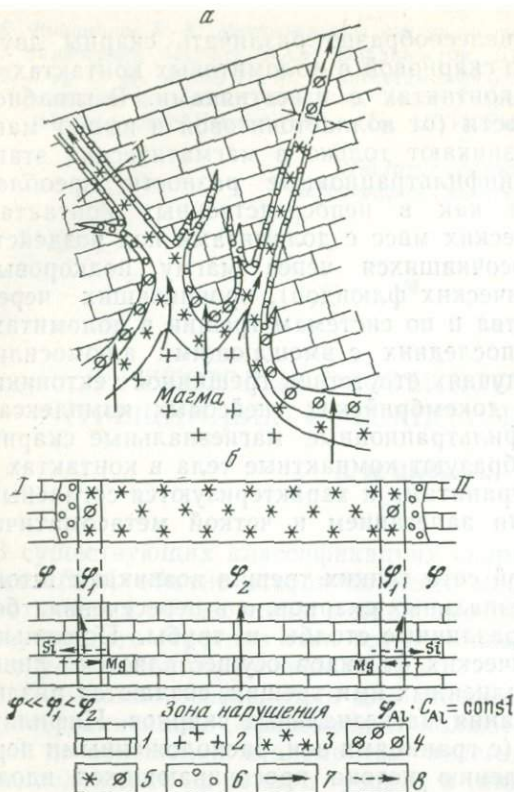


Рис. 1. Схемы образования обменно-диффузионных трещинных магнезиальных скарнов и их взаимоотношений с инфильтрационными скарнами непосредственного контакта и жильными (а) и строения поперечного сечения жильных (столбообразных) тел (б)

- 1 — доломит;
- 2 — гранитоидная магма;
- 3 — диопсидовый скарн;
- 4 — инфильтрационный форстеритовый скарн;
- 5 — форстерит - диопсидовый скарн;
- 6 — обменно-диффузионный кальцит-форстеритовый скарн
- 7 — направление потока трансмагматических флюидов;
- 8 — диффузия вещества

ется своеобразная обстановка. Своеобразие ее заключается в том, что поток флюидов пересекает указанную границу и проникает в ненарушенные доломиты, по-видимому, лишь на очень небольшое расстояние. При этом на границе уменьшается коэффициент фильтрации компонентов во флюиде (см. рис. 1, б). Вследствие этого на гипсометрическом уровне пироксеновой зоны скарного столба (или жилы) прилежащие к ней части доломита в узкой зоне замещаются обменно-диффузионным [9] скарным кальцит-форстеритового состава. В этих случаях резко выражено несоответствие ширины зон пироксенового и кальцит-форстеритового скарнов и устойчиво повторяющихся от месторождения к месторождению количественных соотношений форстерита и кальцита, близких к 1:1, в скарне внешней зоны. Между этой зоной и внутренней зоной инфильтрационного диопсидового скарна обычно находится зона тоже инфильтрационного форстерит-пироксенового скарна, в образовании которого принимала участие диффузия магния из доломита. Как правило, на границе этой зоны с кальцит-форстеритовым обменно-диффузионным скарном присутствует концентрированная вкраплен-

ность флогопита, слагающего микрзону шириной от десятых долей до 1 мм. Принимая этот флогопит образовавшимся по шпинели (как и вообще в магнезиальных скарнах), следует считать, что такого рода зоны шпинели принадлежат к инфильтрационным образованиям [9] и свидетельствуют о формировании их в связи с фильтрационным эффектом на границе двух сред с различными характеристиками коэффициента фильтрации. Появление их здесь предположительно может быть объяснено следующим образом.

В сечении потока трансмагматических флюидов, просачивающихся вдоль нарушения, поперечное сечение которого представлено на рис. 1, б, существует градиент скоростей просачивания флюида и могут быть выделены по крайней мере три области. В центральных частях нарушения величина коэффициента фильтрации флюида (ϕ) наибольшая, и боковая диффузия вещества здесь не проявляется. В прилежащих с краев (менее нарушенных) частях сечения просачивание флюида замедленно, и здесь успевает сказаться диффузия магния из доломита. Соответственно в центральной части сечения формируется диопсидовый скарн, а в прилежащих — скарн форстерит-диопсидового состава. В ограничивающие нарушение части плотного доломитового мрамора флюид проникает через поровые пространства, и величина ϕ здесь наименьшая для сечения. В установившемся потоке флюида такая смена условий его просачивания вызывает осаждение глинозема в виде шпинели у границы трещины (см. рис. 1, б).

При значительной величине ϕ в зоне порового протекания флюида шпинелевая зона может не возникать, а ширина кальцит-форстеритовой зоны может оказаться лишь микроскопической. Нужно заметить, что диопсидовый скарн центральной части тела в участках, удаленных от интрузивного контакта, часто лишен шпинели, а содержание глинозема в пироксене скарна здесь не превосходит 1% Al_2O_3 . Возможные причины этого явления рассмотрены нами ранее [9]. По-видимому, главной из них служит фильтрационный эффект на фоне снижения температуры флюида с удалением от магматических масс и уменьшения его щелочности.

Замечательно, что в поперечных сечениях жильных и столбобразных тел диопсидового состава, имеющих ширину от нескольких сантиметров до 40—50 м, ширина кальцит-форстеритовой зоны практически не меняется, редко превышая первые сантиметры. Это указывает, по-видимому, на довольно постоянную скорость обменной диффузии кремнезема и магния в поровых пространствах доломитового мрамора в условиях концентрации кремнезема во флюиде, соответствующей диопсидовой зоне инфильтрационного магнезиального скарна, формирующегося в трещине в том же доломитовом мраморе.

Необходимо отметить здесь появление кальцит-форстеритовой зоны обменно-диффузионного скарна с аналогичным несоответствием в ширине пироксеновой и форстеритовой зон в контактах доломитов с прослоями роговиков, а иногда и активных гранитоидов. В обоих случаях контакты очень крутые. Именно такое положение контакта, по-видимому, приводило к тому, что поток флюидов, поступающих из магм в доломит, отклонялся от близкого к горизонтальному направления и приближался к вертикальному (вдоль контакта). При достаточно быстром просачивании флюидов вдоль такого крутого контакта создавалась обстановка, аналогичная существовавшей в пересечениях трещин в доломите (по одну сторону от осевой части скарнового столба).

В силу особенностей поведения глинозема [6], в отличие от доломитов, известняки под воздействием трансмагматических флюидов не скарнируются. Трещиноватость в них в этих условиях не проявляется, они подвергаются пластической деформации с перекристаллизацией. Наряду с этим доломиты в послемагматических условиях нередко предстают интенсивно и широко кальцитизированными, и кальцитовый состав остатков мраморов в скарновом месторождении не может служить свидетельством отсутствия доломитов в составе исходных карбонатных пород.

Итак, результатом скарнообразования магматического этапа являются различные по форме и внутреннему строению тела инфильтрационных магнезиальных скарнов, залегающие подчас в различных сочетаниях.

Эмпирически намечаются следующие особенности.

В железорудных и медно-золоторудных месторождениях чаще всего представлены зональные компактные магнезиальные скарны в непосредственных контактах интрузива с доломитами или последних с роговиками. Реже встречаются скарноворудные столбы в доломитовых мраморах, соединяющиеся на глубине со скарновыми телами непосредственных контактов (как в месторождении Холь Гол, КНДР).

В месторождениях полиметаллов распространены сочетания компактных скарновых тел непосредственных контактов со столбообразными ветвящимися телами. Магнезиальные скарны в тех и в других обычно сильно изменены (месторождения Кансай и Акташ, Западный Карамазар).

В шеелитовых месторождениях скарны непосредственных контактов имеют небольшую мощность, сочетаются с мощно выраженными штокверковидными телами трещинных скарнов (мощностью до 150 м), расположенными со стороны мраморов, а также с межпластовыми телами. Замещенность магнезиальных скарнов известковыми в таких штокверках быстро снижается с удалением от интрузивов, и обычно в жильных скарнах более или менее интенсивно проявлено лишь кислотное выщелачива-

ние с развитием тремолита и серпентина на месте диопсида и форстерита. Шеелитовая минерализация в этих измененных скарнах нередко имеет промышленное значение. Кальцитизация доломитов обычно выражена в целом сильно, но неравномерно (месторождения Майхура, Яхтон, Ингичке и др., Тянь-Шань).

В редкометальных (бериллиевых и оловорудных) месторождениях скарны непосредственных контактов развиты слабо, и между ними и неизменными доломитами расположена штокверковая зона ритмически-полосчатых пород значительно большей мощности [7]. Примером могут служить месторождения Сянхуалин (КНР) и Аляски.

В безрудных скарновых полях (Тажеран, Прибайкалье) компактные тела магнезиальных скарнов непосредственных контактов доломитов с интрузивами связаны переходами в пространстве с отдельными жилами и трубами [2], аналогичными тем, которые в других местах несут оруденение. В подобных скарновых телах в месторождениях шеелита Средней Азии часть компактной массы скарнов у границ со штокверковой зоной образовалась за счет объединения разраставшихся, различно ориентированных жил магнезиальных скарнов. В этой части компактные скарны лишены метасоматической зональности, свойственной магнезиальным скарнам непосредственных контактов, имеют пятнистое сложение и содержат различной величины реликты мрамора. Лишь на границе с последним отмечается зональность в виде узких полосок пятнистого строения кальцит-форстеритового (серпентинового) состава между мрамором и пироксеновым скарном. В шлифах устанавливается и наличие флогопитовой микрозоны (см. выше). Поскольку такие пятнистые массы магнезиального скарна пересекаются жилами активных гранитоидов, не возникает сомнений в их принадлежности к образованиям магматического этапа.

Неравномерно проявленное известково-скарновое замещение, а также околорудные изменения таких скарновых масс увеличивают их пятнистость. Переходящие в гранатовый скарн жилки гранитоида секут пироксен-форстеритовые массы скарна.

Перечисленные выше особенности формы и внутреннего строения тел магнезиальных скарнов определяются соотношением инфильтрации и диффузии в процессе трещинного скарнообразования магматического этапа в доломитах.

Минеральный состав исходных жильных скарнов данной группы коренным образом меняется при интенсивном замещении их послемагматическими известковыми скарнами и последующем оруденении. На месте форстерита и гистерогенно сменивших его минералов группы гумита, шпинели (флогопита) и диопсида развиваются плеяда одновременно присутствующих различной железистости пироксенов салит-геденбергитового ряда, гроссуляровый гранат, везувиан, а нередко и более поздние, сопровождаемые местами кварцем волластонит и андрадит.

Остатки магнезиальных скарнов в массе этих минералов обычно замещены тремолитом и серпентином, к которым нередко приращивается монтмориллонит. В фациях малых глубин распространены, кроме того, мелилит и серпентинизированные реликты монтчеллита в массе граната и везувиана. Распределение этих минералов в поперечных сечениях скарновых столбов таково, что везувиан обычно преобладает в непосредственных контактах с мраморами. Сравнительно нередко вся скарновая масса исходного магнезиально-скарнового столба сложена пироксеном и гранатом с везувианом и волластонитом или без них.

Как указывалось выше, послемагматические скарны по доломитам в гипабиссальной фации не возникают, известняки же скарнируются. До недавнего времени считалось, что скарны по известнякам представлены как диффузионными, так и инфильтрационными разностями. Образование последних обуславливалось наличием трещин, пересекавших контакт известняков с алюмосиликатной породой, вдоль которых просачивались послемагматические растворы [5]. Специально проведенные нами поиски известковых экзоскарнов такого происхождения не увенчались успехом. Число месторождений, рассматривавшихся в литературе в качестве инфильтрационных, оказалось сравнительно невелико. При этом для большей их части было выяснено [9], что за инфильтрационные известковые скарны ошибочно принимались обменно-диффузионные апомагнезиальные известковые скарны (месторождения Рарз, Кансай и др., Тянь-Шань), а для остальной преобладающей части месторождений установлена принадлежность их скарнов к выделяемым В. А. Жариковым [1] низкотемпературным фациям (железистые и марганцовистые волластониты, пироксены, гранаты). Эти образования соответствуют уже условиям конца скарновой стадии и начала стадии кислотного выщелачивания, когда мобильность кремнезема и кальция в растворах сильно возрастает. Для небольшой части месторождений имеющиеся в литературе характеристики оказались недостаточными для признания их скарнов инфильтрационными экзоскарнами по известнякам.

Особенности формы, геологического положения и главных скарновых минералов месторождений показывают, что принадлежность их столбоподобных тел к инфильтрационным образованиям не доказана и не исключается биметасоматическое их происхождение. На рис. 2 приведено расположение такого тела, залегающего в контакте известняков и роговиков в месторождении Офуку Майн [12]. Состав мраморов этого месторождения не охарактеризован, однако если бы он оказался доломитовым, то дополнительно появилась бы необходимость предположить образование здесь первоначально инфильтрационного тела магнезиальных скарнов, впоследствии замещенного известковыми скарнами.

До последнего времени для ориентировки в условиях образования тех или иных известково-скарновых тел служило наличие или отсутствие определенной метасоматической зональности и реликтов магнезиальных скарнов среди известковых скарнов и продуктов околорудных изменений последних. Недавно было показано [9], что среди скарнов по известнякам высокотемпературные инфильтрационные разности не доказаны и, по-видимому, вообще отсутствуют, и, таким образом, для определения формационной принадлежности скарнов могла бы служить и сама жильная или столбообразная форма скарновых тел в мраморах. К сожалению, эта возможность ограничена следующим обстоятельством.

Как известно [4], диффузия вещества в трещинах, заполненных растворами, происходит значительно быстрее, чем в поровых пространствах мраморов. Вследствие этого компактные тела биметасоматических известковых экзоскарнов могут сопровождаться жильными (но диффузионными) их телами, сочетание которых может образовать штокверковидные массы (рис. 3). Примеры подобных скарновых тел не единичны. Одним из них может служить представленное на рис. 4 скарновое тело месторождения Акемидани I [11].

Элементы сходства апомагнезиальных известковых скарнов и скарнов по известнякам, таким образом, распространяются как на минеральный состав, так и на формы их тел. Данное обстоятельство нередко сильно затрудняет их различение. Хотя отсутствие высокотемпературных инфильтрационных известковых экзоскарнов несколько облегчает эту задачу, возможности пространственного объединения в одном теле известковых скарнов различных формаций дополнительно ее осложняют. Возможность такого объединения необходимо, по-видимому, допускать для отдельных столбообразных скарнорудных тел Западного Карамазара, в которых близкие к вертикальным трещины, вмещающие эти тела, возможно, пересекали мраморы различного состава. Сформировавшиеся в доломитовой части разреза столбообразные тела магнезиальных скарнов магматического этапа сначала прерывались прослоями известняков. В последующем при известково-скарновом замещении магнезиальных скарнов участки известняков между этими телами в зоне нарушения способны были подвергаться замещению обменно-диффузионными известковыми скарнами. При этом в качестве алюмосиликатной породы могли выступать магнезиальные скарны.

Отличия жильных диффузионных экзоскарнов по известнякам от апомагнезиальных известковых скарнов, естественно, затруднены и в ряде случаев дополнительно осложняются околорудными изменениями. В основе различий лежит характер метасоматической зональности и глиноземистость и магнезиальность продуктов изменений исходных магнезиальных скарнов. Например, в силикатной части полиметаллических руд тела «Четка»

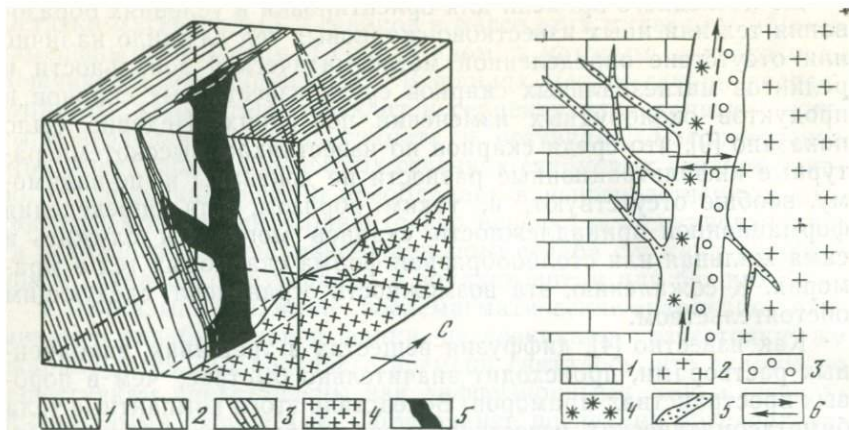


Рис. 2. Стереограмма, иллюстрирующая расположение скарновородного тела вдоль линзовидной массы известняка в месторождении Офуку Майн [12]

1 — роговик; 2 — кварцит; 3 — известняк; 4 — тоналит; 5 — скарновородное тело

Рис. 3. Схема взаимоотношений обменно-диффузионных трещинных и биметасоматических скарнов по известнякам

1 — известняк; 2 — гранитоид; 3 — эндоскарн; 4 — экзоскарн биметасоматический; 5 — экзоскарн обменно-диффузионный; 6 — направление перемещения вещества; направление просачивания потока послемагматических растворов — вдоль контакта

в Кансайском месторождении распространены серпентин с остатками монтчеллита, везувиан по гелениту, гранат и волластонит. Содержание магния в этих рудах достигает 21% MgO. Главным минералом силикатной части руды здесь нередко является уже монтмориллонит.

Естественно, что встречаются и такие случаи, когда изменения исходного скарна заканчиваются полным выносом магния из породы, и различие известковых скарнов двух формаций на основании только минерального состава крайне осложняется.

Что касается различий между диффузионными жильными скарнами, заместившими известняки, и близкими по минеральному составу обменно-диффузионными апомагнезиальными известковыми скарнами в переменности состава минералов, то можно сказать следующее. В обычных известковых диффузионных скарнах переменность состава минералов — твердых растворов в той или иной зоне экзо- и эндоконтакта обычно проявлена линейно в сечениях этой зоны, поперечных к ее границам. В апомагнезиальных обменно-диффузионных известковых скарнах пироксены различной железистости обычно слагают неправильно распределенные пятнистые участки в массе скар-

на, однако при этом с кальцит-форстеритовыми обособлениями граничат наиболее магнезиальные из них.

В отношении эндоконтактовых образований в обеих формациях диффузионный их характер выявляется, так же как и в экзоскарнах, по известнякам. Совершенно не изучены в этом отношении диффузионные трещинные экзоскарны. Можно лишь предположить, что изменения в составе того или иного минерала в них будут происходить от центральной части тела к его краям.

Между продуктами кислотного выщелачивания известковых скарнов обеих формаций существуют заметные различия. Остатки магнезиальных скарнов замещены обычно тремолитом, серпентином и тальком, а на месте апомагнезиальных известковых скарнов развиваются геденбергит, промежуточный гранат ряда гроссуляр — андрадит, реже волластонит, актинолит и кварц. Геденбергит-гранатовые скарны по известнякам замещаются обычно уралитом, эпидотом и актинолитом в сопровождении кварца. Гранат в них преобладающе андрадитовый.

В распределении скарновых тел вокруг интрузива намечаются следующие особенности. Для биметасоматических и диффузионных трещинных скарнов по известнякам более перспективны контакты средней крутизны и крутые. Магнезиальные скарны по доломитам развиваются в контактах различной крутизны, однако в крутых из них мощность внешних зон скарна, как правило, невелика. Трещинные магнезиальные скарны с образованием штокверков появляются преимущественно в участках пологой кровли интрузива.

Очерченные выше граничные характеристики отдельных типов трещинных скарнов являются, несомненно, неполными и должны рассматриваться лишь как предварительные, требующие пополнения и уточнения данными новых целенаправленных исследований.

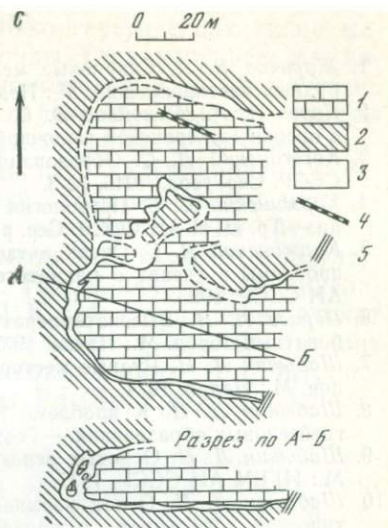


Рис. 4. Геологическая карта месторождения Акемидани I [11]

1 — известняк; 2 — кордиерит-биотитовый роговик; 3 — скарн; 4 — дайка кварцевого порфира и скарны по ней; 5 — нарушения

1. Жариков В. А. Скарновые месторождения.— В кн.: Генезис эндогенных рудных месторождений. М.: Недра, 1968.
2. Конев А. А., Самойлов В. С. Контактный метаморфизм и метасоматоз в ореоле Тажеранской щелочной интрузии. М.: Наука, 1974.
3. Коржинский Д. С. Образование контактовых месторождений.— Изв. АН СССР. Сер. геол., 1945, № 3.
4. Коржинский Д. С. Петрология Турьинских скарновых месторождений меди.— Тр. ИГН АН СССР. Сер. рудн. месторожд., 1948, вып. 68.
5. Коржинский Д. С. Очерк метасоматических процессов.— В кн.: Основные проблемы в учении о магматогенных рудных месторождениях. М.: Изд-во АН СССР, 1955.
6. Перцев Н. Н. Высокотемпературный метаморфизм и метасоматизм карбонатных пород. М.: Наука, 1977.
7. Шабынин Л. И. Рудные месторождения в формации магнезиальных скарнов. М.: Недра, 1974.
8. Шабынин Л. И. К проблеме генезиса ритмически полосчатых скарново-грейзеновых образований.— Геохимия, 1977, № 9.
9. Шабынин Л. И. О новых аспектах в изучении скарновых месторождений. М.: ИГЕМ АН СССР, 1977.
10. Шабынин Л. И. О так называемых особенностях становления метасоматической зональности в процессе гранитизации доломитов.— Изв. АН СССР. Сер. геол., 1978, № 3.
11. Ito K. Zoned skarn of the Fujigatani mine, Jamaguchi Prefecture Japan.— J. Geol. Geogr., 1962, 33.
12. Suzuki I. The contact metamorphic ore deposits in the environs of the Ofuku Mine, Prov. Nagato, Japan.— J. Fac. Sci. Hokkaido Imp. Univ. Ser. IV, 1932, 11, N 1.

*Институт геологии рудных месторождений,
петрографии, минералогии и геохимии АН СССР,
Москва*

УСЛОВИЯ СИНТЕЗА ФАЗ И МИНЕРАЛЬНЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМЕ Pd — Sn — HCl ПРИ 300—400° С и $P_{H_2O} = 1$ кбар

Т. Л. Евстигнеева, И. Я. Некрасов, Г. Е. Белоусов

В связи с совершенствованием технологии извлечения ценных компонентов-примесей из медно-никелевых и хромитовых руд вопросы изучения форм нахождения в них благородных металлов в последние годы приобрели большое значение. Совершенствование различных аналитических методов, прежде всего микрорентгеноспектрального анализа, способствовало уточнению состава ранее известных и открытию новых платиновых минералов¹, число которых в настоящее время уже превысило 70.

¹ Под термином «платиновые» мы подразумеваем минералы, содержащие в качестве основных компонентов один или несколько из шести элементов VIII группы периодической системы.

Хотя в природе известно несколько генетических типов месторождений, содержащих платиноиды, главными все же являются только два из них: медно-никелевые и хромитовые. Именно в этих эндогенных месторождениях элементы группы платины встречаются как в виде изоморфных примесей в рудных минералах (пирротине, пентландите, халькопирите, кубаните, моихуките и др.), так и в виде самостоятельных минералов: а) самородных металлов и их сплавов (осмий, рутений, ферроплатина); б) сульфидов (высоцкит, куперит, брэгит); в) интерметаллических соединений. Последняя группа минералов является наиболее обширной [6]. К ней принадлежат атоцит (Pd_3Sn), рустенбургит (Pt_3Sn), паоловит (Pd_2Sn), ниглиит ($PtSn$), звягинцевит (Pd_3Pb), плюмбопаладинит (Pd_3Pb_2), полярит $Pd(Bi, Pb)_2$, станнопаладинит $Pd_3(Sn, Cu)_2$, стибнопаладинит (Pd_3Sb_3) и др.

Отложение платиновых минералов в медно-никелевых и хромитовых рудах осуществлялось на завершающей стадии кристаллизации окисно-сульфидного расплава, т. е. уже после образования хромита, магнетита, пирротина, пентландита, халькопирита, кубанита, моихукита и талнахита. Они наиболее часто ассоциируют с галенитом, сфалеритом, алтантом, джерфшеритом и различными сульфидами Pb, Bi, Sb, As, Te, Se. Образование такой минеральной ассоциации осуществлялось из расплава-раствора, обогащенного летучими компонентами (B, Cl, CO_2, H_2), при сравнительно низкой ($500^\circ C$ и ниже) температуре [2]. Процесс кристаллизации платиновых минералов протекал, несомненно, в восстановительной среде, о чем свидетельствуют находки в рудах карбидов металлов и графита [3] и редкая встречаемость окисла олова (SnO_2), у которого необычайно велико сродство к кислороду.

Для получения количественных физико-химических данных об условиях образования довольно распространенных в природе платиновых минералов — интерметаллидов Pd и Sn мы изучили модельную систему Pd—Sn—HCl. При этом нами предпринята попытка синтезировать более крупные, чем природные, выделения этих минералов для минералогических и кристаллохимических исследований.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Опыты по синтезу Pd—Sn-содержащих фаз и изучению моновариантных равновесий проводили в автоклавах из титанового сплава ВТ-8, который не только антикоррозионен по отношению к HCl и NH_4Cl , но при заданных параметрах не образует сплавы с Pd и Sn. Синтез интерметаллидов Pd и Sn осуществлялся в них по методу подвешенной шихты [4]. Исходную навеску помещали в контейнеры, также изготовленные из ВТ-8, которые подвешивали к обтюратору автоклава. Этот способ по-

зволяет отделить закалочные фазы после опыта от синтезированных фаз. Изучение моновариантных равновесий с фиксируемой f_{O_2} было проведено по методу двойных ампул¹. Обе ампулы — внутренняя и внешняя — были золотыми. В качестве кислородных буферов для поддержания f_{O_2} мы использовали пары Ni—NiO, Fe—Fe₃O₄, Ti—TiO₂, Mo—MoO₃. Оказалось, что в области устойчивости никель-бунзенитового буфера стабильна лишь ассоциация Pd_{тв. р.-р}+SnO₂. Наиболее оптимальная навеска исследуемой моновариантной смеси обычно составляла 30 мг, а навеска буферной смеси — 80—200 мг в зависимости от скорости ее реакции с раствором.

Для синтеза Pd—Sn-содержащих фаз в гидротермальных условиях готовили смеси из металлических порошков Pd и Sn (размер частиц 0,1 мм) или из двойных гидрохлоридов этих металлов. В последнем случае для поглощения избыточной H₂O смеси перед опытом выдерживали в течение недели в эксикаторе с P₂O₅. Изучение моновариантных равновесий в системе Pd—Sn—HCl проводили на синтетических образцах фаз, полученных сухим путем в вакуумированных кварцевых ампулах и проверенных на микрорентгеноспектральном анализаторе на однородность. Выбор условий сухого синтеза фаз осуществляли, исходя из диаграммы состояний системы Pd—Sn [7]. Время достижения равновесия при этом определяли эмпирически, исходя из задачи получения мономинеральных фаз. Кварцевые ампулы с синтезированными фазами после опытов закачивали холодной водой. Синтезированные твердые фазы идентифицировали оптическим, рентгеновским и микрорентгеноспектральными методами. При этом в качестве эталонов широко использовали синтетические и природные фазы заведомо известного состава: Pd₃Sn, Pd₂Sn, Pd₃Sn₂, PdSn и PdSn₂. Растворы после вскрытия автоклавов и ампул анализировали на Pd и Sn (периодически и на примеси Ti, Fe и Au) спектрофотометрическим путем по методу графитового коллектора [5]. Эта методика основана на выделении из раствора минерального вещества (Pd и Sn) на поверхности порошкового графитового коллектора и последующем эмиссионно-спектроскопическом определении содержания элементов (на полуавтоматической установке АУ-3).

УСЛОВИЯ ГИДРОТЕРМАЛЬНОГО СИНТЕЗА Pd—Sn ФАЗ

Для получения индивидуальных соединений, стабильных в системе Pd—Sn в условиях, близких к природным, мы провели три серии опытов, отличающихся по составу исходных компонентов шихты и растворителей. Во всех опытах навески исходных компонентов шихты готовили с соотношением Pd : Sn через

¹ Внутренняя ампула (диаметром 3 мм) была открытой, а внешняя (диаметром 7 мм) герметизировалась плазменной сваркой.

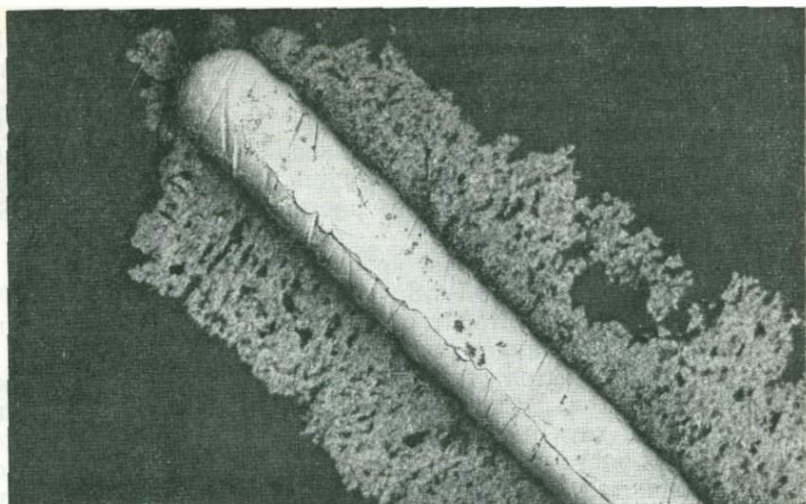


Рис. 1. Образование каемок Pd_3Sn (внешняя пористая зона) и $Pd_{тв.р.р}$ на металлическом палладии (центральная зона). Полир. шлиф, увел. 100

5 ат. % (от 95:5 до 5:95). Исключение составляли участки диаграммы вблизи стехиометрических точек интерметаллидов Pd и Sn и в области существования твердого раствора Sn в Pd, где навески брали и через 2—2,5 ат. %.

При постановке опытов первой серии исходными компонентами служили металлические Pd и Sn, а растворителями — 10%-ный NH_4Cl , HCl (0,1 и 0,5 N) и H_2O (бидистиллят). В опытах при $400^\circ C$ в растворах NH_4Cl и HCl были синтезированы три интерметаллических соединения (Pd_3Sn , Pd_2Sn и Pd_3Sn_2), а также твердый раствор Sn в Pd. Максимальная растворимость Sn в Pd при $400^\circ C$ составляла 20 ат. %. Соединения $PdSn$ и $PdSn_2$ в этих условиях не были получены по следующим причинам. Как известно [7] из диаграммы состояния сухой системы Pd—Sn, температура плавления интерметаллических соединений Pd и Sn закономерно понижается по мере увеличения в них содержания олова: для Pd_3Sn она составляет $1326^\circ C$, а для $PdSn_2$ падает до $345^\circ C$. Следовательно, температура образования $PdSn_2$ лежит явно ниже $400^\circ C$. Хотя верхний предел температуры образования фазы $PdSn$ и составляет $600^\circ C$, она при $400^\circ C$ также не была получена, главным образом из-за существенной разницы в растворимости $Pd_{мет}$ и $Sn_{мет}$ в хлоридных растворах. Металлический палладий в NH_4Cl и HCl практически не растворяется и в растворах после опытов не обнаруживается при чувствительности метода 0,0 л $\gamma/л$. Растворимость $Sn_{мет}$ в этих же растворах довольно высокая. Концентрация Sn в равновесных закалочных растворах часто превышает 40 000 $\gamma/л$.

При 300°C и высокой величине $\text{Pd}:\text{Sn}$ в системе (от 85:15 до 95:5) эти обе высокооловянистые фазы были получены (табл. 1). Следует отметить, что все фазы, синтезированные в опытах данной серии, представляли собой тонкие (0,01 мм) поликристаллические корочки, покрывающие зерна металлического палладия (рис. 1). Этот факт свидетельствует о том, что фазообразование происходило через раствор, путем диффузии Sn в металлический палладий.

При использовании в качестве растворителей 0,1 N HCl и 1—2 N NaOH совместно с Pd_3Sn и твердым раствором Sn в Pd кристаллизуется и касситерит в виде хорошо образованных пирамидальных кристаллов размером 0,1—0,2 мм.

Вторая серия опытов (табл. 2) отличалась от первой только тем, что вместо $\text{Pd}_{\text{мет}}$ использовали $\text{PdCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, растворимость которого в HCl хотя и невысокая (40—400 г/л), но все же достаточная для роста кристаллов из раствора. В итоге, кроме корочек поликристаллических фаз Pd и Sn, удалось синтезировать и индивидуальные кристаллы интерметаллидов, в частности Pd_3Sn , размерами до 0,1 мм (рис. 2).

В опытах третьей серии (табл. 3) оба компонента шихты (Pd и Sn) вводили в виде хлоридов ($\text{PdCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). В этих условиях удалось синтезировать $\text{Pd}_{\text{тв. р-р}}$, Pd_3Sn , Pd_2Sn , Pd_3Sn_2 и фазу PdSn (см. табл. 3). Сопоставляя условия постановки опытов трех серий, можно заметить, что образование интерметаллидов Pd и Sn в гидротермальных условиях существенно зависит от состояния компонентов шихты. Эти соединения кристаллизуются из растворов, несомненно, лучше, если Pd и Sn вводятся в шихту в виде хлоридов, а не в виде металлов. В природе такой процесс «хлорирования» палладия и олова, вероятнее всего, осуществляется еще на ранней стадии кристаллизации окисно-сульфидного расплава за счет хлора. Впоследствии, на заключительной стадии минералообразования, имела место конденсация хлоридного флюида, и формирование интерметаллидов происходило уже из своеобразного раствора-расплава, в котором Pd и Sn находились в растворенном виде. В связи с этим важными представляются сведения о минимальной равновесной концентрации Pd и Sn в растворах, необходимой и достаточной для кристаллизации интерметаллидов Pd и Sn. Эти сведения были получены нами при анализе Pd и Sn в закалочных растворах. Они частично представлены в табл. 4 и на рис. 3, из которых следует, что концентрация Pd в равновесии со всеми интерметаллидами и твердым раствором Sn в Pd была небольшой, а концентрация Sn достаточно высокой (40 000 г/л). Концентрация Pd и Sn в растворах скачкообразно изменяется на границах фазовых переходов в системе. Это особенно ярко проявлено в третьей серии опытов, когда в систему Pd и Sn вводились в виде хлоридов. Так, при 300°C содержание Pd в растворах, равновесных с фазой $\text{Pd}_{\text{тв. р-р}}$, равно

Таблица 1. Условия постановки опорных опытов и их результаты по синтезу интерметаллидов Pd и Sn при 400° С (первая серия); объем раствора 13,8 мл, время опыта 30 суток

Атомные отношения Pd : Sn в шихте	Навеска, мг		Синтезированная фаза
	Sn _{мет}	Pd _{мет}	
Раствор 10% NH₄Cl			
90:10	10,6	89,4	Pd _{тв. p-p} + Pd ₃ Sn
75:25	27,2	72,8	Pd ₃ Sn
70:30	32,4	67,6	Pd ₃ Sn + Pd ₂ Sn + Pd _{тв. p-p}
40:60	62,6	37,4	Pd ₃ Sn ₂ + Pd _{тв. p-p}
Раствор 0,1N HCl			
90:10	10,6	89,4	Pd _{тв. p-p} + Pd ₂ Sn
75:25	27,2	72,8	Pd ₃ Sn
70:30	32,4	67,6	Pd ₃ Sn + Pd ₂ Sn
60:40	57,4	42,6	Pd ₂ Sn + Pd ₃ Sn
Раствор 0,5N HCl			
65:35	36,6	63,4	Pd ₂ Sn
55:45	47,7	52,3	Pd ₂ Sn
45:55	57,6	42,4	Pd ₂ Sn + Pd ₃ Sn
35:65	67,4	32,6	Pd ₂ Sn
25:75	77,1	22,9	Pd ₂ Sn
15:85	86,3	13,7	Pd ₂ Sn
5:95	95,5	4,5	Pd ₃ Sn + Pd ₃ Sn ₂
Раствор 0,5N HCl			
70:30	32,4	67,6	Pd ₃ Sn + SnO ₂
60:40	42,6	57,4	Pd ₃ Sn
50:50	52,8	47,2	Pd ₃ Sn + Pd ₂ Sn
10:90	90,9	9,10	Pd ₃ Sn + SnO ₂

200 γ/л, а в пределах поля стабильности фаз Pd_{тв. p-p} + Pd₃Sn оно составляет 340 γ/л. На границе фазовых полей Pd_{тв. p-p} + Pd₃Sn и Pd₃Sn + Pd₂Sn оно резко снижается до 80 γ/л, а затем на границе с полем Pd₂Sn + Pd₃Sn₂ — до 40 γ/л и, наконец, в пределах поля стабильности фаз Pd₃Sn₂ + PdSn не превышает 16 γ/л (см. рис. 3).

Аналогичный характер изменения свойствен и концентрации Sn в растворах. Концентрация Sn в растворах, равновесных с фазой Pd_{тв. p-p}, варьирует в пределах 3600—12800 γ/л, а на границе поля Pd_{тв. p-p} с полем Pd₃Sn + Pd₂Sn резко возрастает до 40000 γ/л и в дальнейшем, в пределах всех полей фазовой



Рис. 2. Сrostки игловидных кристаллов Pd_3Sn . Полир. шлиф, увел. 100

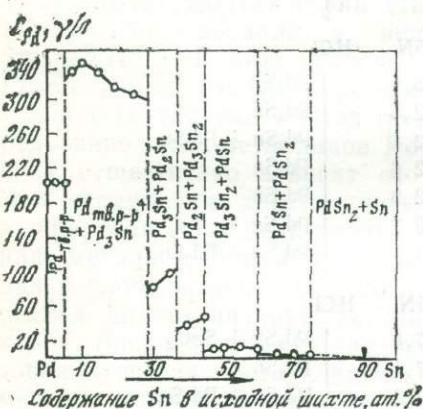


Рис. 3. График изменения содержания Pd (в γ/l) в закалочном растворе, равновесном с твердыми фазами системы Pd—Sn—Cl при $300^\circ C$

диаграммы, сохраняется высокой. Следовательно, определение концентрации компонентов в растворах позволяет оценить не только растворимость фаз, равновесных с ними, но и способствует уточнению фазовых границ на диаграммах состояния. Любопытно, что при увеличении температуры (от 300 до $400^\circ C$) концентрация компонентов в закалочных растворах либо сохраняется такой же, как и при температуре $300^\circ C$, либо даже несколько снижается (см. табл. 2). Вероятно, поэтому повышение температуры (до $500^\circ C$) не способствует росту кристаллов интерметаллидов Pd и Sn из хлоридных растворов даже при длительной экспозиции опытов (более 65 суток).

Таблица 2. Условия постановки опорных опытов по синтезу интерметаллидов Pd и Sn и их результаты (вторая серия)

Атомные отношения Pd:Sn в шихте	Навеска, мг		Синтезированная фаза
	Sn _{мет}	PdCl ₂ ·2H ₂ O	
Температура 400° С, раствор 0,5 N HCl, объем раствора 13,8 мл, время опыта 40 суток			
95:5	5,4	189,2	Pd _{тв.} p-p + Pd ₃ Sn
90:10	10,6	178,8	Pd _{тв.} p-p
70:30	32,4	135,2	Pd _{тв.} p-p + Pd ₃ Sn + SnO ₂
50:50	52,8	94,4	Pd ₃ Sn
40:60	62,6	74,8	Pd ₂ Sn + PdSn
10:90	90,9	18,2	PdSn ₂ + SnO ₂
Температура 300° С, раствор 0,5 N HCl, объем раствора 16,4 мл, время опыта 105 суток			
90:10	10,6	178,8	Pd _{тв.} p-p + Pd ₃ Sn
80:20	22,2	155,6	Pd _{тв.} p-p
65:35	36,6	126,8	Pd ₃ Sn
55:45	47,7	104,6	Pd ₃ Sn + Pd ₂ Sn
50:50	52,8	94,4	Pd ₃ Sn + Pd ₂ Sn + SnO ₂
20:80	81,7	36,6	Pd ₂ Sn + Pd ₃ Sn
5:95	95,5	9,0	Pd ₂ Sn + Pd ₃ Sn

Малая скорость фазообразования в системах Pd—Sn—NH₄Cl и Pd—Sn—HCl усложняет фазовые соотношения в них вследствие того, что наряду со стабильными фазами длительное время могут существовать и метастабильные соединения. Следовательно, в системе достигается лишь локальное равновесие краевых зон кристаллов с раствором, а в центральной части зерен нередко сохраняются нестабильные фазы.

Поэтому о химическом составе равновесных фаз мы можем судить лишь на основании микрорентгеноспектрального анализа краевых зон кристаллов, где имеет место локальное равновесие. Результаты анализа синтезированных нами соединений в системах Pd—Sn—NH₄Cl и Pd—Sn—HCl приведены в табл. 5, а результаты расчета рентгенограмм фаз Pd₃Sn и Pd₂Sn — в табл. 6. Для фаз Pd₃Sn₂, PdSn и PdSn₂ рентгенограммы получить не удалось из-за малого размера кристаллов (0,01 мкм), которые находятся в тесном срастании с Pd₃Sn и Pd₂Sn (кочерочки).

Таблица 3. Условия постановки опорных опытов по синтезу интерметаллидов Pd и Sn и их результаты (третья серия)

Атомные отношения Pd:Sn в шихте	Навеска, мг		Синтезированная фаза
	PdCl ₂ ·2H ₂ O	SnCl ₂ ·2H ₂ O	
Температура 400° С, раствор H ₂ O, объем раствора 13,8 мл, время опыта 40 суток			
90:10	178,8	20,14	Pd _{тв. р-р} + SnO ₂
75:25	145,6	51,68	Pd _{тв. р-р}
65:35	126,8	69,54	Pd ₃ Sn
40:60	84,6	109,48	Pd _{тв. р-р} + SnO ₂
20:80	36,6	155,23	Pd ₃ Sn + SnO ₂
Температура 300° С, раствор H ₂ O, объем раствора 16,4 мл, время опыта 60 суток			
90:10	178,8	20,14	Pd _{тв. р-р} + Pd ₃ Sn
70:30	135,2	61,56	Pd ₃ Sn + Pd _{тв. р-р}
65:35	126,8	69,54	Pd ₂ Sn + Pd ₃ Sn
40:60	74,8	118,94	Pd ₃ Sn + Pd ₂ Sn
30:70	55,6	137,18	Pd ₃ Sn + Pd ₂ Sn
25:75	45,76	146,53	Pd ₂ Sn + Pd ₃ Sn ₂
20:80	36,6	155,23	Pd ₂ Sn + Pd ₃ Sn ₂
10:90	18,2	172,71	Pd ₃ Sn ₂ + PdSn + Pd ₂ Sn

Таблица 4. Пределы изменения концентрации Pd и Sn в закалочных растворах I N HCl, равновесных с твердыми фазами

Фаза	t, °C	Pd, γ/л	Sn, γ/л
Тв. раствор Sn в Pd (Pd _{тв. р-р})	300	200—220	144—224
	400	260—380	151—320
Pd ₃ Sn	300	320—360	380—4 000
	400	180—270	10 000—18 000
Pd ₂ Sn	300	40—60	20 000
	400	Не анал.	Не анал.
Pd ₃ Sn ₂	300	10—18	40 000
	400	Не анал.	Не анал.
PdSn	300	2—8	40 000
	400	Не анал.	Не анал.
PdSn ₂	300	Сл.	40 000—80 000
	400	»	80 000

Таблица 5. Составы фаз, полученных в системе Pd—Sn—HCl*

Содержание, вес. %			Формула
Pd	Sn	сумма	
79,7	17,8	97,5	$Pd_{4,98}Sn - Pd_{ТВ. p-p}$
72,3	27,1	99,4	$Pd_{2,97}Sn$
64,2	36,0	100,2	$Pd_{1,99}Sn$
59,3	39,8	99,5	$Pd_{3,31}Sn$

* Электронный микронд МАР-2: ускоряющее напряжение 35 кВ, ток 60 А; эталоны—стехиометрические Pd_3Sn , Pd_2Sn , $PdSn$ и $PdSn_2$: аналитик В. Д. Бегизов.

Таблица 6. Рентгенограммы фаз, полученных в системе Pd—Sn—HCl. Условия съемки: λ -Fe, камера РКД-57,3 мм, внутренний стандарт $Si_{мет}$

$Pd_{ТВ. p-p}$		Pd_3Sn			Pd_2Sn		
<i>l</i>	$d_{\alpha}, \text{Å}$	<i>l</i>	$d_{\alpha}, \text{Å}$	<i>hkl</i>	<i>l</i>	$d_{\alpha}, \text{Å}$	<i>hkl</i>
6	2,26	9	2,28	111	10ш	2,31	220
8	1,961	6	1,976	020	3ш	1,962	320, 112
6	1,383	8	1,406	220	3ш	1,417	040, 103
10	1,182	10	1,199	113	5ш	1,203	341
5	1,131	6	1,148	222	1	1,176	621
4	0,987	8ш	0,996	040	1	1,123	612

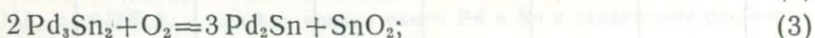
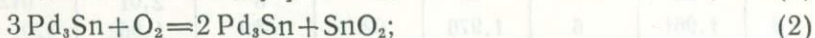
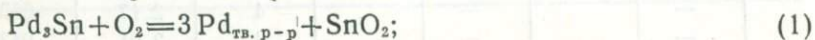
$Fm\bar{3}m$
 $a_0 = 3,915 \pm 0,005 \text{ Å}$

$Fm\bar{3}m$
 $a_0 = 3,955 \pm 0,0006 \text{ Å}$

$a_0 = 8,20 \pm 0,01 \text{ Å}$
 $b_0 = 5,67 \pm 0,01 \text{ Å}$
 $c_0 = 4,22 \pm 0,01 \text{ Å}$

Из рассмотрения условий синтеза Pd—Sn соединений следует, что в общем случае в системе Pd—Sn—HCl при 300°С стабильны семь, а при 400°С — шесть соединений: твердый раствор Sn в Pd, Pd₃Sn (атоцит), Pd₂Sn (паоловит), Pd₃Sn₂, PdSn, PdSn₂ и SnO₂ (касситерит). Так как в равновесии с ними всегда находится еще и хлоридный раствор, в котором Sn_{мет} (или SnCl₂) растворяется значительно лучше, чем Pd_{мет} (или PdCl₂), то фигуративные точки Pd—Sn фаз на диаграмме состояния смещаются в сторону Sn от стехиометрии. Этот факт был учтен нами при изучении минеральных равновесий в системе.

В отличие от сухой системы, в гидротермальных условиях фазовое соотношение зависит не только от температуры и соотношения компонентов шихты (Pd:Sn), но и от таких вполне подвижных компонентов, как S₂ и O₂. Поскольку в изученную нами модельную систему S₂ не вводилась, ибо все интерметаллиды лежат в поле стабильности Pd_{мет}, а не его сульфида, на равновесия будет оказывать влияние только O₂. Следовательно, целесообразным представляется изучение равновесий в системе при заданных *t* и P_{H₂O} в зависимости от *f*_{O₂}. Из топологической схемы системы Pd—Sn—O (рис. 4) и из диаграмм парагенезисов в ней (рис. 5) видно, что теоретически все интерметаллические соединения Pd и Sn могут сосуществовать с касситеритом вследствие протекания реакций:



В действительности же фаза SnO₂ в реакциях (3)—(5) метастабильна, так как линии этих моновариантных равновесий расположены в области устойчивости Sn_{мет}. Благодаря этому упрощается и экспериментальное изучение равновесий системы Pd—Sn—HCl с фиксируемой *f*_{O₂}. Опыты проведены по методу моновариантной реакции. Вследствие малой скорости протекания реакций фазообразования во многих опытах при подходе к равновесию снизу или сверху исходные фазы сохраняются даже при большой экспозиции опытов. Например, на рис. 6 хорошо видно, что фаза Pd₂Sn, взятая в качестве исходной при изучении реакции (2), лишь избирательно (по ослабленным зонам) замещена Pd₃Sn + SnO₂ (при Ti—TiO₂ буфере, 400°С и длительности опыта 40 суток).

Экспериментально нами были изучены только два моновариантных равновесия — (1) и (2). Попытки определить положение линий моновариантных равновесий (3)—(5) при *f*_{O₂}, соот-

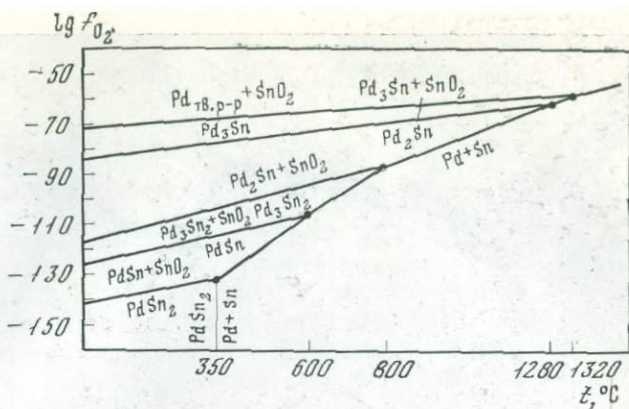


Рис. 4. Топологическая схема системы Pd—Sn—O

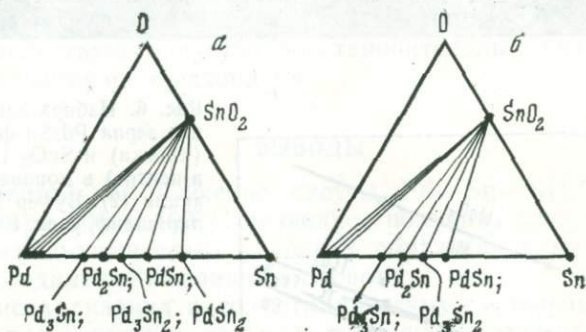


Рис. 5. Парагенезисы интерметаллидов Pd и Sn с касситеритом и Pd_{ТВ, P-P}
 а — при температуре ниже 350° С; б — при температуре выше 350° С

ветствующей парам кислородных буферов Fe—Fe₃O₄, Ti—TiO₂ и Mo—MoO₃, оказались безуспешными. Конечными продуктами всех этих опытов оказывались ассоциации: Pd_{ТВ, P-P} + SnO₂, Pd₃Sn + SnO₂ или Pd₂Sn + SnO₂. Не случаен поэтому тот факт, что и в природе единичные находки касситерита в медно-никелевых месторождениях известны лишь в парагенезисе с атоки-том, паолитом и Pd_{ТВ, P-P}.

Результаты экспериментального изучения равновесий (1) и (2) представлены на рис. 7. Моновариантное равновесие (1) при 400° С реализуется при f_{O_2} , равной 10^{-38} атм, соответствующей Ti—TiO₂ буферу. При 300° С линия этого равновесия расположена чуть выше линии равновесия Ti—TiO₂ буфера (меж-



Рис. 6. Избирательное замещение зерна Pd_3Sn фазами Pd_2Sn (каемки) и SnO_2 (по трещинам в центре) в моновариантной реакции (2). Буфер $Ti-TiO_2$. Полир. шлиф, увел. 100

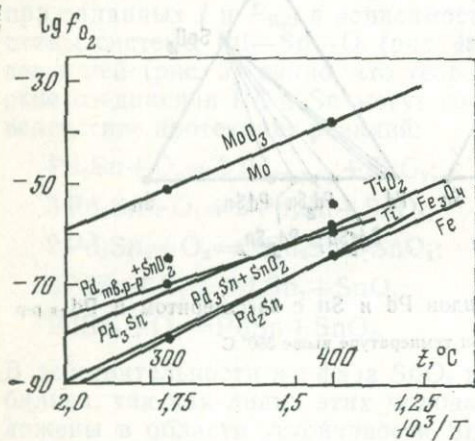


Рис. 7. Положение линий моновариантных равновесий (1) и (2) на диаграмме $lg f_{O_2} - 10^3/T$ по экспериментальным данным. Точками показаны опорные опыты

ду ней и линией $Mo-MoO_3$), т. е. при $f_{O_2} = 10^{-71,5}$ атм. Линия моновариантного равновесия (2) при $400^\circ C$ совпадает с линией равновесия железо-магнетитового буфера ($f_{O_2} = 10^{-84,5}$ атм), а при $300^\circ C$ она лежит чуть ниже этой линии ($f_{O_2} = 10^{-83,3}$ атм). Эти экспериментальные данные позволяют нам рассчитать свободную энергию (ΔG_T°) моновариантных реакций (1) и (2) по уравнению:

$$\Delta G_T^\circ = -4,576T \lg f_{O_2}. \quad (6)$$

Для реакции (1), она при 300 и $400^\circ C$ равна $-186,62$ и $-178,64$, а для реакции (2) $-216,63$ и $-198,60$ ккал соответ-

ственно. Из экспериментальных данных получены и уравнения температурной зависимости f_{O_2} равновесий (1) и (2), имеющие вид:

$$\lg f_{O_2} = -148,8 + 0,13 T, \text{ } ^\circ\text{K}; \quad (7)$$

$$\lg f_{O_2} = -189,00 + 0,185 T, \text{ } ^\circ\text{K}. \quad (8)$$

Моновариантные равновесия (3)—(5) могут быть изучены лишь в условиях очень сильной восстановительной среды (при f_{O_2} порядка 10^{-90} — 10^{-120} атм). В такой обстановке SnO_2 неустойчив, а смена одного интерметаллического соединения другим будет всецело зависеть от химического потенциала олова (μ_{Sn}) как более подвижного (чем Pd) компонента в хлоридных растворах. При увеличении μ_{Sn} в растворах Pd_2Sn закономерно будет сменяться все более оловянистыми фазами $\text{Pd}_3\text{Sn}_2 \rightarrow \text{PdSn} \rightarrow \text{PdSn}_2$. Снижение температуры в еще большей мере будет способствовать этому эффекту. Поэтому находка высокооловянистых интерметаллидов в эндогенных месторождениях однозначно свидетельствует о сугубо восстановительных низкотемпературных условиях их образования.

ВЫВОДЫ

Экспериментальное изучение систем Pd—Sn— NH_4Cl и Pd—Sn—HCl при 300 и 400°С позволяет получить следующие данные о физико-химических условиях образования промышленно важных соединений палладия с оловом.

1. Кристаллизация интерметаллических соединений Pd и Sn из растворов возможна только в том случае, если эти элементы присутствуют в них в виде растворимых соединений типа PdCl_2 и SnCl_2 . Если самородный палладий выделяется из рудного расплава (или раствора) раньше, чем интерметаллиды, то реакция их образования протекает крайне медленно путем диффузии Sn, находящегося в растворе, в $\text{Pd}_{\text{мет}}$.

2. Для кристаллизации интерметаллических соединений Pd и Sn из растворов достаточно сравнительно низкая концентрация в них Sn и особенно Pd (десятки — первые сотни $\gamma/\text{л}$).

3. Смена одних станнопалладинитов другими в ходе эволюции состава и свойств рудоносного раствора зависит от температуры, соотношения Pd : Sn и фугитивности O_2 в системе. В общем случае тенденция такова, что высокооловянистые фазы (особенно PdSn_2) могут образоваться только в очень сильно восстановительных условиях и при сравнительно низкой температуре. Однако по мере снижения температуры обычно увеличение f_{O_2} в растворах, что и приводит к более широкому развитию фаз, богатых палладием, — атокита и паоловита.

1. Батырева Н. Н. О первой находке касситерита и муассонита в норильских рудах.— В кн.: Авторефераты работ сотрудников ИГЕМ АН СССР за 1970 г. М.: ИГЕМ АН СССР, 1971.
2. Генкин А. Д. Минералы платиновых металлов и их ассоциации в медно-никелевых рудах норильских месторождений. М.: Наука, 1968.
3. Маракушев А. А., Генкин А. Д. Термодинамические условия образования карбидов металлов в связи с их нахождением в основных и ультраосновных породах и в медно-никелевых рудах.— Вестн. МГУ. Геология, 1972, № 5.
4. Некрасова Р. А., Каширцева Г. А. Влияние относительного количества воды на фазовые соотношения в системе $\text{La}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2\text{—B}_2\text{O}_3\text{—H}_2\text{O}$.— В кн.: Очерки физико-химической петрологии. М.: Наука, 1975. Вып. V.
5. Хитров В. Г., Белоусов Г. Е. Высокочувствительный спектральный анализ вод по методу графитового коллектора.— В кн.: Тезисы докладов II Всесоюзного совещания по анализу природных и сточных вод. М.: Наука, 1977.
6. Cabri L. J. Glossary of platinum-group minerals.— Econ. Geol., 1976, 71, N 7.
7. Knight J. R., Rhys D. W. The systems paladium—indium and palladium—tin.— J. Less-Common Metals, 1959, 1, N 4.

*Институт экспериментальной минералогии АН СССР,
Черноголовка*

К ВОПРОСУ О ГЕНЕЗИСЕ БАЗИТОВЫХ РУДНО-СИЛИКАТНЫХ МАГМ

И. Я. Некрасов, Н. С. Горбачев

Генезис базитовых, гипербазитовых и щелочно-гипербазитовых пород и связанных с ними месторождений черных, цветных, редких и благородных металлов, а также алмазов, апатита, флогопита и других нерудных минералов уже давно привлекает внимание многих петрологов, минералогов и геохимиков. Новый подход к этой проблеме наметился в последние годы в связи с разработкой Д. С. Коржинским теории кислотно-основного взаимодействия в расплавах и теории метамагматических процессов [8, 9]. Многолетние исследования геологического строения и вещественного состава базитовых и гипербазитовых интрузивов и обширной группы магматических месторождений, быстрый прогресс теоретического и экспериментального моделирования процессов их образования привели к выявлению многих новых, часто еще не до конца осмысленных аспектов проблемы генезиса этих удивительных объектов.

В настоящей работе мы попытаемся рассмотреть лишь отдельные, на наш взгляд наиболее важные вопросы генезиса базитовых и гипербазитовых рудоносных магм. Основное внимание при этом уделено анализу тех физико-химических факторов, при которых осуществляется выплавление рудоносных магм и

их металлогеническая специализация. Кроме собственных экспериментальных данных, касающихся распределения компонентов между различными фазами, здесь использован и обширный литературный материал.

В общем случае рудно-силикатные магмы, из которых формировались магматические месторождения Cr, Ti, V, Fe, Ni, Cu, Co и других металлов, можно разделить на три типа: 1) гипербазитовые, обогащенные MgO (18—37%), но бедные SiO₂ и щелочами (42 и 1% соответственно); 2) щелочно-гипербазитовые, также бедные SiO₂ (35—40%), но имеющие высокое содержание щелочей (Na₂O+K₂O=5—8%); 3) базитовые. Среди последних целесообразно выделить подтип магнезиальных магм (10—19% MgO) с низкой кремнекислотностью (42—46% SiO₂) и умеренной щелочностью (Na₂O+K₂O=2—3,5%) и подтип нормальных базитовых магм (46—53% SiO₂; Na₂O+K₂O до 3,5%), сравнительно бедных MgO (5—9%).

С магмами гипербазитового типа генетически связаны месторождения хромитов, силикатного никеля и платиноидов (с преобладанием Ir и Os). Из щелочно-ультраосновных магм формируются месторождения алмазов, апатита, флогопита, окисных и силикатных руд Fe, Ti, Nb, Ta, Zr и редких земель. С магмами нормального базитового подтипа ассоциирует большинство титано-ванадиево-магнетитовых руд. Магнезиальные базитовые магмы по металлогенической специализации занимают промежуточное положение между гипербазитовыми и нормальными базитовыми расплавами. С одной стороны, они обогащены Mg, Cr, Ni, Co и платиноидами, свойственными гипербазитовым магмам, а с другой — Ti, V, Sr, Ba — элементами, характерными для нормальных базитовых расплавов (табл. 1).

В некоторых случаях в пределах одного магматического комплекса могут формироваться месторождения, характерные как для гипербазитовых, так и для базитовых магм. Ярким примером в этом плане является Бушвельдский сложно дифференцированный комплекс. Здесь с наиболее кислыми породами связана полиметаллическая сульфидная минерализация гидротермального типа (Pb, Zn, Cu), с породами основного состава (габбро, диоритами, троктолитами) — магматические месторождения окисных железо-титано-ванадиевых руд, с пироксенитами — сульфидные медно-никелевые руды с Au, Ag, Se, Te и платиноидами, с горизонтами перидотитов — хромиты [17, 18].

Металлогеническая специализация базитовых и гипербазитовых магм определяется составом мантийного субстрата и геотектонической обстановкой их выплавления. Известно, что состав и металлогеническая специализация магм в геосинклинальных и платформенных областях резко различны. Геосинклинальным областям свойственны гипербазитовые и нормальные базитовые магмы, а активизированным участкам платформ — щелочно-гипербазитовые (включая кимберлиты и карбонатные

Таблица 1. Типы рудно-силикатных магм и связанных с ними магматических месторождений

Тип рудно-силикатной магмы	Главные разновидности пород	Структурное положение	Главные рудные компоненты месторождений	Минеральные формы концентрации рудных компонентов	
				главные	второстепенные
Гипербазитовый	Дуниты, перидотиты, (лерцолиты, вебстериты, верлиты), пироксениты, горнблендиты	Геосинклинальные области	Cr, Pt, Pd, Os, Ir, Rh, Ru, Ni	Окисная, самородная	Силикатная, сульфидная
Щелочно-гипербазитовый	Кимберлиты, карбонаты, ювиты, ийолиты, мельтейгиты, уртиты, якупирангиты, пироксениты	Активизированные участки платформ	Алмазы, апатит, флогопит, Nb, Ta, TR, Zr, Fe	Самородная, окисная, фосфатная, карбонатная	То же
Базитовый	Основной базитовый (коматитовый)	То же	Cu, Ni, Co, Pt, Pd, Rh, Ir, Ru, Ag, Au	Сульфидная	Самородная, окисная
	Нормальный базитовый (толеитовый)	Геосинклинальные области, активизированные участки платформ	Fe, Ti, V	Окисная	—

комплексы) и базитовые магмы. Несомненно, что выплавление этих магм в геосинклинальных и платформенных областях происходит в различных физико-химических условиях из неоднородных по составу мантийных пород, вероятнее всего, в пределах астеносферного разуплотненного слоя верхней мантии, залегающего на глубине 60—200 км. Полагают, что свойства, астеносферного слоя обусловлены наличием межзернового расплава (около 10%), образующегося при частичном плавлении мантийного субстрата [5, 13, 19, 21, 24].

О составе верхней мантии мы можем судить по данным изучения ксенолитов глубинных пород, содержащихся в кимберлитах и базальтах многих рудоносных провинций мира [2, 9, 14]. Оказалось, что во всех провинциях и рудных районах горизонтальные и вертикальные ее разрезы неоднородны [11, 22]. В строении верхней мантии обычно участвуют гипербазиты, пироксениты (гранатовые, гранат-шпинелевые, шпинелевые и т. д.), эклогиты и другие разновидности пород, но среди них везде преобладают лерцолиты ($\approx 80\%$). Вследствие этого различные исследователи предлагают разные, преимущественно ультраосновного состава, модели верхней мантии — пиролитовую, лерцолитовую и др. [13].

Минеральный состав лерцолитовых ксенолитов относительно простой, но количественные соотношения минералов в них, а также их химический состав подвержены существенным изменениям (в %): оливин 50—80; ортопироксен 10—30; клинопироксен 3—15; гранат+шпинель 3—15; амфибол+флогопит — до 5. Содержание рудных минералов в них также сильно варьирует: окислы (пикроильменит и рутил) 1—5%, а моносulfидный твердый раствор (Fe, Cu, Ni, Co) S и продукты его распада (халькопирит, пентландит, троилит и пирротин) от 0,5 до 5%. Кроме концентрации металлов в собственно рудных минералах, часть их изоморфно входит в кристаллические решетки породообразующих минералов (Ni и Co — в оливин и пироксены, Cr — в гранаты и шпинель и т. д.).

Способность рудных компонентов концентрироваться в мантийных породах в виде интерметаллических соединений, сульфидов и окислов или рассеиваться в породообразующих силикатах зависит от кристаллохимических свойств элементов: ионных радиусов, электронной структуры, потенциалов ионизации, сродства к кислороду, сере или кремнекислородному радикалу и т. д. Так, халькофильные элементы (Cu, Au, Ag и др.), образующие 18-электронную оболочку типа купро, обладают высоким сродством к сере и ее аналогам (Se, Te) и поэтому концентрируются в моносulfидном твердом растворе — (Fe, Ni, Cu, Co...) S. Литофильные элементы (Cr, Ti, V), для которых характерны S- и d-валентные орбитали и большая склонность к образованию ионов с заполненными оболочками инертных газов, обладают высоким сродством к кислороду и кремнекислородно-

му радикалу. Поэтому они входят в окислы (хромит, пикроильменит, рутил и др.) или в силикаты (Cr-диопсид — до 5 вес. % Cr_2O_3 , гранат — до 4% Cr_2O_3 , клинопироксен — до 0,5% TiO_2 , амфибол — до 2% TiO_2 , флогопит — до 3,2% TiO_2 и т. д.). Сидерофильные элементы с недостроенными *d*-оболочками концентрируются главным образом в моносulfидном твердом растворе (до 40% Ni, до 5 вес. % Co) и в меньшей мере — в силикатах (в оливине до 0,4 вес. % NiO и до 0,12% CoO).

Минеральный состав исходного мантийного субстрата и формы нахождения в нем рудных компонентов наряду с физико-химическими условиями определяют металлогеническую специализацию выплавляемых рудоносных магм, так как от этого зависят последовательность плавления минералов и распределение рудных компонентов между расплавом, твердыми фазами и флюидом. Рассмотрим подробнее влияние этих факторов на состав выплавляемых магм.

Из экспериментальных данных по плавлению ультраосновных пород [20, 23, 28, 29] в различных термодинамических условиях следует, что первыми (сразу вблизи солидуса) при небольшой степени плавления (до 5%) плавятся или разлагаются (при отсутствии свободного флюида) порообразующие минералы, содержащие H_2O и CO_2 (амфиболы, флогопит, карбонаты, а также некоторые рудные «легкоплавкие» минералы, прежде всего сульфиды). Именно такой «легкоплавкий» расплав, обогащенный летучими и рудными компонентами, вероятнее всего, и заполняет межзерновое пространство мантийного субстрата астеносферного слоя. Поэтому он является потенциальным источником металлов. Если в отдельных, вероятно, наиболее ослабленных участках астеносферного слоя создаются условия для увеличения степени плавления, то обычно наблюдается такая последовательность исчезновения фаз на ликвидусе: шпинель + гранат → клинопироксен → ортопироксен → оливин. Температура плавления этих фаз может варьировать в широких пределах в зависимости от общего и флюидного давления и от состава флюида [28, 30, 31]. Степень плавления мантийных пород даже в экстремальных термодинамических условиях вряд ли может превышать 50% из-за крутого подъема ликвидуса по мере возрастания температуры¹. Зависимость степени плавления мантийных пород от T , P_s и состава выплавки из них наглядно видна на рис. 1. По мере увеличения T , P_s и степени плавления закономерно изменяется состав выплавки от нормальных базитовых магм (1) через магнезиальные базитовые (2) до гипербазитовых (3). Рост общего давления (P_s) приводит к увеличению температуры плавления $T_{пл}$ минералов. По степени ее увеличе-

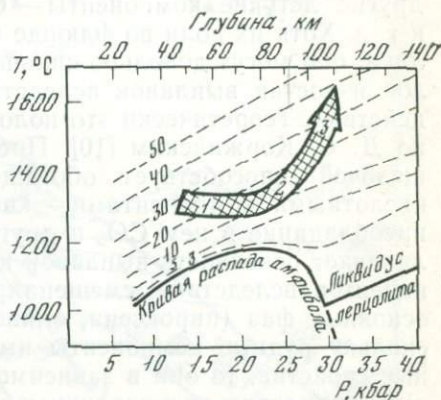
¹ Приняты следующие условные сокращения: *Ab* — альбит; *An* — анортит; *En* — энстатит; *Fa* — фаялит; *Fl* — флюид; *Fo* — форстерит; *Fs* — ферросилит; *L* — расплав; *Ms* — моносulfидный твердый раствор; *Orx* — ортопироксен; *Py* — пирротин; *Sp* — шпинель.

ния с ростом P_s рудные и породообразующие минералы располагаются в такой последовательности: сложные окислы → сульфиды → пироксены → оливин → плагиоклазы → кварц → щелочные полевые шпаты. Поэтому за счет смещения эвтектики снижение P_s приводит к образованию более кислых, а увеличение P_s — более основных магм, обогащенных рудными компонентами. Это наглядно видно из экспериментальных данных по плавлению в упрощенной Ti-содержащей гипербазитовой системе MgO—SiO₂—TiO₂ [25], которая изучена при 10⁻³, 10 и 20 кбар. Температура эвтектики при этом изменялась от 1390 через 1465

Рис. 1. Диаграмма зависимости состава рудно-силикатных магм от T — P условий их выплавления

- 1 — нормальные базитовые;
2 — основные базитовые;
3 — гипербазитовые магмы.

Стрелкой показано направление изменения состава магм с ростом T , P и степени плавления перцолита с 1 вес. % H₂O, а изолиниями — степень плавления



до 1540° C, а состав выплавок: SiO₂ — 35, 32 и 25; MgO — 34, 27, 25; TiO₂ — 31, 42, 50 вес. % соответственно.

Еще в большей степени, чем P_s , на температуру плавления минералов мантийных пород влияет флюидный режим. Общеизвестно, что летучие компоненты не только снижают $T_{пл}$ мантийных пород, но и экстрагируют многие металлы из расплавов и пород. Главными компонентами мантийных флюидов, вероятно, являются H₂O и CO₂, которые по-разному влияют на $T_{пл}$ пород и минералов. Вода является хорошо растворимым компонентом в основных расплавах при P_s , соответствующих давлению в верхней мантии, и поэтому существенно понижает $T_{пл}$ породообразующих минералов, хотя ее влияние на различные минералы неодинаково. Наиболее сильно H₂O понижает $T_{пл}$ полевых шпатов и кварца, затем следуют пироксены и оливин. Наиболее индифферентны в отношении H₂O сульфиды. Так, если $T_{пл}$ таких силикатов, как пироксены, под влиянием H₂O может снижаться до 300° C, то $T_{пл}$ сульфидов (например, пирротина) под влиянием H₂O понижается только на 20—40° C [4, 32, 33].

Летучие компоненты типа CO₂ (HCl, H₂S и др.) влияют на $T_{пл}$ минералов иначе, чем H₂O. Вследствие сравнительно низкой их растворимости в силикатных расплавах $T_{пл}$ породообразую-

щих минералов понижается в меньшей степени (на 20—40°С), чем под влиянием воды [31]. Что же касается сульфидов, то влияние CO_2 и аналогичных ему летучих компонентов на температуру их плавления практически совсем еще не изучено. Ранее нами сообщалось [5], что $T_{\text{пл}}$ силикатно-сульфидной ассоциации в системе FeS—FeO—SiO_2 под воздействием хлоридного флюида (HCl и NH_4Cl) при $P_s = P_{\text{пл}} = 4$ кбар понижается на 150—200°С по сравнению с $T_{\text{пл}}$ в сухой системе. Вероятно, этот эффект имеет место и в природных условиях, при давлениях, существующих в астеносферном слое.

Кроме H_2O и CO_2 , в состав природного флюида входят и другие летучие компоненты — Cl , B , F , H_2S , SO_2 , CO , CH_4 , N_2 и т. д. Хотя их доля во флюиде по сравнению с H_2O и CO_2 невелика, они могут довольно сильно влиять на $T_{\text{пл}}$ пород и минералов и состав выплавов вследствие кислотно-основного взаимодействия. Теоретически это положение впервые было разработано Д. С. Коржинским [10]. Преобладание во флюиде H_2O и щелочей способствует обогащению эвтектических выплавов кислотными компонентами — кварцем и полевыми шпатами, а преобладание в нем CO_2 и других кислотных компонентов увеличивает основность выплавов и содержание в них рудных компонентов вследствие смещения состава эвтектики в сторону основных фаз (пироксена, оливина, окислов и сульфидов). Поскольку рудные компоненты имеют различные кислотно-основные свойства, то они в зависимости от кислотности флюида будут накапливаться в различных по составу расплавах.

Подобный процесс, вероятнее всего, обусловил формирование контрастных по составу базитовых и гипербазитовых интрузивов Бушвельдского типа с разнообразной минерализацией — от хромитовой с платиноидами и сульфидной медно-никелевой до полиметаллической.

Влияние сложного флюида на температуру плавления пород и минералов и на состав выплавов в настоящее время изучено слабо. В последние годы Б. Мизеном с сотрудниками [27, 30] проведены интересные работы по плавлению ультраосновных пород в присутствии H_2O и сложного флюида, состоящего из смеси H_2O и CO_2 . Эти и другие экспериментальные исследования показывают, что при соотношении во флюиде $X_{\text{H}_2\text{O}} : X_{\text{CO}_2} = 1-0,6$ выплавляются существенно кислые андезито-дацитовые расплавы. Снижение мольной доли воды ($X_{\text{H}_2\text{O}}$) до 0,6—0,4 приводит к образованию расплавов типа толентовых базальтов, а при $X_{\text{H}_2\text{O}} \leq 0,4$ (явное преобладание CO_2 во флюиде) выплавляются расплавы более основного состава — от оливиновых и щелочно-оливиновых до пикритовых базальтов. Следовательно, смена в процессе плавления мантийного субстрата водного флюидного режима углекислотным, как и изменение P_s , может привести к широким вариациям состава генерируемых магм и их металлогенической специализации.

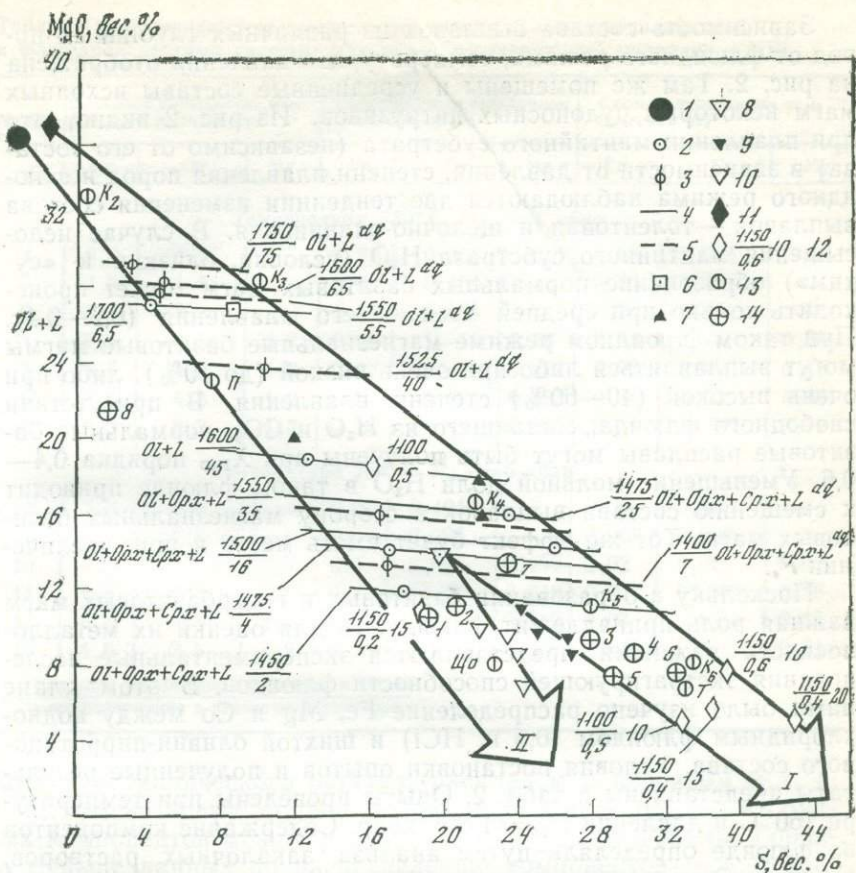


Рис. 2. Диаграмма корреляции содержания MgO и параметра $S = SiO_2 - (Mg, Mn, Fe)O$ (в вес.%) рудно-силикатных магм, мантийных пород и выплавки из них

1 — гранатовый лерцолит из кимберлитов [30]; 2 — выплавка из гранатового лерцолита (1) при $P_S = 20$ кбар; 3 — выплавка этого же лерцолита с 1,9% H_2O при $P_{H_2O} = P_S = 20$ кбар; изотермы выплавки из лерцолита: 4 — при $P_S = 20$ кбар; 5 — при $P_S = P_{H_2O} = 20$ кбар; 6 — гранатовый лерцолит из океанических базальтов [30]; 7 — выплавки из него при $P_S = 20$ кбар (для 4, 5, 7 в числителе — температура, °C, а в знаменателе — степень плавления, рядом помещен индекс сосуществующей фазы); 8 — эклогит [23]; 9 — выплавка из эклогита при $P_S < 9$ кбар [23]; 10 — выплавка из эклогита при $P_S > 9$ кбар; 11 — шпинелевый лерцолит [28]; 12 — выплавка из него (в числителе — температура, °C, в знаменателе — X_{H_2O} , рядом — давление, кбар); 13 — средние составы базальтовых магм: Т — толеитовый [30]; ЦО — щелочно-оливиновый [6]; П — пикритовый [7]; коматиты [33] — K_2 — перидотитовый, K_3 — пироксенит-перидотитовый, K_4 — пироксенитовый, K_5 — магнезиальный базальтовый, K_6 — базальтовый; 14 — средние составы рудно-силикатных магм различных интрузивов: 1 — Норильск I [4], 2 — Талнах [7], 3 — Скергаард [18], 4 — дунит-пироксенит-габбровая формация Урала [15], 5 — Бушвельд [18], 6 — Стиллутер [18], 7 — Инсигва [18], 8 — Печенага [4], 1 — толеитовая ветвь; II — щелочно-оливиновая ветвь развития магматизма в процессе выплавления рудно-силикатных расплавов из мантийных пород

Зависимость состава выплавов из различных глубинных пород от флюидного режима, температуры и давления отображена на рис. 2. Там же помещены и усредненные составы исходных магм некоторых рудоносных интрузивов. Из рис. 2 видно, что при плавлении мантийного субстрата (независимо от его состава) в зависимости от давления, степени плавления пород и флюидного режима наблюдаются две тенденции изменения состава выплавов — толеитовая и щелочно-оливиновая. В случае недо-сыщения мантийного субстрата H_2O (условия, близкие к «сухим») образование нормальных базитовых магм может происходить только при средней степени его плавления (0,2—0,4). При таком флюидном режиме магнезиальные базитовые магмы могут выплавляться либо при очень низкой (до 10%), либо при очень высокой (40—60%) степени плавления. В присутствии свободного флюида, состоящего из H_2O и CO_2 , нормальные базитовые расплавы могут быть получены при X_{H_2O} порядка 0,4—0,6. Уменьшение мольной доли H_2O в таком флюиде приводит к смещению состава выплавов в сторону магнезиальных базитовых магм. Тот же эффект будет иметь место и при увеличении P_* .

Поскольку в образовании базитовых и гипербазитовых магм важная роль принадлежит флюиду, то для оценки их металлоносности важными представляются экспериментальные исследования экстрагирующей способности флюидов. В этом плане нами было изучено распределение Fe, Mg и Co между водно-хлоридным флюидом (0,5 н. HCl) и шихтой оливин-пирротинового состава. Условия постановки опытов и полученные результаты представлены в табл. 2. Опыты проведены при температуре 750°С и давлении $P_{фл}=1$ и 5 кбар. Содержание компонентов во флюиде определяли путем анализа закалочных растворов. Из табл. 2 видно, что степень экстракции хлоридным флюидом Fe, Mg и Co неодинакова. Так, количество экстрагируемого Mg составляет 16—28%, а Fe и Co — не более 2—7%. В оп. 8 и 9 (см. табл. 2), где флюид находится в равновесии только с сульфидом, степень экстракции Co и Fe еще более низкая (до $2 \cdot 10^{-2}\%$).

Из приведенных экспериментальных данных следует, что воздействие хлоридного флюида приводит к дебазификации силикатного субстрата без существенного выноса рудных компонентов. Это хорошо согласуется с данными о составе газовой фазы вулканов в период их активной деятельности. Так, анализ вулканических газов Толбачинского трещинного извержения показал, что степень экстракции металлов из базальтовой магмы невелика: Cu, Au, Ag — до $n \cdot 10^{-4}$; Ni, Sn, Pb, Zn — до $n \cdot 10^{-3}$; Co, Ti, Cr — до $n \cdot 10^{-4}\%$ [12, 14].

Химический состав выплавов и их металлогеническая специализация определяются также характером распределения компонентов между различными фазами: расплавом и минера-

Таблица 2. Распределение компонентов между сульфидно-силикатной и флюидной частями системы оливин — Со-содержащий пирротин — HCl

№ опыта	Исходное содержание компонентов в шихте, мг			Содержание в закалочном растворе, мг/мл			Степень экстракции компонентов (α)*		
	Fe	Co	Mg	Fe	Co	Mg	Fe	Co	Mg
Температура 750° С, $P_{\text{фл}}=1$ кбар									
1	6,6	1,5	—	1,37	0,036	—	0,21	0,024	—
2	3,9	4,8	—	0,21	0,134	—	0,05	0,03	—
3	6,3	2,3	—	0,27	0,034	—	0,04	0,02	—
4	7,3	1,5	1,2	0,44	—	0,36	0,06	—	0,30
5	5,3	4,2	1,2	0,12	—	0,212	0,02	—	0,18
6	4,6	4,8	1,2	0,20	0,12	0,583	0,04	0,03	0,48
7	6,3	2,3	1,2	0,22	He опр.	0,14	0,04	He опр.	0,17
Температура 750° С, $P_{\text{фл}}=5$ кбар									
8	3,9	4,8	—	0,14	0,104	—	0,04	0,02	—
9	4,9	4,2	—	0,02	0,008	—	0,003	0,002	—
10	4,7	2,4	1,2	0,1	0,04	0,109	0,02	0,02	0,09
11	4,6	4,8	1,2	0,3	He опр.	0,219	0,07	He опр.	0,18
12	6,3	2,8	1,2	0,18	»	0,219	0,03	»	0,18
13	4,6	2,5	1,2	0,19	»	0,246	0,04	»	0,21

* $\alpha = \frac{\text{исходное содержание компонента в шихте}}{\text{его содержание в закалочном растворе}}$

лами кристаллического остатка, расплавом и флюидом и т. д. В настоящее время хорошо изучено распределение многих рудных компонентов между расплавом и твердыми фазами. Гораздо меньше данных по распределению компонентов между расплавом и флюидом при высоких T и P . (или $P_{\text{фл}}$). Часть этих, в том числе и наших, данных по распределению металлов между фазами приведена в табл. 3. Из нее можно сделать некоторые важные выводы об условиях концентрации рудных компонентов в генерируемых основных и ультраосновных расплавах.

Если исходный субстрат обеднен рудной, металл-окисно-сульфидной фракцией, то, судя по коэффициентам распределения, в процессе генерации магм рудные компоненты будут рассеиваться в породообразующих минералах рести́та (оливине, ортопироксене), препятствуя тем самым формированию рудоносных магм. Наоборот, если она присутствует, то рудные компоненты будут концентрироваться в ней. Существование рудной фракции в мантийном субстрате, ее невысокая растворимость (десятые доли процента) в силикатных расплавах, вероятнее всего, являются главной причиной формирования уже непосредственно в мантии гетерогенных вследствие ликвации базитовых и гипербазитовых рудно-силикатных магм. Рассмотрим условия

Таблица 3. Распределение компонентов между основным расплавом, окислами, силикатами и сульфидами

$t, ^\circ\text{C}$	$P_{\text{общ}}, \text{кбар}$	Система или исходная порода	Коэффициент распределения		Литературный источник
			K_{Me} или $K_{\text{Me}_1-\text{Me}_2}$	величина K_{Me} или $K_{\text{Me}_1-\text{Me}_2}$	
Распределение компонентов между оливином (Ol) и расплавом (L)					
1025	20	$Fo-Ab-An-SiO_2-H_2O$	K^{Ni}	16	[27]
1075	20	$Fo-Ab-An-SiO_2-H_2O$	K^{Ni}	14	[27]
1075	10	$Fo-Ab-An-SiO_2-H_2O$	K^{Ni}	12	[27]
1600	15	$Fo-Fa-SiO_2-K_2O$	K^{Ni}	1,73	[22]
1550	15	$Fo-Fa-SiO_2-K_2O$	K^{Ni}	1,17	[22]
1200	15	$Fo-Fa-SiO_2-K_2O$	K^{Ni}	30	[22]
1600	15	$Fo-Fa-SiO_2-K_2O$	K^{Ni}	3	[22]
1275	10^{-3}	Углистый хондрит	K^{Ni}	18,1	[29]
1275	10^{-3}	» »	K^{Ni}	3,38	[29]
1600	15	$Fo-Fa-SiO_2-K_2O$	K^{Mg}	2,84	[22]
1550	15	$Fo-Fa-SiO_2-K_2O$	K^{Mg}	2,72	[22]
1550	10^{-3}	Перидотит	K^{Mg}	2,1	[1]
1275	10^{-3}	Углистый хондрит	K^{Fe}	1,13	[29]
1600	15	$Fo-Fa-SiO_2-K_2O$	K^{Fe}	0,36	[22]
1550	15	$Fo-Fa-SiO_2-K_2O$	K^{Fe}	0,42	[22]
1550	10^{-3}	Перидотит	K^{Fe}	0,7	[1]
1550	10^{-3}	»	K^{Ti}	0,05	[1]
1275	10^{-3}	Углистый хондрит	K^{Ti}	0,84	[29]
1275	10^{-3}	» »	K^{Cr}	1,06	[29]
1550	10^{-3}	Перидотит	K^{Cr}	0,4	[1]
1275	10^{-3}	Углистый хондрит	K^{Mn}	0,67	[29]
1550	10^{-3}	Перидотит	K^{Mn}	0,4	[1]
1600	15	$Fo-Fa-SiO_2-K_2O$	K^{Ni-Mg}	0,61	[22]
1550	15	$Fo-Fa-SiO_2-K_2O$	K^{Ni-Mg}	0,49	[22]
1200	15	$Fo-Fa-SiO_2-K_2O$	K^{Ni-Mg}	6	[22]
1600	15	$Fo-Fa-SiO_2-K_2O$	K^{Ni-Mg}	1,5	[22]

Распределение компонентов между шпинелью (Sp) и расплавом (L)

1275	10^{-3}	Углистый хондрит	K^{Ti}	0,82	[29]
1275	10^{-3}	» »	K^{Fe}	0,92	[29]
1275	10^{-3}	» »	K^{Mn}	1,73	[29]
1275	10^{-3}	» »	K^{Cr}	102	[29]
1275	10^{-3}	» »	K^{Ni}	53	[29]

Распределение компонентов между ортопироксеном (Opx) и расплавом (L)

1025	20	$Fo-Ab-An-SiO_2-H_2O$	K^{Ni}	1,1	27
1075	20	$Fo-Ab-An-SiO_2-H_2O$	K^{Ni}	1,1	27
1075	10	$Fo-Ab-An-SiO_2-H_2O$	K^{Ni}	1,2	27
1200	15	$Fo-Fa-SiO_2-K_2O$	K^{Ni}	10	22
1200	15	$Fo-Fa-SiO_2-K_2O$	K^{Ni-Mg}	2,5	22

Окончание табл. 3

<i>t</i> , °C	<i>P</i> _{общ.} кбар	Система или исходная порода	Коэффициент распределения		Литературный источник
			K_{Me} или K_{Me_1-Me}	величина K_{Me} или $K_{Me_1-Me_2}$	
Распределение компонентов между сульфидом (<i>Ms</i>) и оливином (<i>Ol</i>)					
1275	10 ⁻³	Fe—Fa—SiO ₂ —K ₂ O	K^{Ni}	15,2	[26]
700	1	Fe—Fa—Po	K^{Co}	11,9	Наши данные
750	1	Fe—Fa—Po	K^{Co}	13,3	» »
750	5	Fe—Fa—Po	K^{Co}	13,0	» »
800	5	Fe—Fa—Po	K^{Co}	14,7	» »
1050	20	Fe—Fa—Po	K^{Co}	17,3	» »
900	10 ⁻³	Fa—Po	K^{Ni}	1,08	[19]
900	10 ⁻³	Fa—Po	K^{Ni}	30,6	[19]
900	10 ⁻³	Fa—Po	K^{Ni}	33,2	[19]
900	10 ⁻³	Fe—Fa—Po	K^{Ni}	14,9	[19]
Распределение компонентов между сульфидом (<i>Ms</i>) и шпинелью (<i>Sр</i>)					
1275	10 ⁻³	Углистый хондрит	K^{Ni}	5,3	[29]
Распределение компонентов между сульфидом (<i>Ms</i>) и расплавом (<i>L</i>)					
1275	10 ⁻³	Углистый хондрит	K^{Ni}	27	[29]
1150	10 ⁻³	FeS—FeO—SiO ₂	K^{Ni}	150	[26]
1150	10 ⁻³	FeS—FeO—SiO ₂	K^{Cu}	52	[26]
1150	10 ⁻³	FeS—FeO—SiO ₂	K^{Co}	7	[26]
1150	10 ⁻³	FeS—FeO—SiO ₂	K^{Pb}	1,2	[26]
1150	10 ⁻³	FeS—FeO—SiO ₂	K^{Zn}	0,5	[26]
Распределение компонентов между сульфидом (<i>Ms</i>) и ортопироксеном (<i>Orx</i>)					
900	10 ⁻³	En—Fs—Po	K^{Ni}	14,1	[34]
900	10 ⁻³	En—Fs—Po	K^{Co}	7,4	[34]
900	10 ⁻³	En—Fs—Po	K_D	0,9	[34]
900	10 ⁻³	En—Fs—Po	K_D^{Ni-Fe}	10,8	[34]
900	10 ⁻³	En—Fs—Po	K_D^{Co-Pb}	5,0	[34]

концентрации металлов в основных и ультраосновных расплавах несколько подробнее на примере хрома, никеля и кобальта.

Коэффициент распределения *S_г* между оливином и находящимся с ним в равновесии расплавом основного состава (K_{Cr}^{Ol-L}) при 1275 и 1550° С и 1 атм составляет 1,06 и 0,4, т. е. этот металл рассеивается в расплаве и в оливине. В равновесии со шпинелью, которая изоструктурна хромиту, коэффициент распределения при тех же условиях составляет 102 (см. табл. 2). Следовательно, при наличии в равновесии с расплавом шпинели экстракция *S_г* будет настолько интенсивной, что образуется

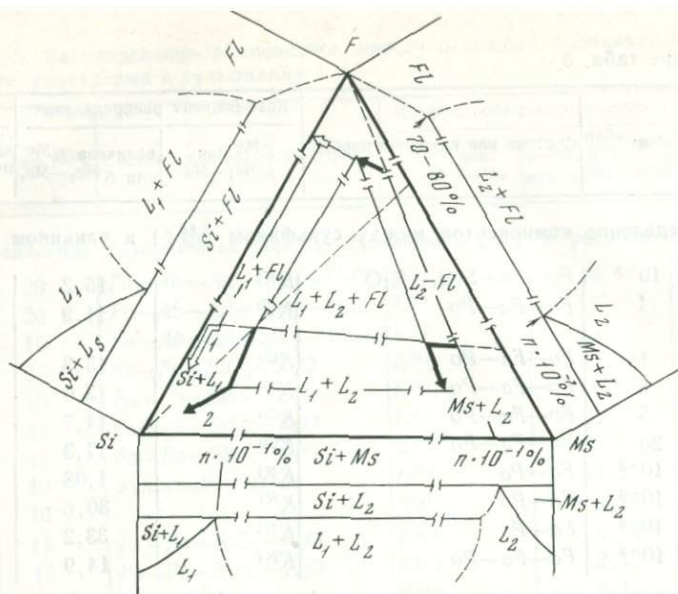


Рис. 3. Схематическая диаграмма системы силикат (Si) — сульфид (Ms) — летучий (Fl)

1 — состав пород, благоприятный для выплавления рудно-силикатных магм; 2 — состав пород, не благоприятный для выплавления рудно-силикатных магм. Стрелками показан путь плавления основных пород с различными соотношениями компонентов

хромитовая составляющая. Не исключено поэтому, что формирование крупных хромитовых залежей в альпинотипных гипербазитах происходило именно таким путем и непосредственно в мантии. Позднее эти гипербазиты, содержащие отликвированные хромитовые залежи, были транспортированы в верхнюю часть земной коры.

Из табл. 3 видно также, что коэффициент распределения Ni между оливином и равновесным с ним основным расплавом колеблется в пределах 12—16. Если концентрация Ni в расплаве при этом составляет 0,03%, то в оливине — 0,36%. Таким образом, при наличии основного расплава в равновесии с оливином Ni концентрируется в основном в этом минерале. Таким путем, вероятнее всего, образовались многие крупные месторождения силикатного никеля, первоисточником которого в корях выветривания гипербазитов является Ni -содержащий оливин.

При наличии в равновесии с силикатным расплавом сульфидной фракции Ni перераспределяется главным образом в сульфид, так как коэффициент его распределения в этом случае достигает 200 (см. табл. 3). Если концентрация Ni в расплаве при этом сохраняется такой же, как и в расплаве, равновесном

с оливином, т. е. 0,03 вес.%, то в сульфиде она составит 6 вес.%. Именно таким путем возможно образование специализированных сульфидных магм, богатых Ni, Co, Cu и другими металлами. Аналогично распределение и других металлов (Cu, Co) между моносульфидным и силикатным расплавами, что свойственно медно-никелевым месторождениям (см. табл. 3).

Таким образом, выплавление рудоносных базитовых и гипербазитовых магм в верхней мантии возможно лишь при благоприятном флюидном режиме и определенном соотношении в исходном мантийном субстрате силикатной и металл-окисно-сульфидной (рудной) фаз. Это отчетливо видно из диаграммы модельной трехкомпонентной системы силикат — сульфид — летучий (рис. 3). Хотя она носит качественный характер, но на ней тем не менее могут быть отображены два крайних случая. Они характеризуют условия, благоприятные или не благоприятные для формирования рудно-силикатной магмы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бармина Г. С., Ярошевский А. А., Шевалеевский И. Д. Распределение Si, Mg, Fe, Mn, Ca и Sr между кристаллами оливина и перидотитовым расплавом.— *Геохимия*, 1974, № 5.
2. Барсуков В. Л., Дмитриев Л. В. О роли мантийных источников рудного вещества в формировании и размещении некоторых месторождений полезных ископаемых.— *Геол. рудн. месторожд.*, 1975, № 4.
3. Бондаренко В. Н., Золотарев Б. П. Основные тенденции петрохимической эволюции толентовых серий.— В кн.: *Эволюция вулканизма в истории Земли*. М.: Наука, 1974.
4. Годлевский М. Н. Источники оруденения, связанного с траппами Сибирской платформы.— В кн.: *Петрология траппов Сибирской платформы*. Л.: Недра, 1967.
5. Горбачев Н. С., Некрасов И. Я. Особенности генезиса основных и ультраосновных рудно-силикатных магм (по геологическим и экспериментальным данным).— В кн.: *Очерки физико-химической петрологии*. М.: Наука, 1978. Вып. VIII.
6. Грин Д. Х., Рингвуд А. Э. Происхождение базальтовых магм.— В кн.: *Петрология верхней мантии*. М.: Мир, 1968.
7. Додин Д. А., Батищева Б. Н. Геология и петрология Талнахских дифференцированных интрузий и их метаморфического ореола.— В кн.: *Петрология и рудоносность Талнахских и Норильских дифференцированных интрузий*. Л.: Недра, 1971.
8. Коржинский Д. С. Проблемы формирования и оруденения гипербазитовых массивов.— *Геол. рудн. месторожд.*, 1966, № 2.
9. Коржинский Д. С. Домагматические процессы.— *Изв. АН СССР. Сер. геол.*, 1974, № 12.
10. Коржинский Д. С. Проблема оценки основности минералов и пород.— *Изв. АН СССР. Сер. геол.*, 1976, № 3.
11. Луцц Б. Г. Химический состав континентальной коры и верхней мантии Земли. М.: Наука, 1975.
12. Меняйлов И. А., Никитина А. П., Шамарь В. Н. и др. Химизм и металлоносность магматических газов новых Толбачинских вулканов.— *ДАН СССР*, 1976, 236, № 2.
13. Рингвуд А. Э. Строение и эволюция верхней мантии.— В кн.: *Земная кора и верхняя мантия*. М.: Мир, 1972.
14. Смирнов В. И. Рудообразующие элементы ювенильных газов вулкана Толбачик.— *Геол. рудн. месторожд.*, 1976, № 6.

15. *Соболев С. Ф.* Особенности генезиса и состава пород дунит-пироксенит-габбровой формации Урала.— В кн.: Кора и верхняя мантия. М.: Наука, 1968.
16. *Соболев Н. С.* Глубинные включения в кимберлитах и проблема состава верхней мантии. Новосибирск: Наука, 1974.
17. *Уиллемз Дж.* Геология Бушвельдского комплекса — крупнейшего вмещающего магматических рудных месторождений.— В кн.: Магматические рудные месторождения. М.: Недра, 1974.
18. *Уэйджер Л., Браун Г.* Расслоенные изверженные породы. М.: Мир, 1970.
19. *Clark T., Naldrett A. J.* The distribution of Fe and Ni between synthetic olivine and sulfide of 900° C.— *Econ. Geol.*, 1972, **67**, N 7.
20. *Green D. H.* The origin of basaltic and nephelinitic magmas.— *Trans. Leicester Lit. Phil. Soc.*, 1970, **64**, p. 26—54.
21. *Green D. H.* Compositions of basaltic magmas as indicators of conditions of origin: application of oceanic volcanism.— *Philos. Trans. Roy. Soc. London A*, 1971, **268**, p. 707—725.
22. *Irvine T. N., Kushiro I.* Partitioning of Ni and Mg between olivine and silicate liquids.— *Annu. Rept Dir. Geophys. Lab. Carnegie Inst.*, 1975—1976. Washington, D. C., 1976.
23. *Ito K., Kennedy C. C.* The composition of liquids formed by partial melting of eclogites at high temperatures and pressure.— *J. Geol.*, 1974, **82**, N 3.
24. *Lambert J. B., Wyllie P. J.* Low velocity zone of the earth's mantle, incipient melting caused by water.— *Science*, 1970, **169**, N 3.
25. *MacGregor L. D.* The effect of pressure on the minimum melting composition in the system MgO—SiO₂—TiO₂.— *Trans. Amer. Geophys. Union*, 1966, **47**, N 1.
26. *MacLean W. H., Shimazaki H.* The partitioning of Co, Ni, Cu and Zn between sulfide and silicate liquidus.— *Econ. Geol.*, 1976, **71**, N 6.
27. *Mysen B. O.* Nickel partitioning between upper mantle crystals and partial melts as a function of pressure, temperature and nickel concentration.— *Annu. Rept Dir. Geophys. Lab. Carnegie Inst.* 1975—1976. Washington, D. C., 1976.
28. *Mysen B. O., Boettcher A. L.* Melting of hydrous mantle: I. Phase relations of natural peridotite at high pressures and temperatures with controlled activities of water, carbon dioxide and hydrogen. II. Geochemistry of crystals and liquids formed by anatexis of mantle peridotite at high pressures and high temperatures as a function of controlled activities water, hydrogen and carbon dioxide.— *J. Petrol.*, 1976, **16**, N 3.
29. *Mysen B. O., Kushiro J.* Partitioning of iron, nickel and magnesium between metal, oxide and silicates in Allende meteorite as a function of f_{O_2} .— *Annu. Rept Dir. Geophys. Lab. Carnegie Inst.*, 1975—1976. Washington, D. C., 1976.
30. *Mysen B. O., Kushiro J.* Compositional variation of coexisting phases with degree of melting of peridotite under upper mantle conditions.— *Annu. Rept Dir. Geophys. Lab. Carnegie Inst.*, 1975—1976. Washington, D. C., 1976.
31. *Mysen B. O., Egger D. H., Seitz M. G., Holloway J. R.* Carbon dioxide in silicate melts and crystals. Pt I. Solubility measurement.— *Amer. J. Sci.*, 1976, **276**, N 4.
32. *Naldrett A. J.* Melting relations over a portion of the Fe—S—O system and their bearing on the temperature of crystallization of natural sulfide-oxide liquids.— *Annu. Rept Dir. Geophys. Lab. Carnegie Inst.*, 1967—1968. Washington, D. C., 1968.
33. *Naldrett A. J., Cabri L. J.* Ultramafic and related mafic rocks: their classification and genesis with special reference to the concentration of nickel sulfides and platinum-group elements.— *Econ. Geol.*, 1976, **71**, N 6.
34. *Rajamani V.* Distribution of iron, cobalt and nickel between synthetic sulfide and orthopyroxene at 900° C.— *Econ. Geol.*, 1976, **71**, N 6.

СОДЕРЖАНИЕ

ОБМЕННЫЕ ОПЕРАТОРЫ, КИСЛОТЫ И ОСНОВАНИЯ	3
Берт Д. М.	
НЕКОТОРЫЕ НОВЫЕ ДАННЫЕ О СТРОЕНИИ ЖИДКОЙ И НАДКРИТИЧЕСКОЙ ФАЗ ВОДЫ	15
Горбатый Ю. Е.	
ПРИНЦИП КИСЛОТНО-ОСНОВНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ НА ПРИМЕРАХ ПРОСТЫХ ОБМЕННЫХ РЕАКЦИИ	24
Зотов А. В.	
$P-T-X_{CO_2}$ РАВНОВЕСНЫЕ ОТНОШЕНИЯ В СИСТЕМЕ $CaO-Al_2O_3-SiO_2-CO_2-H_2O$	32
Керрик Д. М., Гент Е. Д.	
ЭВОЛЮЦИЯ ФЛЮИДНЫХ СИСТЕМ В ЭНДОГЕННЫХ ПРОЦЕССАХ	53
Летников Ф. А.	
СОСТОЯНИЕ И СВОЙСТВА ФЛЮИДОВ В УСЛОВИЯХ ГЛУБИННОГО ПЕТРОГЕНЕЗИСА	66
Мельник Ю. П.	
КОНТРОЛЬ СОСТАВА МАГМАТИЧЕСКОГО И МЕТАМОРФИ- ЧЕСКОГО ФЛЮИДА В ГЛУБИНАХ ЗЕМЛИ	75
Перчук Л. Л., Лаврентьева И. В.	
АКТИВНОСТЬ И КОНЦЕНТРАЦИЯ ДВУОКСИ УГЛЕРОДА В МЕТАМОРФИЧЕСКОМ ФЛЮИДЕ	87
Шмулович К. И.	
МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ДИФФУЗИОННОГО МЕТАСОМА- ТОЗА С ВЗАИМОДЕЙСТВИЕМ ЗОН	97
Демин Ю. И., Дмитриев В. И., Жариков В. А.	
О ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНОЙ ПОДВИЖНОСТИ КОМПОНЕНТОВ ПРИ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОМ ДИФФУЗИОННОМ МЕТАСОМА- ТОЗЕ	118
Зарайский Г. П.	

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ЛОКАЛЬНЫХ РАВНОВЕСИЙ В МЕТАСОМАТИЧЕСКИХ КОЛОНКАХ КИСЛОТНОГО ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ . . .	145
Иванов И. П., Борисов М. В., Редькин А. Ф.	
ФАЗОВЫЕ ОТНОШЕНИЯ В СИСТЕМЕ РТУТЬ — СЕЛЕН . . .	177
Боктор Н. Э., Куллеруд Г.	
ЗОНАЛЬНОСТЬ РУДООТЛОЖЕНИЯ НА ОЗЕРНОМ КОЛЧЕДАННОМ МЕСТОРОЖДЕНИИ (ЮЖНЫЙ УРАЛ) И НЕКОТОРЫЕ УСЛОВИЯ ПРОИСХОЖДЕНИЯ ЕГО ПИРРОТИНОВЫХ РУД . . .	184
Исмагилов М. И., Логинов В. П., Васильева Г. Л.	
МАГНЕЗИАЛЬНЫЕ СҚАРНЫ ПОСЛЕМАГМАТИЧЕСКОГО ЭТАПА	200
Перцев Н. Н.	
ЖЕЛЕЗО-МАГНЕЗИАЛЬНО-КАЛИЕВЫЙ МЕТАСОМАТИЗМ В НЕКОТОРЫХ РУДНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЯХ	213
Русинов В. Л., Зиньков А. В., Бороденков А. Г.	
О НЕКОТОРЫХ ОСОБЕННОСТЯХ ЖИЛЬНЫХ (ТРЕЩИННЫХ) И МЕЖПЛАСТОВЫХ СҚАРНОВ	234
Шабьнин Л. И.	
УСЛОВИЯ СИНТЕЗА ФАЗ И МИНЕРАЛЬНЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМЕ Pd—Sn—HCl ПРИ 300—400°С и $P_{H_2O} = 1$ кбар	244
Евстигнеева Т. Л., Некрасов И. Я., Белоусов Г. Е.	
К ВОПРОСУ О ГЕНЕЗИСЕ БАЗИТОВЫХ РУДНО-СИЛИКАТНЫХ МАГМ	258
Некрасов И. Я., Горбачев Н. С.	

Обменные операторы, кислоты и основания. Берт Д. М.— В кн.: Проблемы физико-химической петрологии. Т. II. М.: Наука, 1979 г.

Обменные операторы представляют собой нейтральные химические компоненты, содержащие отрицательные количества определенных элементов. Дж. В. Томпсон впервые предложил их использовать для графического изображения тройных систем. Они отображают обмен между катионами и анионами, как, например, $\text{HNa}-1$, $\text{MgCa}-1$, $\text{Cl}_2\text{O}-1$ и $\text{SO}-1$. Они могут соответствовать реальным веществам, и, таким образом, SiO_2 может действовать как $(\text{SiO}_4)\text{O}-2$ и $(\text{SiO}_3)_2(\text{SiO}_4)-1$ в реакциях силификации MgO . Основное достоинство этих операторов заключается в том, что они являются либо кислотными, либо основными (все указанные операторы являются кислотными, по определению Дж. Льюиса). Каждому кислотному оператору, например $\text{HNa}-1$ или $\text{Cl}_2\text{O}-1$, соответствует эквивалентное основание $\text{NaH}-1$ или $\text{OCl}-2$, которое алгебраически нейтрализует кислотный оператор. Поскольку кислоты проявляют тенденцию реагировать с основаниями, обменные операторы можно использовать для качественного предсказания минеральных ассоциаций и их устойчивости. Библ. 24 назв. Илл. 5.

УДК 539.196.3 : 541.571.9 : 550.461

Некоторые новые данные о строении жидкой и надкритической фаз воды. Горбатый Ю. Е.— В кн.: Проблемы физико-химической петрологии. Т. II. М.: Наука, 1979 г.

Рассмотрено влияние температуры и давления на водородные связи в жидкой и надкритической фазах воды. Показано, что водородные связи в воде сохраняются даже при плотности $0,21 \text{ г/см}^3$ и температуре 550°C , и высказывается предположение, что при большей плотности надкритической фазы существуют водородные связи возможно до еще более высоких температур. Двумя независимыми методами показано, что элементы льдоподобной структуры в жидкой воде сохраняются до температуры около $200-250^\circ \text{C}$ при умеренных давлениях и до 360°C при давлении 6 кбар. Область существования молекул, участвующих в льдоподобных конфигурациях, на $P-T$ диаграмме состояния воды ограничивается прямой линией. Библ. 21 назв. Илл. 5.

УДК 550.89

Принцип кислотно-основного взаимодействия на примерах простых обменных реакций. Зотов А. В.— В кн.: Проблемы физико-химической петрологии. Т. II. М.: Наука, 1979 г.

На примере обменных реакций рассмотрен механизм и условия проявления принципа кислотно-основного взаимодействия Д. С. Коржинского. Показано, что заметный эффект кислотно-основного взаимодействия проявляется не при любом изменении кислотности, а только в тех диапазонах, когда один из сравниваемых компонентов меняет свою форму нахождения в растворе. Экспериментально изучены три обменные реакции ($2\text{Na} \rightleftharpoons \text{Ca}$, $2\text{K} \rightleftharpoons \text{Ca}$ и $\text{K} \rightleftharpoons \text{Li}$) между клиноптилолитом и хлоридным раствором в зависимости от кислотности. Библ. 15 назв. Илл. 6.

УДК 552.16

$P-T-X_{\text{CO}_2}$ равновесные отношения в системе $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{CO}_2-\text{H}_2\text{O}$ Керрик Д. М., Гент Е. Д.— В кн.: Проблемы физико-химической петрологии. Т. II. М.: Наука, 1979 г.

На основе экспериментально изученных равновесий и термодинамических расчетов в системе $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$ рассмотрена $P-T-X_{\text{CO}_2}$ топология для широкого диапазона температур $>400^\circ \text{C}$ и давлений от 2 до 8 кбар. Показано влияние состава флюида в отношении содержания CO_2 на поля устойчивости Са-содержащих фаз: гроссуляра, анортита, цоизита, геленита, пренита и маргарита. Сделан вывод, что ассоциации с гроссуляром, цоизитом и пренитом являются показателями существенно водного флюидного режима с незначительным содержанием флюида ($X_{\text{CO}_2} \ll 0,1$). Устойчивость маргарита, широко распространенного в кальцийсодержащих пелитах, ограничена несколько более высоким содержанием CO_2 ($X_{\text{CO}_2} < 0,48$ при $P_{\text{фл}}=2$ кбар и $X_{\text{CO}_2} < 0,38$ при $P_{\text{фл}}=8$ кбар). Рассмотренные равновесия играют важную роль при определении физико-химических условий изохимического метаморфизма алюмокальциевых пород, а также при изучении таких метасоматических образований, как скарны и родиниты. Табл. 2. Библ. 44 назв. Илл. 13.

Эволюция флюидных систем в эндогенных процессах. Летников Ф. А.— В кн.: Проблемы физико-химической петрологии. Т. II. М.: Наука, 1979 г.

На основе большого числа газовых хроматографических анализов горных пород коры и мантии рассмотрены особенности эволюции флюидных систем, под воздействием которых формируются породы в верхней мантии, при метаморфических процессах и образуются гранитоиды разных уровней глубинности. Показано, что по мере подъема в верхние горизонты земной коры флюиды претерпевают глубокое окисление. Путем физико-химических расчетов на ЭВМ дан анализ развития рассмотренных флюидных систем при высоких T и P . Табл. 4. Библ. 10 назв. Илл. 3.

УДК 552.16 : 533.21

Состояние и свойства флюидов в условиях глубинного петрогенезиса. Мельник Ю. П.— В кн.: Проблемы физико-химической петрологии. Т. II. М.: Наука, 1979 г.

Рассмотрены экспериментальные и теоретические данные о свойствах сильно сжатых газов при сверхкритических температурах. В условиях глубинного петрогенезиса при давлениях до 10–20 кбар и температурах до 1500° К газы находятся в состоянии флюида, который по свойствам (плотность, сжимаемость, структура, вязкость) значительно ближе к жидкостям, чем к газам при умеренных давлениях. При сверхвысоких давлениях (порядка 100 кбар) практически все распространенные газы, кроме H_2 и He , при температурах ниже 600–800° К переходят в твердое состояние. Предполагается, что при давлениях свыше 500–1000 кбар у нижней границы мантии плотность флюида может в несколько раз превышать плотность твердых газов при атмосферном давлении, достигая 4–7 г/см³, что сопоставимо с плотностью горных пород.

В условиях земной коры существуют значительные вариации коэффициентов фугитивности и других термодинамических величин газов, что должно отражаться на устойчивости их соединений с металлами. При сверхвысоких и высоких давлениях должна возрастать устойчивость карбидов, нитридов, карбонатов в сравнении с гидридами, гидроксилатами и гидроксилсодержащими силикатами. Табл. 3. Библ. 17 назв. Илл. 6.

УДК 541.12.017 : 541.121/123

Контроль состава магматического и метаморфического флюида в глубинах Земли. Перчук Л. Л., Лаврентьева И. В.— В кн.: Проблемы физико-химической петрологии. Т. II. М.: Наука, 1979 г.

Работа посвящена анализу магматического и метаморфического флюида при изменении температуры и давления и выявлению преобладающего в природе типа системы (открытый или закрытый). На основе анализа составов глубинного флюида, рассчитанных по двум моделям, для большинства метаморфических систем сделан вывод о вполне подвижном поведении кислорода (исключение представляют толщи железистых кварцитов, где f_{O_2} контролируется огромной массой первично-осадочного железа); для магматических систем намечена четкая связь $lg f_{O_2}$ с общим давлением и температурой. Табл. 8. Библ. 24 назв. Илл. 7.

УДК 552.16

Активность и концентрация двуокиси углерода в метаморфическом флюиде. Шмидт К. И.— В кн.: Проблемы физико-химической петрологии. Т. II. М.: Наука, 1979 г.

Экспериментальные исследования $P-V-T$ свойств CO_2 и смесей CO_2+H_2O , а также определение параметров равновесия реакций карбонатизации под давлением чистой CO_2 и в смесях H_2O+CO_2 и H_2O+CO_2+MeCl показывают, что в реальных системах, моделирующих метаморфический флюид, активность CO_2 значительно больше ее мольной концентрации. Количественные оценки концентраций CO_2 в парагенезисах гранулитовой фации дают величины порядка первых мольных процентов. Соответствие концентраций углекислоты в гранулитовой и цеолитовой фациях позволяет предполагать, что любые парагенезисы регионального метаморфизма образуются в условиях $X_{CO_2} \approx 5 \pm 5$ мол.%. Библ. 28 назв. Илл. 4.

Математическая модель диффузионного метасоматоза с взаимодействием зон. Демин Ю. И., Дмитриев В. И., Жариков В. А.— В кн.: Проблемы физико-химической петрологии. Т. II. Наука, 1979 г.

Разработан общий подход к количественному решению уравнений диффузионной метасоматической зональности. Построена численная модель простого (с минералами постоянного состава) диффузионного метасоматоза, позволяющая по ограниченному числу параметров полностью охарактеризовать зональность (распределение концентраций, скорости движения границ и др.). Обнаружено явление взаимодействия и взаимного влияния зон в простых диффузионных колонках. В качестве примера рассчитаны параметры колонки кислотного выщелачивания, которые оказались в хорошем соответствии с экспериментальными данными. Развиваемый метод количественного математического моделирования открывает новый путь численного экспериментального метасоматических явлений. Табл. 1. Библ. 6 назв. Илл. 2.

УДК 553.22 : 553.216.5 : 550.89

О дифференциальной подвижности компонентов при экспериментальном диффузионном метасоматозе. Зарайский Г. П.— В кн.: Проблемы физико-химической петрологии. Т. II. М.: Наука, 1979 г.

На примере шести экспериментальных диффузионных колонок, строение и состав которых детально исследованы на микрозонде, рассмотрена зависимость термодинамической подвижности и миграционной активности главных породообразующих компонентов от физико-химических условий экспериментов. Изученные колонки охватывают основные генетические типы метасоматических процессов: кислотное выщелачивание, щелочной метасоматоз и биметасоматическое скариообразование. Установлены два различных ряда по подвижности компонентов в исследованных условиях: 1) K, Na, Ca, Mg, Fe, Si, Al, Ti; 2) Na, Ca, Si, K, Al, Mg, Fe, Ti. Ряд 1 отражает усредненный режим подвижности при воздействии кислот, слабокислых и нейтральных растворов. Он, по-видимому, наиболее обычен для большинства геохимических процессов. Ряд 2 характеризует подвижность компонентов в условиях щелочного натриевого метасоматоза, отличается более высокой подвижностью Si и Al по отношению к Mg и Fe. Проанализированы причины дифференциальной подвижности компонентов. Предложен метод расчета относительной миграционной активности компонентов и показана возможность использования определенных таким способом рядов миграционной активности в качестве полезного дополнительного критерия для установления режима подвижности компонентов. Библ. 16 назв. Илл. 11.

УДК 541.123.6.

Термодинамическое и экспериментальное моделирование локальных равновесий в метасоматических колонках кислотного выщелачивания. Иванов И. П., Борисов М. В., Редькин А. Ф.— В кн.: Проблемы физико-химической петрологии. Т. II. М.: Наука, 1979 г.

На основании парагенезисов в колонках березитов и кварц-серицитовых метасоматитов, развитых в породах гранитоидного состава, выявлены граничные реакции на фронтах замещения между зонами при заданном ряде дифференциальной подвижности компонентов. С помощью ЭВМ рассчитаны локальные равновесия граничных реакций $1,5 \text{ Kfs} + \text{HCl} = 3 \text{ Kfs} + 0,5 \text{ Ser} + \text{KCl}$ и $\text{Ab} + 0,5 \text{ Kfs} + \text{HCl} = 3 \text{ Kfs} + 0,5 \text{ Ser} + \text{NaCl}$ в интервале температур 25—300°С при $P=0,3-1,0$ кбар. Представлены составы равновесных водно-солевых растворов с учетом явлений диссоциации, гидролиза и комплексообразования в них. Расчетные данные проверены экспериментально. Осуществлено на ЭВМ термодинамическое моделирование локальных равновесий между минеральными ассоциациями зон и воздействующим раствором в колонке кварц-серицитовых метасоматитов при $T=300^\circ\text{C}$ и $P=0,3-1,0$ кбар. Табл. 14. Библ. 34 назв. Илл. 8.

УДК 552.326.6

Фазовые отношения в системе ртуть — селен. Боктор Н. З., Куллеруд Г.— В кн.: Проблемы физико-химической петрологии. Т. II. М.: Наука, 1979 г.

Фазовые отношения в системе ртуть — селен изучали для области концентраций 0—65 ат. % Hg от температур ликвидуса до 250°С. Эксперименты проводили в кварцевых трубках, в присутствии паровой фазы. Установлено, что стехиометрический селенид ртути плавится при $795 \pm 2^\circ\text{C}$, $\text{Hg}_{0,81}\text{Se}_{0,49}$ — при $797 \pm 2^\circ\text{C}$, а $\text{Hg}_{0,48}\text{Se}_{0,51}$ — при $793 \pm 2^\circ\text{C}$. В части системы $\text{HgSe} - \text{Se}$ монотектика существует при $683 \pm 3^\circ\text{C}$ и 71,5 ат. % Se, поле несмесимости при этой температуре находится в пределах 71,5—85,5 ат. % Se. Присутствие HgSe снижает температуру плавления Se примерно на 8°С. Эвтектика между HgSe и Se — при 208°С и содержании более 99,95 ат. % Se.

В области Hg—HgSe монотектика отмечена при $708 \pm 3^\circ \text{C}$ и примерно 25 ат. % Se. Ширину поля несмесимости выше этой температуры установить не удалось.

Растворимость Hg в HgSe достигает максимума при $708 \pm 3^\circ \text{C}$. Установлено, что при 650°C она превышает стехиометрический состав на $1,25 \pm 0,25$ ат. %. Растворимость Se в HgSe максимальна при $683 \pm 3^\circ \text{C}$. При 650°C она превышает стехиометрический состав на $0,75 \pm 0,25$ ат. % Se.

Анализ порошковых рентгенограмм показывает, что все образцы селенида ртути обнаруживают метациннабаритовый тип решетки. Параметр элементарной ячейки стехиометрического HgSe составляет $a_0 = 6,080 \pm 0,001 \text{ \AA}$. Параметр элементарной ячейки селенида ртути, синтезированного в равновесии с жидким Se, составляет $a_0 = 6,082 \pm 0,001 \text{ \AA}$; селенид ртути, синтезированный в равновесии с Hg, характеризуется $a_0 = 6,078 \pm 0,001 \text{ \AA}$. Табл. 4. Библ. 16 назв. Илл. 2.

УДК 553.439+553.21.22

Зональность рудоотложения на Озерном колчеданном месторождении (Южный Урал) и некоторые условия происхождения его пирротиновых руд. Исмагилов М. И., Логинов В. П., Васильева Г. Л.—В кн.: Проблемы физико-химической петрологии. Т. II. М.: Наука, 1979 г.

В результате структурно-текстурного и минералогического изучения руд месторождения с рассмотрением изотопов серы их пиррита и пирротина установлены: 1) эндогенная зональность колчеданной залежи с локализацией существенно пирротиновых руд с халькопиритом внизу и существенно пиритовых и сфалерит-пиритовых — в верхней ее части; 2) первично-гипогенное, а не метаморфогенное происхождение пирротина при температурах отложения его несколько выше 430°C ; 3) другие условия рудоотложения, характеризовавшиеся умеренной щелочностью среды (pH 7,5—9), суммарной концентрацией в ней серы более 0,1 моль/кг H_2O и летучестью серы около 10^{-6} атм; 4) понижение температуры и ее вертикальный градиент как вероятные причины соответственно замещения и зональной смены пирротиновых руд вышележащими пиритовыми. Табл. 2. Библ. 28 назв. Илл. 3.

УДК 552.1

Магнезиальные скарны послемагматического этапа. Перцев Н. Н.—В кн.: Проблемы физико-химической петрологии. Т. II. М.: Наука, 1979 г.

Послемагматические магнезиальные скарны довольно широко развиты в абиссальных месторождениях (безволастонитовая фаза, по Д. С. Коржинскому), где они наряду со скарнами магматического этапа образуют месторождения минерального сырья. Распространено мнение, что в месторождениях меньших глубин, где устойчивы известковые скарны, послемагматические магнезиальные скарны не возникают. На основе анализа строения и состава скарновых колонок некоторых месторождений средних и малых глубин, экспериментальных данных и расчета минеральных равновесий сделан вывод о возможном развитии особых магнезиальных скарнов, в которых внешне зоны сложены магнезиально-скарновыми минералами, а тильовые зоны — известково-скарновыми ассоциациями. Библ. 19 назв. Илл. 3.

УДК 22+551.21

Железо-магнезиально-калиевый метасоматизм в некоторых рудных месторождениях. Русинов В. Л., Зиньков А. В., Бороденков А. Г.—В кн.: Проблемы физико-химической петрологии. Т. II. М.: Наука, 1979 г.

На оловорудных месторождениях Приамурья и Приморья известны биотитизированные породы, для которых предполагается метасоматическое происхождение. Аналогичные образования описаны на некоторых других рудных месторождениях. В районах проявления кварцевых жил также обнаружены признаки железо-магнезиально-калиевого метасоматизма вмещающих пород. Рассмотрены химические составы этих пород, составы и оптические свойства биотитов, парагенезисы минералов в биотитизированных породах, построены диаграммы химических потенциалов FeO, MgO, K_2O . По данным K-Ag определения возраста и геологическим соотношениям показана близость во времени процессов биотитизации и пропилитизации вулканогенной толщи. Табл. 4. Библ. 19 назв. Илл. 8.

О некоторых особенностях жильных (трещинных) и межпластовых скарнов. Шабагина Л. И.— В кн.: Проблемы физико-химической петрологии. Т. II. М.: Наука, 1979 г.

В гипабиссальной фации имеются скарновые тела секущей формы (жилы, столбы, штокверки, зоны брекчирования в мраморах) различного генезиса — инфильтрационные и диффузионные. Первые представлены скарнами магматического этапа магнезиальной формации, а среди вторых имеются как магнезиальные скарны магматического этапа, так и послемагматические скарны известковой формации. Наметившиеся различия этих двух групп секущих скарновых тел обусловлены как геологическими, так и физико-химическими факторами. В статье даны характеристики минерального состава, строения и пространственного размещения отдельных разновидностей скарнов в секущих телах, а также рассмотрены условия их образования на конкретных примерах месторождений Средней Азии. Библ. 12 назв. Илл. 4.

УДК 550.41

Условия синтеза фаз и минеральные равновесия в системе Pd — Sn — HCl при 300—400°С и $P_{H_2O} = 1$ кбар. Евстигнеева Т. Л., Некрасов И. Я., Белоусов Г. Е.— В кн.: Проблемы физико-химической петрологии. Т. II. М.: Наука, 1979 г.

Приведены условия гидротермального синтеза пяти интерметаллических соединений Sn и Pd при 300—400°С (Pd_3Sn , Pd_2Sn , Pd_3Sn_2 , $PdSn$ и $PdSn_2$). Показано, что они лучше всего кристаллизуются из хлоридов ($PdCl_2$ и $SnCl$). Оценены концентрации Pd и Sn в растворах, равновесных с этими соединениями, при 300—400°С и экспериментально изучены моновариантные равновесия $Pd_3Sn + O_2 = Pd_{тв. p-p} + SnO_2$ (1) и $Pd_2Sn + O_2 = Pd_2Sn + SnO_2$ (2). Определены координаты линий этих моновариантных равновесий на $t - f_{O_2}$ диаграмме и вычислены уравнения температурной зависимости f_{O_2} : $lg f_{O_2} = -148,8 + 0,13 T, ^\circ K$ (1); $lg f_{O_2} = -189,00 + 0,185 T, ^\circ K$ (2). Рассчитаны величины ΔG_T^0 реакций (1), (2) при 300 и 400°С: —186,62; —178,64; —216,64 и 198,60 ккал соответственно. Экспериментальные данные использованы для интерпретации физико-химических условий образования интерметаллидов Pd и Sn (прежде всего атокита и паоловита) в природе. Сделан вывод об их образовании из хлоридных растворов в сильно восстановительной среде. Табл. 6. Библ. 7 назв. Илл. 7.

УДК 552.326.6

К вопросу о генезисе базитовых рудно-силикатных магм. Некрасов И. Я., Горбачев Н. С.— В кн.: Проблемы физико-химической петрологии. Т. II. М.: Наука, 1979 г.

Дана систематика гипербазитовых и базитовых рудно-силикатных магм. Выделены гипербазитовые магмы с Cr и платиноидами, щелочно-базитовые с Tr, Ta, Nb, Zr, нормально-базитовые с Fe, Ti и V, основные базитовые с Cu, Ni, Co и платиноидами. Рассмотрены физико-химические условия образования рудоносных магм. Экспериментально изучено распределение Ni, Co, Cr, Fe, Mn между расплавом, минералами рестиита и различными флюидами (CO_2 , HCl, NH_4Cl , H_2S). Показано, что экстракция металлов (Ni, Co, Cu, Cr, Ti) хлоридным и водно-углекислым флюидами из расплава невелика ($1 \cdot 10^{-2}$ — $1 \cdot 10^{-4}\%$), а породообразующих компонентов (Mg, K, Na, Fe) — значительна (до 15%). На диаграмме силикат — сульфид — летучий оценены $T - P$ условия генерации рудно-силикатных магм и показан путь их выплавления. Табл. 3. Библ. 34 назв. Илл. 3.

ПРОБЛЕМЫ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЙ ПЕТРОЛОГИИ

Том II

Утверждено к печати
Институтом экспериментальной минералогии

Редактор
Федоровский В. С.

Редактор издательства
Николаева Т. А.

Художественный редактор
С. А. Литвак

Технический редактор
И. Н. Жмуркина

Корректоры
М. С. Бочарова, А. А. Смогилева

ИБ № 16097

Сдано в набор 04.05.79.

Подписано к печати 15.08.79.

Т-1741. Формат 60×90/16.

Бумага типографская № 1

Гарнитура обыкновенная.

Печать высокая.

Усл. печ. л. 17,5. Уч.-изд. л. 18,9.

Тираж 1150 экз. Тип. зак. 4573.

Цена 3 р. 10 к.

Издательство «Наука»

117864 ГСП-7, Москва, В-485, Профсоюзная ул., 90

2-я типография издательства «Наука»
121099, Москва, Г-99, Шубинский пер., 10

2962