

---

Метаморфогенное  
рудобразование  
в докембри

---

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ  
ОСНОВЫ ТЕОРИИ  
МЕТАМОРФОГЕННОГО  
РУДООБРАЗОВАНИЯ

---

АКАДЕМИЯ НАУК УКРАИНСКОЙ ССР  
ИНСТИТУТ ГЕОХИМИИ И ФИЗИКИ МИНЕРАЛОВ  
ОТДЕЛЕНИЕ МЕТАЛЛОГЕНИИ

МЕТАМОРФОЗЫ И МЕТАМАФИИ  
КОЛЛЕКЦИОННО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЕ  
ДАННЫЕ ЗАПАДНОГО

# Метаморфогенное рудообразование в докембрии

ПОД РЕДАКЦИЕЙ АКАД. АН УССР  
*Я. Н. БЕЛЕВЦЕВА*

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ  
— ОСНОВЫ ТЕОРИИ  
МЕТАМОРФОГЕННОГО  
РУДООБРАЗОВАНИЯ

4744

НАУКОВА ДУМКА 1985



УДК 553.061.17 : 551.72

**Метаморфогенное рудообразование в докембрии. Физико-химические основы теории метаморфогенного рудообразования / Белевцев Я. Н., Коваль В. Б., Лялько В. И. и др. — Киев : Наук. думка, 1985. — 204.**

На основании изучения рудных месторождений докембрия традиционными геолого-геохимическими методами и методом моделирования природных процессов в лабораторных условиях описаны физико-химические условия формирования метаморфогенных месторождений. Показано, что химизм и концентрация рудоносных растворов зависят от степени метаморфизма пород и определяют условия мобилизации, переноса и отложения металлов.

Для геологов и геохимиков, занимающихся эндогенным рудообразованием в докембрийских щитах.

Рис. 47. Табл. 45. Библиогр.: 191—201 с. (358 назв.).

**А в т о р ы:**

Я. Н. БЕЛЕВЦЕВ, В. Б. КОВАЛЬ, В. И. ЛЯЛКО, А. М. БЛОХ,  
Ф. И. ЖУКОВ, В. И. НИКОЛАЕНКО, В. И. КАЗАНСКИЙ

**Редактор тома**

В. Б. КОВАЛЬ

**Рецензенты**

В. Н. ЗЫРЯНОВ, Г. Т. ОСТАПЕНКО

Редакция литературы о Земле

М  $\frac{1904050000-259}{M221(04)-85}$  265-85

© Издательство «Наукова думка», 1985

## ИСХОДНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ ИССЛЕДОВАНИЙ

Геологические наблюдения и экспериментальные исследования свидетельствуют о том, что многие эндогенные месторождения тесно связаны с процессами метаморфизма и ультраметаморфизма. При этом формирование месторождений во времени может быть как сопряжено с этими процессами, так и оторвано от них.

Метаморфизм горных пород является реакцией этих пород на изменение температуры и давления. Перераспределение химических элементов происходит через метаморфический раствор, главными компонентами которого являются вода,  $\text{CO}_2$ , хлориды, сульфаты, фосфаты и фториды щелочных и щелочноземельных элементов.

По данным газовой-жидких включений, в минералах фиксируется увеличение количества  $\text{CO}_2$  по мере увеличения степени метаморфизма. При ультраметаморфизме возрастает роль щелочей, они становятся главными подвижными компонентами, определяющими ход процесса.

Химическая активность растворов и скорость химических реакций, обуславливающих растворение и перекристаллизацию минералов, возрастают с повышением температуры, поэтому температура является одним из главнейших факторов метаморфизма, а следовательно и рудообразования.

Различное влияние на ход метаморфизма оказывает гидростатическое и одностороннее давление. Повышение гидростатического давления удерживает растворенные вещества в растворе, повышает температуру кристаллизации минералов, а увеличение одностороннего давления понижает температуру кристаллизации, вызывает деформацию пород, чем увеличивает их проницаемость; последнее в свою очередь активизирует химическое влияние растворов на породы. Гидроста-

тическое давление проявляется в газовой, жидкой и твердой среде, одностороннее — только в твердой и пластической.

В современной геологической литературе выделяют два главных типа метаморфизма — динамотермальный и ультраметаморфизм. Все другие (например, катакластический, пирометаморфизм) являются либо частным проявлением главных типов, либо имеют локальный характер и существенной роли в метаморфогенном рудообразовании не играют. Динамотермальный (региональный) метаморфизм и ультраметаморфизм широко распространены в докембрийских образованиях щитов и платформ, где они имели исключительное значение для породо- и рудообразования. Эти два типа метаморфизма присущи не только подвижным зонам земной коры докембрийского возраста, но и глубинным частям послекембрийских подвижных зон.

Динамотермальный (региональный) метаморфизм и связанное с ним оруденение в пределах подвижных поясов земной коры развиваются вследствие совместного действия гидростатической нагрузки, одностороннего давления, температуры и химически активных растворов. В результате возникают породы различных фаций метаморфизма в виде зон, последовательно сменяющих друг друга. В. В. Белоусов показал, что по данным ГСЗ, в подвижных областях зоны метаморфических фаций имеют границы, близкие к горизонтальным. В. С. Соболев и др. [257] разработали основы физико-химии фаций метаморфизма; фация зеленых сланцев ( $B_4$ ) характеризуется температурой 300—550 °С и давлением от 200 до 1000 МПа, эпидот-амфиболитовая ( $B_3$ ) — температурой 500—650 и давлением от 400 до 1000, амфиболитовая ( $B_2$ ) — температурой 650—800 и давлением от

400 до 1300, гранулитовая (В<sub>1</sub>) — температурой от 750 до 1000 °С и давлением до 1000—1500 МПа. Выделяют еще цеолитовую, или пумпеллиитовую, фацию и региональный эпигенез с температурами от 100 до 300—350 °С и давлением, не превышающим 300—500 МПа.

Эта схема регионального метаморфизма подвижных зон в конкретных геологических условиях усложняется из-за неравномерной теплопроводности пород в различных полях тектонических напряжений, которая способствовала формированию микрозон или субфаций метаморфизма и участков, где породы преобразовывались при более высоких температурах и давлении. Так, в зоне зеленых сланцев возникли участки интенсивной складчатости с образованием амфибол-гранатовых или слюдисто-ставролитовых пород, отвечающих амфиболитовой фации метаморфизма. В слабо проницаемых участках среди пород,

отвечающих амфиболитовой фации, сохранились образования фации зеленых сланцев. Очень большое значение имел первичный состав пород, который решающим образом влиял на формирование различных парагенезисов минералов при метаморфизме. Так, карбонатно-кальциевые осадочные породы перекристаллизовывались с образованием мраморов, карбонатно-магнезиально-глинистые породы при определенных условиях могут превратиться в параамфиболиты.

Метаморфизованные и большая часть метаморфических месторождений формировались в тех же физико-химических условиях, что и породы, среди которых они залегают. Поэтому парагенезисы рудных минералов метаморфизованных и значительной части метаморфических месторождений отвечают метаморфическим фациям пород, среди которых образовались эти месторождения.

Метаморфогенные месторождения, рудные парагенезисы в фациях регионального метаморфизма

Фация	Важнейшие минеральные ассоциации	Главнейшие парагенезисы рудных минералов	Примеры руд месторождений
Зеленосланцевая (В <sub>4</sub> )	Хлорит + кальцит + кварц; доломит + кварц; кварц + альбит + мусковит + хлорит + эпидот; мусковит + хлорит; актинолит + альбит + кварц	Хлорит + сидерит + магнетит; кварц + магнетит + гематит; железистый сфалерит + халькопирит; халькозин + борнит; браунит + гаусманит + родохрозит	Сидерит-магнетитовые, хлорит-магнетитовые и гематит-магнетитовые роговики и джеспилиты, такониты и итабириты; медные и медно-колчеданные руды (Зимбабве, СССР); марганцевые руды (Индия, Африка, Канада)
Эпидот-амфиболитовая (В <sub>3</sub> )	Роговая обманка + биотит + эпидот + плагиоклаз (№ 32—10) + кварц; силлиманит + мусковит + кварц + альмандин + биотит; мусковит + кварц; ставролит + кварц + силлиманит	Глаукофан + магнетит + гематит; куммингтонит + магнетит; спессартин + биксбиит + холландит	Куммингтонит-магнетитовые руды (СССР — северный район Кривого Рога; КНР); силикатные и карбонатные марганцевые руды Индии
Амфиболитовая (В <sub>2</sub> )	Биотит + силлиманит + калиевый полевой шпат + кварц; гранат + ставролит + силлиманит	Апатит + магнетит; роговая обманка + магнетит + альмандин; роговая обманка + ильменит + магнетит; браунит + биксбиит + вреденбургит + родонит; графит + кварц	Железные руды — магнетитовые с апатитом, силлиманитом, графитом, ильменитом (СССР — Северное Криворожье); марганцевые руды (Индия, СССР, Канада, Бразилия)
Гранулитовая (В <sub>1</sub> )	Гиперстен + диопсид + кварц; гиперстен + гранат + кордиерит + калиевый полевой шпат; гиперстен + кварц	Кварц + гиперстен + магнетит; ильменит + магнетит + рутил; халькопирит + пентландит	Гиперстен-магнетитовые кварциты и руды (СССР — Оленегорское, Мариупольское); титаномагнетитовые руды; медно-никелевые руды; рутил, наждак, циркон

Это положение соответствует общим геологическим правилам, согласно которым минеральные ассоциации в условиях повышенных давления и температуры изменяются быстро и достаточно полно, а в условиях низких температур они могут сохраняться очень долго, практически бесконечно, не меняя существенно своего состава (не считая процессов выветривания).

Согласно современным представлениям петрографов Н. Г. Судовикова, Дж. Ферхугена, Ф. Тернера, Н. А. Елисеева и др., ультраметаморфизм заключается в перекристаллизации или переплавлении осадочных и вулканогенных пород, на месте которых возникают породы гранитоидного состава (мигматиты, граниты). Последние отличаются по составу от исходных пород дефицитом железа, магния, кальция и многих рассеянных металлов, а также увеличением количества щелочей — калия и натрия. Эти факты свидетельствуют о периодическом открывании системы на определенном этапе развития.

Физико-химические условия рудообразования — важный критерий для определения закономерностей размещения эндогенных рудных месторождений. Особенно большое значение они имеют для месторождений, залегающих на значительных глубинах.

Глубину образования месторождения можно приблизительно определить по физико-химическим параметрам рудообразования и, в частности, по давлению и температуре, при которых возникали рудные парагенезисы. Температура, давление и состав рудообразующих растворов в настоящее время определяются по минеральным парагенезисам и включениям в минералах. По плотности  $\text{CO}_2$  можно судить о давлении, существовавшем при образовании рудных парагенезисов. С помощью гомогенизации газовой-жидких включений в минералах определяется температура рудообразования. Совре-

менными методами можно получить и сведения об агрегатном состоянии минералообразующей среды, ее плотности, вязкости, химическом составе, кислотности.

Все это дает возможность подойти к созданию физико-химической модели накопления металлов при метаморфогенном рудообразовании. Вместе с тем многоэтапность, растянутость во времени и пространстве геологических процессов маскируют и усложняют выяснение причинной связи отдельных этапов геологической истории и затрудняют определение понятий, составляющих содержание предмета исследований и формирующую модель. Миграция металлов при метаморфизме связана с образованием новых минеральных ассоциаций при повышении степени метаморфизма и наложении диафтореза на более высокотемпературные ассоциации. Эти изменения происходят на фоне перекристаллизации, уменьшения или укрупнения размеров зерен, очистки от элементов-примесей. Для полного описания физико-химической модели метаморфогенного рудообразования необходимо знать законы не только термодинамики, но обязательно и физики твердого тела, кристаллохимии и многих других наук.

Методологические трудности в подходе к изучению геологических процессов обусловлены структурной сложностью природных геологических объектов. Сопряженные между собой процессы из-за пространственной разобщенности могут быть оторваны во времени, а наложение разновозрастных процессов может создать впечатление их генетического родства и одновременности. В свою очередь процесс концентрации металлов в месторождение часто подготавливается всем ходом геологической истории блока земной коры, вмещающего месторождение, и состоит из разновозрастных, но взаимосвязанных этапов.

ОБЩИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ  
МЕТАМОРФОГЕННОГО РУДООБРАЗОВАНИЯ

Для докембрийских метаморфогенных месторождений предыстория начинается с формирования земной коры. Ее временная протяженность в восемь-девять раз превосходит временной интервал фанерозоя.

Обобщению литературного материала по геологическим и физико-химическим условиям формирования земной коры на ранних этапах развития посвящен ряд монографий [97, 212, 217], которые достаточно полно освещают эту проблему.

При рассмотрении физико-химических основ метаморфогенного рудообразования нас будут интересовать процессы, ведущие к концентрации металлов в месторождения, датируемые в основном поздним археем и ранним протерозоем. Именно с этим периодом связана интенсивная дифференциация химических элементов земной коры при метаморфической переработке пород.

Высокая степень метаморфизма пород в докембрии и широкое развитие процессов гранитизации привели к тому, что наиболее летучие компоненты, включающие в себя гранитформирующие элементы, поднялись к поверхности. Как показали региональные исследования геохимического фона в земной коре [53], эти древние термальные явления не только играли важную роль в формировании докембрийских гранитов, но и обусловили первоначальное накопление в верхних участках земной коры металлов, геохимически родственных щелочам. Описываемые процессы должны были вызвать конвекционные течения, ускорить дифференциацию вещества в мантии и коре, в результате чего металлы могли концентрироваться в отдельных металлогенических провинциях.

Если верно предположение, что земная кора на раннем этапе развития частично или полностью находилась

в расплавленном состоянии и большая часть летучих компонентов поднималась к поверхности [299], то металлы должны были концентрироваться в ее верхних слоях на самых ранних этапах докембрия, что обуславливает их распространение преимущественно в наиболее древних докембрийских породах.

Как показали изотопные определения возраста, для докембрия наиболее характерна локализация месторождений внутри протерозойских бассейнов, где концентрация металлов усиливалась осадочной дифференциацией.

По предположению ряда исследователей [22, 247], эта закономерность обусловлена накоплением металлов при процессах размыва и переотложения пород, а также древних кор выветривания, имевших повышенный геохимический фон.

Характер становления купольных и валоподобных архейских структур, когда гранитизируемые породы как бы всплывают в полях гнейсов и мигматитов [153, 154], приводит к развитию в их периферических частях тектонических зон глубокого заложения. Эти зоны служат плоскостями, вдоль которых при растяжении и сжатии земной коры происходит вертикальное и горизонтальное перемещение блоков пород.

В период растяжения, вероятно из-за большой плотности, погружение испытывают наименее гранитизированные блоки, а накапливающиеся в прогибах более молодые осадочные породы как бы облекают купола и валы древних гранитизированных пород. Создаются условия для накопления протерозойской продуктивной толщи.

Метаморфизм обогащенных металлами толщ обуславливает образование метаморфизованных месторождений, а также перемещение и формирование мета-

морфических месторождений, определяемых как месторождения метасоматического и гидротермального генезиса.

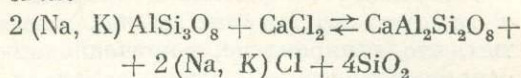
Метасоматические месторождения формируются в широком диапазоне температур и давлений, характеризуются морфологически различными формами рудных тел и разнообразием минералов. Поэтому они являются благоприятным объектом для выяснения закономерностей формирования эндогенных месторождений в докембрии. Их изучение поможет не только выяснить особенности формирования месторождений исследуемого типа, но и определить перспективы поисков в докембрийских породах более контрастных и богатых руд, наметить общие закономерности накопления металлов до промышленных концентраций. Самыми характерными представителями этой группы являются урановые месторождения.

На основании исследований установлена роль региональных тектонических структур и объемного катаклаза в локализации уранового оруденения [81—83, 128], описан состав рудных и сопутствующих им породообразующих минералов [142, 210], доказана многоэтапность формирования оруденения [81, 82]. Авторами, изучавшими распределение урана в породах, измененных в условиях различных фаций метаморфизма [230, 322], установлено, что в региональном масштабе процесс метаморфизма приводит к перераспределению урана.

Содержания урана и тория в субфации пироксеновых гранулитов, имеющих аналогичный валовой химический состав с кварцполевошпатовыми гнейсами амфиболитовой фации и роговообманковой субфации гранулитовой фации, резко занижены по отношению к последним. Это явление авторы связывают с понижением концентраций урана и тория при увеличении степени метаморфизма в связи с частичным расплавлением пород и выносом этих элементов при восходящей миграции гранитного вещества и паров.

В условиях гранулитовой фации параллельно с понижением концентрации урана повышается основность плагиоклазов, что связывается с процессами базификации пород, протекающими при определенных термодинамических условиях [153, 154, 175, 245].

Возможный механизм замещения по схеме



должен обусловить привнос в верхние горизонты значительных количеств натрия, калия и кремния, которые будут накапливаться в породах, метаморфизованных в условиях амфиболитовой фации, вызывая процессы гранитизации.

Таким образом, можно утверждать, что в общем сам глубинный поток растворов, обуславливающих гранитизацию, имеет метаморфогенную природу.

О причинах возникновения этого потока и его природе существуют различные точки зрения. Одни авторы [310] считают, что способность базальта при температурах 550—800 °С быть проницаемым для  $\text{H}_2$  и непроницаемым для  $\text{O}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$  (что было установлено экспериментально) может привести к реакции разложения  $\text{H}_2\text{O}$  при диффузионном удалении  $\text{H}_2$  и образованию зон с высокой фугитивностью кислорода в глубоких горизонтах земной коры. В результате этого процесса, по их мнению, очаги повышения температур и расплавления пород возникают на месте. Другие, например, А. А. Макарушев и Л. Л. Перчук [168], рассматривая происхождение трансмагматических и метаморфических флюидов, выдвигают модель образования этих флюидов за счет реакции между карбидами и гидратами металлов при временном уменьшении давления в мантии. По мере движения вверх восстановительные флюиды должны окисляться, выделяя энергию для процессов метаморфизма и гранитизации.

Учитывая высокое содержание кислорода в основных и ультраосновных породах, В. Е. Денисенко [88] считает, что именно эти породы являются геохимическими барьерами на пути углеводородсодержащих флюидов. При прохождении сквозь них углеводороды, дегидратируясь и окисляясь, одновременно с выделением энергии генерирует большие количества  $\text{CO}_2$ .

Эта точка зрения подтверждена литературными материалами [352, 353] по газово-жидким включениям и дает основание предположить, что главной составной частью глубинного флюида служил  $\text{CO}_2$  с примесью метана и углеводородов.

Рассматривая механизм поступления растворенных во флюиде компонентов в верхние структурные этажи, отметим, что в пиромагме, достаточно высоко поднявшейся в земную (сиалическую) кору, существует свободная газовая фаза (давление газа превышает гидростатическое), что обуславливает механизм газового переноса калия, натрия, титана, железа и других элементов.

В свете этих представлений экспериментальными работами [313] существенно уточнен механизм переноса элементов во флюиде, обогащенном  $\text{CO}_2$ , на больших глубинах. Автором [313] изучалась флюидная фаза в системе базальт —  $\text{H}_2\text{O}$  —  $\text{CO}_2$ , где флюид состава  $\text{H}_2\text{O}$  —  $\text{CO}_2$  в соотношении 3 : 2 реагировал с породой при температурах 800, 900, 1000, 1100 °С и давлениях 250—800 МПа.

Результаты этих работ показали, что в растворенных компонентах увеличивается доля натрия и стронция, а калия при температуре 800 °С содержится в пять раз, а при более высоких температурах — в два-три раза больше, чем в исходной породе. Касаясь происхождения глубинного флюида, следует подчеркнуть, что многие авторы, справедливо указывая на содержание в нем высоких концентраций  $\text{CO}_2$ , забывают о хлоре, боре, фторе, которые также могут накапливаться в верхней мантии, поскольку соединения типа  $\text{AlF}_3$ ,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{NaCl}_3$ ,  $\text{BaF}_2$ ,  $\text{CaB}_3$ ,  $\text{FeCl}_2$  имеют температуры плавления выше 800 °С. Присутствие первичного скаполита в кимберлитовых трубках на практике подтверждает наличие значительных количеств  $\text{CO}_2$ ,  $\text{SO}_2$  и хлора в верхней мантии.

Не менее важной особенностью  $\text{CO}_2$  и других летучих компонентов является их способность регулировать отделение флюида от глубинных основных магм, чем, возможно, и объясняется эволюция во времени гидротермальных растворов в более высоких горизонтах земной коры.

Как показали экспериментальные исследования А. А. Кадика и О. А. Луканина [127], выделение флюида из базальтовой магмы, содержащей 1,5 %  $\text{H}_2\text{O}$  при температуре 1200 °С, возможно только на глубине 0,6 км от поверхности (при  $p$  25 МПа). Введение в состав флюида 0,25 %  $\text{CO}_2$  приводит к его отделению уже на глубине 3,5 км

(при  $p$  120 МПа), причем первые порции флюида будут на 60 % состоять из  $\text{CO}_2$ . При содержании во флюиде 0,5 %  $\text{CO}_2$  отделение начнется на глубине 10 км (при  $p$  300 МПа), а первые порции его будут на 80 % состоять из  $\text{CO}_2$ . При содержании в расплаве 3  $\text{H}_2\text{O}$  и 0,5 %  $\text{CO}_2$  кипение начнется уже на глубине 13 км (при  $p$  400 МПа), а при содержании 5  $\text{H}_2\text{O}$  и 0,5 %  $\text{CO}_2$  — на глубинах 16—23 км (при  $p$  700 МПа).

Таким образом, основные магмы при наличии растворенной в них  $\text{CO}_2$ , по крайней мере в условиях температур и давлений земной коры, не могут содержать значительных концентраций воды, и изменение положения раздела Мохоровичича может привести к процессам дегазации мантии.

Вследствие слабой растворимости в силикатном расплаве подъем основных магм к поверхности должен вызвать кипение и удаление из расплава  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{Ar}$ ,  $\text{HCl}$ . В то же время в этих магмах будут увеличиваться относительные концентрации  $\text{HF}$ ,  $\text{SO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ , составляющих группу хорошо растворимых компонентов. Причем вследствие большей растворимости  $\text{HF}$  по сравнению с  $\text{H}_2\text{O}$  выделение этого компонента из расплава наиболее интенсивно должно происходить на заключительных стадиях процесса кристаллизации.

Таким образом, флюиды, отделившиеся на больших глубинах, будут способствовать обогащению рудоносных растворов  $\text{CO}_2$  и  $\text{HCl}$ , а при достижении основными магмами высоких горизонтов — генерировать  $\text{HF}$  и  $\text{SO}_2$ .

При изменении термодинамических условий в верхних частях мантии и при прогрессивном метаморфизме осадочно-эффузивной толщи выделяются летучие компоненты и растворимые в них твердые соединения. Они будут мигрировать в зоны смятия (сочленение вторичной (наложенной) геосинклинали с блоками древних пород). Возникают специфические условия, благоприятствующие развитию метасоматических процессов, высвобождению, переносу и концентрации металлов в виде рудных месторождений.

Повышенный тепловой поток в зонах вторичных (наложенных) геосинклиналей, обрамляющих гранитные купола, приводит к метаморфизму пород в условиях амфиболитовой и вер-

хов гранулитовой фаций. В таких условиях приращение свободного объема, происходящее при тектоническом дроблении пород на контакте глыбовых зон и протерозойских осадочно-вулканогенных толщ, может вызвать плавление этих пород в результате снятия части общего давления.

М. Шимада [342] экспериментальными работами по плавлению альбита в условиях, приближающихся к природным (при  $P_{\text{общ}} > P_{\text{H}_2\text{O}}$  и содержании в системе 10 и 14 %  $\text{H}_2\text{O}$ ), показал, что снятие части общего давления приводит к переходу альбита через линию ликвидуса. Такие условия существуют при содержании в системе 14 %  $\text{H}_2\text{O}$  в диапазоне температур 700—800 °С и давлении порядка 800 МПа. При 10 %  $\text{H}_2\text{O}$  и общем давлении 400—500 МПа, что более соответствует реальным геологическим системам, в интервале температур 780—900 °С снижение давления на 30 МПа приводит к почти мгновенному переходу альбита через линию ликвидуса. Для такого же эффекта при прогрессивном метаморфизме следовало бы повышать температуру с 800 до 910—920 °С.

В связи с тем, что кривая плавления альбита очень близка к кривой плавления гранита (если  $P_{\text{общ}} = P_{\text{H}_2\text{O}}$ ), можно предположить, что описанные выше закономерности при условиях  $P_{\text{общ}} > P_{\text{H}_2\text{O}}$  присущи и породам, приближающимся по составу к гранитам.

В тектонических зонах глубокого заложения, развивающихся на контакте блоков древних пород и периферийных зон вторичных (наложенных) геосинклиналей, на глубинах 10—14 км возможно появление силикатного расплава. Области с силикатным расплавом будут служить естественным барьером на пути миграции летучих компонентов вдоль зон тектонических нарушений.

Одновременно из-за различной растворяющей способности в силикатном расплаве будет происходить дифференциация флюида. В первую очередь в нем будут накапливаться компоненты, хорошо растворяющиеся в силикатном расплаве и понижающие температуру плавления (фтор, фосфор, вода), и выделяться компоненты, плохо растворяющиеся в силикатном расплаве и повышающие температуру плавления ( $\text{CO}_2$ , хлор и др.).

При этом на основании доказанной А. А. Маракушевым [167] закономер-

ности о снижении содержания в расплаве воды с увеличением общего давления (при постоянных температуре и парциальном давлении воды), можно утверждать, что при снятии общего давления гранитный расплав может существовать лишь в участках земной коры, содержащих избыток воды. Следовательно, чтобы расплав сохранился при понижении общего давления, он должен растворять новые порции воды, которая в системе должна быть в избытке.

Это положение позволяет сделать важный вывод о существовании в природе сложной гетерогенной системы, в которой сосуществуют флюид и магма, причем само существование магмы определяется наличием флюида.

Состав расплава зависит от характера вмещающих пород, химических особенностей флюида, температуры и давления, при которых происходит плавление.

Как показали экспериментальные работы [51, 52, 175], лейкократовые расплавы (в пересчете на минералы, состоящие из кварца, плагиоклаза и щелочного полевого шпата) появляются во время частичного плавления гнейсов при давлении воды в 200 МПа и температуре около 700 °С; если давление воды повышается до 400 МПа, то температура плавления снижается на 20 °С. Такие условия отвечают амфиболовой фации метаморфизма и наиболее благоприятны для развития широких полей гранитоидов.

Помимо давления воды, на начальную температуру плавления пород в значительной степени влияет их исходный состав, особенно отношение альбит — анортит (Ab/An), а также примеси летучих компонентов: хлора, фтора,  $\text{CO}_2$  и др.

В участках гнейсов с максимальным соотношением Ab/An, т. е. там, где плагиоклаз кислее, с повышением температуры анатектический расплав появляется раньше [51]. С повышением давления воды (более 360 МПа) состав «расплава минимума» обогащается альбитом, но теряет кварц. Присутствие хлоридов выражается в том, что расплавы в системе кварц — альбит — анортит — ортоклаз —  $\text{H}_2\text{O}$  — HCl становятся беднее кварцем и соответственно богаче ортоклазом.

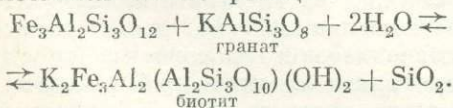
Кроме того, отмечают более низкие температуры начала плавления.

Обогащение же флюида  $\text{CO}_2$  приводит к повышению этих температур на 150—175 °C [325, 326, 357]. Как показали экспериментальные работы [255], в ассоциации с силикатным расплавом возникает несмешивающаяся жидкость, обогащенная карбонатами щелочных металлов.

Состав «расплава минимума» в значительной степени зависит от температуры [51]. Увеличение температуры относительно начала плавления слюдястого сланца ведет к дополнительному переходу в расплав кальциевого плагиоклаза и железо-магнезиальных минералов. Если при температуре 700 °C и парциальном давлении воды 700 МПа выплавляется гранитная магма с содержанием нормативного анортита около 5 %, то при температуре 750 °C выплавляется обычная гранодиоритовая магма [49]. В последнем случае необходимо, чтобы в исходной системе было более 6 % воды, и тогда в расплав переходит около 50 % породы.

Такие условия возможны в области сочленения протерозойских геосинклиналей с глыбами древних пород. Аномально высокие температуры плавления пород в узких вытянутых зонах имеют важное петрохимическое значение. Как было подсчитано Ф. А. Летниковым, при переходе гнейса в гранит высвобождается почти 50 % воды и газов, т. е. из каждых 100 г породы высвобождается 300 мл паров и 0,24 г жидкой воды. При переплавлении 1 км<sup>3</sup> гнейса плотностью 2600 кг/м<sup>3</sup> высвобождается 6,2 млн. т воды, которые могут быть использованы для образования рудоносных гидротерм.

В полях мигматитов во многих случаях содержится гранат. Предполагается, что гранаты здесь возникли в условиях дефицита воды, иначе гранат заместился бы по реакции



На основании краткого обзора экспериментального изучения условий плавления пород можно утверждать, что в сложной гетерогенной системе, возникающей при переходе части метаморфических пород в расплавленное состояние, возможны различные сочетания в химизме расплава и сосуществующего с ним флюида. Эти сочетания зависят от основных параметров сис-

темы: температуры, общего давления, парциального давления воды и  $\text{CO}_2$ . При отсутствии дефицита воды, что, по геологическим данным, имеет место в зонах смятия на контакте разновозрастных пород в полях развития гнейсов и сланцев, метаморфизированных в условиях верхов зеленосланцевой фации, анатектический расплав имеет кварц-олигоклаз-ортоклазовый состав, а сосуществующий с ним флюид обогащен натрием. С увеличением степени метаморфизма до амфиболитовой и низов гранулитовой фаций происходит обогащение расплава олигоклазовым и андезитовым компонентами, а флюида — калием.

Локализацию расплав- и флюидконцентрирующих зон на контакте с древними глыбами обуславливают многократное подновление тектонических зон и сильное боковое сжатие.

Под воздействием направленного одностороннего сжатия каждый компонент гетерогенной системы ведет себя по-разному: остаточная порода деформируется, флюид остается внутри этой системы, так как может существенно изменять свой объем лишь при фазовых переходах, а силикатный расплав отжимается в области пониженных давлений.

При подъеме к поверхности первыми кристаллизуются расплавы, в составе которых находятся компоненты, необходимые для образования темноцветных минералов (гранодиоритов, среднезернистых порфировидных гранитов). Эти минералы, формируясь, забирают значительную часть содержащейся в расплаве воды.

Гранитообразование на последующих этапах локализуется в узких тектонических зонах. При этом временное совмещение процесса выплавления гранитных магм с привнесом щелочей приводит к возникновению аляскитов и граносиенитов, формирующихся в условиях, близких к условиям насыщения расплавов водой, и имеющих тенденцию к длительной эволюции. Судя по экспериментальным данным, окончательная кристаллизация таких пород происходит при температурах 620—630 °C. За длительное время сквозь эти породы проходит значительное количество флюидов, что определяет главную функцию аплитовидных и пегматоидных гранитов как проводников флюидов с глубинных зон Земли.

Термодинамические расчеты показали [153, 154], что в расплавах с содержанием воды около 1 % вода должна выделяться в самостоятельную фазу, когда будет закристаллизовано 90 % породы. При содержании 6 % воды такая фаза появится при 50 % закристаллизованного расплава, и содержание ее будет увеличиваться в остаточном расплаве.

В магме, содержащей 8—10 % воды, выделение последней в самостоятельную фазу начнется с первых моментов кристаллизации. Магматические и автотетасоматические процессы будут протекать сопряженно. Этот тип магм является проводником летучих компонентов из глубинных частей земной коры и наряду с основными породами обуславливает формирование флюида, способного экстрагировать металлы из вмещающих пород.

М. А. Стырикович и Д. Е. Чхвирашвили, просуммировав результаты многочисленных исследований соединений кремнезема, хлоридов, сульфидов, щелочных металлов, борной кислоты, показали, что распределение растворенных твердых соединений между жидкостью и паром является функцией относительных плотностей фаз

$$k_{\alpha} = c_v/c_l = |\rho_v/\rho_l|^n,$$

где  $k$  — коэффициент распределения,  $c$  — весовые концентрации ( $v$  — в паре,  $l$  — в жидкости),  $\rho$  — плотность соответствующих фаз,  $n$  — константа для данного растворенного вещества.

По данным исследования газожидких включений, можно утверждать, что метасоматическое преобразование пород начинается при температурах ниже 620 °С (минимальная температура кристаллизации лейкократового расплава). При этой температуре взаимодействие чисто водного флюида с породой, отвечающей по составу граниту, приведет к значительному выносу из нее лишь кремнезема. Однако по термодинамическим расчетам Х. Д. Холланда [264], в этих условиях можно ожидать обогащение флюида  $\text{CO}_2$ , сернистым газом и хлором.

По данным экспериментальных работ, в рассматриваемой области температур на растворимость твердых фаз наиболее существенно влияет хлор. Он менее растворим в кислых силикатных расплавах, не образует нерастворимых кристаллических фаз и поэтому мо-

жет накапливаться в сосуществующем с кислой магмой флюиде, хотя значительно влияет на растворяющую способность флюида из-за сравнительно высоких коэффициентов ионизации хлоридов щелочных металлов и  $\text{HCl}$ .

При экспериментальном изучении взаимодействия пегматита из района Спрус-Пайк с разбавленным раствором  $\text{HCl}$  было отмечено избирательное растворение им щелочей уже при температуре 700 °С. Полевой шпат исходной породы после реакции превращался либо в слюду или силикат алюминия, либо в силикат алюминия и слюду одновременно. Установлено также, что относительное увеличение растворимости натрия и калия прямо пропорционально содержанию хлора. Следовательно, если во флюиде присутствует хлор, то щелочные элементы в этом флюиде могут накапливаться еще до полной раскристаллизации кислых магм.

Экспериментальными работами В. С. Балицкого было показано, что при температурах до 600 °С в хлоридных растворах накапливается преимущественно калий, и лишь при температурах 400—300 °С начинается формирование натриевого флюида.

Относительно собственно водных, в хлоридных растворах концентрации железа, магния, марганца, бария и стронция выше, что рядом авторов [276] объясняется процессами комплексообразования.

Установлено, что ионы хлора довольно легко вытесняют молекулы воды из гидратных оболочек аква-катионов, образуя хлоридные ацидокомплексы: ионы различного заряда — от катионов типа  $\text{MCl}(\text{H}_2\text{O})_{n-1}$  до анионов типа  $\text{MCl}_{m-2}$ . При этом хлоридное комплексообразование возрастает в присутствии нейтральных солей вследствие гидратации катионов и уменьшения активности воды.

Особый интерес представляет возможность переноса хлорсодержащим флюидом металлов в газовой фазе [276]. Оказалось, что многие вещества не только устойчивы, но и стабилизируются при переходе в газообразное состояние. Так, хлорное железо значительно меньше диссоциирует в паровой фазе, чем в твердом состоянии.

Кроме устойчивых при температурах 300—500 °С бинарных хлоридов  $\text{Fe}_2\text{Cl}_6$  и  $\text{FeAlCl}_6$ , обнаружено существование

димеров ( $\text{Na}_2\text{Cl}_2$ ) и тримеров ( $\text{Na}_3\text{Cl}_3$ ) хлоридов щелочных металлов.

Димеры щелочных металлов могут обмениваться составными частями, образуя смешанные димеры, что, по видимому, происходит при взаимодействии хлоридов щелочных и рудообразующих металлов, особенно в области высоких температур и относительно низких давлений. При образовании смешанных димеров атомы галогенов смещаются в сторону атома металла, имеющего меньший радиус, который является комплексообразователем. При этом нередко стабилизируются валентные формы, неустойчивые вне комплекса.

Комплексообразование на стадии паровой фазы должно способствовать стабилизации низших ступеней окисления ванадия, части редкоземельных элементов и урана. Подобный механизм, вероятно, имеет место при формировании урановой минерализации в пироксенсодержащих микроклиновых пегматоидах с уранинитом.

Определяющее действие температуры и плотности флюида на растворимость хлоридов [49] позволяет предположить, что при градиенте температур будет осуществляться активный перенос компонентов. В интервале температур 500—700 °С калий, железо и в меньшей степени кремний будут мигрировать в область более низких температур, а кальций и в меньшей степени натрий будут перемещаться в противоположном направлении или, если возможно, в область еще более низких температур.

При изменении термодинамических условий, приводящих к уменьшению активности щелочей, флюиды способны вызвать метасоматические преобразования пород.

Накопление хлорида натрия в областях более низких температур и давлений, связанное с повышением растворяющей способности флюида, приведет к уменьшению растворимости в нем  $\text{CO}_2$  [244, 242], который будет выделяться в самостоятельную фазу, увеличивая общее давление паровой фазы.

Эффект высаливания в совокупности с подновлением трещин может привести к отделению флюидной фазы, существенно обогащенной  $\text{CO}_2$ . Исследования состава газовой-жидких включений за последние годы показали, что количест-

во  $\text{CO}_2$  часто бывает настолько велико, что он образует самостоятельную жидкую фазу в трех- и двухфазных включениях: газ — жидкий  $\text{CO}_2$  — водный раствор, газ — жидкий  $\text{CO}_2$ , водный раствор — жидкий  $\text{CO}_2$ . Изредка встречаются включения, полностью заполненные жидким  $\text{CO}_2$ .

Как будет показано ниже, включения, богатые  $\text{CO}_2$ , характерны для кварцев микроклиновых метасоматитов, зон окварцевания в гранитах и метаморфических породах в районах развития докембрийских ураноносных метасоматитов. Аналогичные включения описаны А. И. Тугариновым и В. Б. Наумовым [252] для ряда урановых месторождений более молодого возраста, П. К. Вовком и Д. К. Возняком — для пегматитовых жил Мамского района.

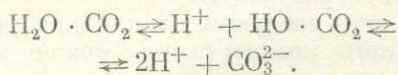
Некоторые авторы [293] связывают высокие концентрации  $\text{CO}_2$  с миграцией его через земную кору при дегазации верхней мантии. Проведенными микроскопическими и масс-спектрометрическими анализами установлено наличие включений  $\text{CO}_2$  в ультраосновных породах. В гранитах и жильных образованиях авторы отметили постепенный переход от включений чисто водных до включений, состоящих полностью из  $\text{CO}_2$ . По их мнению, источником  $\text{CO}_2$  служит верхняя мантия, а вода имеет вадозное происхождение. Исходя из экспериментально установленного факта малой растворимости  $\text{CO}_2$  в магме силикатного состава, Х. Йодер [358] поддерживает предположение о возможности существования газовой фазы  $\text{CO}_2$  в условиях верхней мантии. По данным других авторов [312],  $\text{CO}_2$  при давлении 1500 МПа должен растворяться в расплаве, отвечающем по химическому составу базальту, и может выделяться из него при подъеме расплава к поверхности.

В обогащенном  $\text{CO}_2$  флюиде должны образоваться кислородсодержащие кислоты (в результате присоединения молекул воды к оксидам неметаллов):



Сущность этой реакции, согласно электростатической теории, заключается в том, что, кроме двух двухзарядных ионов кислорода, вокруг четырехвалентного иона углерода координируется еще кислород молекулы воды. Центральный ион углерода в таком случае отталкивает ионы водорода, в резуль-

тате чего степень их диссоциации по сравнению с некоординированными молекулами воды увеличивается, и продукт реакции присоединения, т. е.  $\text{H}_2\text{O} \cdot \text{CO}_2$ , является комплексной кислотой. Правда, в этом случае степень диссоциации еще невелика, и угольная кислота является слабой:



В природных термальных водах, обогащенных щелочами, происходит связывание ионов водорода, и равновесие ассоциации может быть полностью смещено вправо.

Учитывая данные по изучению химического состава флюида, законсервированного в газово-жидких включениях, и повсеместно встречающуюся примесь карбонатов в рудоносных метасоматитах, можно утверждать, что наличие высоких концентраций  $\text{CO}_2$  является неременным условием для миграции металлов при высоких температурах и давлениях. С содержанием его связано образование прочных карбонатных и комплексных ионов, обеспечивающих миграцию металлов в эндогенных условиях [186].

Наряду с водой и  $\text{CO}_2$ , являющимися основными газами метаморфического флюида, отдельные зоны могут быть обогащены азотом, водородом, метаном, аммиаком и другими газами. В. И. Вернадский, классифицируя газы, отнес их к группе проникающих в земную кору в отличие от газов, зависящих от высокой температуры. Под первыми подразумеваются газы, проникающие в земную кору из глубинных источников в связи с тектоническими процессами. Как показывает изучение газово-жидких включений, эти газы характерны для областей полиметаморфизма и связаны с тектоническими зонами глубокого заложения на границе разновозрастных блоков земной коры. Химический состав горных пород, их геохимические особенности и состав флюидов, наряду с температурой, литостатическим и флюидным давлением, будут определять способность металлов к мобилизации, миграции и накоплению на геохимических барьерах при метаморфогенном рудообразовании.

При региональном метаморфизме, связанном с погружением минерального вещества в более глубокие об-

ласти земной коры, сопровождаемом процессами дегидратации и декарбонизации, основными компонентами флюида будут вода и  $\text{CO}_2$ . В связи с тем, что на ранних этапах геологического развития земной коры существовал более высокий температурный градиент, в этот период процесс регионального метаморфизма достиг наибольшего развития как по площади, так и по интенсивности.

По данным Н. Л. Добрецова [97], раннедокембрийские платформы, сложенные регионально метаморфизованными породами, составляют более 60 % площади континентов, включая шельф (вместе со срединными массивами и блоками раннего докембрия в складчатых областях — 70—80 %).

Из этих пород более 50 % объема всей континентальной коры составляют отложения древнее 2—2,5 млрд. лет, а остальные — продукты размыва, переотложения и дифференциации этих пород. Таким образом, получается, что вся континентальная кора сформировалась в первую половину истории Земли. Именно при процессах размыва, переотложения и дифференциации произошла локализация отдельных металлов до уровня месторождений. Метаморфизм толщ, в которых локализовались эти металлы, привел к формированию метаморфизованных месторождений.

В областях полиметаморфизма (активизации) химический состав флюида усложнялся газами, поступающими вдоль зон тектонических нарушений глубокого заложения. Они выделяются в результате фазовых превращений в верхней мантии и дегазации поднимающихся к поверхности глубинных магм. Флюид, наряду с водой и  $\text{CO}_2$ , обогащается хлором, фтором, бромом, аммиаком, метаном, водородом и другими летучими элементами. При этом содержание  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{CH}_4$  регулируется термодинамическими условиями (температурой, давлением), а также каталитическим воздействием железа и ряда других элементов.

При высоких температурах метаморфизма среди газов преобладают  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2$ . На заключительных этапах метаморфизма, когда породы уже охлаждены, равновесие реакций более благоприятно для образования углеводородов и в первую очередь метана.

Характерной особенностью областей полиметаморфизма, вытекающей из их структурно-геологических позиций, является периодическое увеличение свободного объема в результате подновления тектонических нарушений. Флюид получает возможность обмениваться компонентами в протяженном вертикальном поле, имеющем градиент температур. Все это создает условия для интенсивной миграции во флюиде химических элементов, что, в свою очередь, обуславливает широкое развитие на геохимических барьерах метасоматических и рудообразующих процессов. Обычно подновление зон тектонических нарушений связано с всплыванием блока гранитизированных пород. Судя по давлению флюида, определенному по плотностям  $\text{CO}_2$ , глубина развития метасоматических процессов от ранних к поздним меняется от 10 до 2—3 км. По времени ранние метасоматиты от

поздних отделены промежутком в 150—200 млн. лет. За это время температура в системе понизилась с 620 до 150 °С. Эти параметры определяют термодинамический режим существования флюидоаккумулирующей системы, эволюционирующей на заключительных этапах в рудообразующую.

В этой эволюции, как и для регионального метаморфизма, можно выделить прогрессивную и регрессивную стадии развития. Вторая, в частности, характеризуется наложением низкотемпературных минеральных парагенезисов на высокотемпературные ранние метасоматитов. Она наиболее продуктивна в отношении рудообразования. С ней связаны месторождения, определяемые как метаморфические. Металлы для формирования этих месторождений выносятся из пород и локализуются на геохимических барьерах на расстоянии от источников.

ТЕМПЕРАТУРА, ТЕПЛОВЫЙ РЕЖИМ И ДАВЛЕНИЕ  
ПРИ РУДООБРАЗОВАНИИ

## I.1. О ТЕМПЕРАТУРЕ И ТЕПЛОМ РЕЖИМЕ

Температура является главным термодинамическим параметром регионально-го метаморфизма и рудообразования. Она определяет тепловой режим процесса и как следствие этого — возникновение различных парагенезисов минералов, смену метаморфических фаций.

4744  
Метаморфические реакции являются преимущественно реакциями дегидратации. Гидратные минералы с увеличением степени метаморфизма постепенно заменяются безводными или содержащими меньше воды. Гидроксиды железа (гетит, гидрогетит) заменяются гематитом или (при наличии восстановителей) магнетитом, глинистые минералы — хлоритом, серицитом, биотитом, а при более высоких температурах — мусковитом, полевым шпатом, гранатом, кианитом. Обычно эти реакции эндотермичны и идут с поглощением значительного количества тепла.

Согласно подсчетам Дж. Ферхугена, метаморфизм проходит при очень большом потреблении тепловой энергии. Так, для преобразования пород до средних ступеней метаморфизма (нагрев до 300 °C) необходимое количество тепла определено в  $3,14 \cdot 10^5$ , а для частичного выплавления —  $5,23 \cdot 10^5$  Дж/кг. Естественно, что региональный метаморфизм высоких фаций и ультраметаморфизм, сопровождающийся частичным переплавлением пород с образованием парагранитоидов, не могли осуществляться без значительного потока тепла.

В качестве источников такого тепла, определяющих тепловой режим Земли, который проявляется в геотермическом градиенте, рассматриваются: радиоактивный распад; сжатие и трение, возникающие при тектонических деформациях; экзотермический эффект химических преобразований; направленный поток тепловой энергии, выносимый летучими компонентами из верхней мантии

в подвижные зоны земной коры, и тепло магматических интрузий.

Рассматривая метаморфическую фацию как систему, достигшую состояния равновесия в определенном термодинамическом диапазоне метаморфизма, Дж. Ферхуген провел аналитический расчет глубины перехода к амфиболитовой фации для различных величин геотермического градиента. При среднем тепловом градиенте Земли порядка  $20 \times 10^3$  °C/м амфиболитовая фация должна была бы формироваться на глубинах свыше 30 и даже 40, а гранулитовая — на глубине 50 км, а это глубины, во многих случаях превышающие толщину земной коры. Вместе с тем есть много геологических данных о том, что амфиболитовая фация образовывалась в подвижных складчатых зонах на глубине 7 и даже 5 км, а во многих случаях и независимо от глубины. Образование амфиболитовой фации на этих глубинах должно было проходить при потоке тепла с градиентом более  $100 \cdot 10^3$  °C/м, т. е. в несколько раз выше обычного.

Н. Г. Судовиков [238] и В. В. Белюсов исследовали геотермический градиент как источник тепла. Пользуясь большим фактическим материалом, они показали, что средняя величина геотермического градиента для осадочных толщ определяется в  $(30-36) \cdot 10^3$ , а для кристаллических массивов в  $21 \times 10^3$  °C/м. Такая величина градиента на средних глубинах земной коры (10—15 км) может привести к разогреву пород до 300—400 °C.

Для многих кристаллических щитов мира геотермический градиент в настоящее время не превышает  $10 \cdot 10^3$  °C/м, а для Украинского щита он составляет всего  $(8-9) \cdot 10^3$  °C/м. Таким образом, в условиях спокойной, платформенной стадии существования геотермический градиент не может привести к высоким температурам в земной коре и вызвать

метаморфизм, а тем более метаморфогенное рудообразование.

В подвижных зонах, формирование которых еще не завершено, устанавливается локальный (направленный) поток тепла, который в несколько раз превышает обычную теплоотдачу Земли, выражающуюся геотермическим градиентом. При бурении скважины на о-ве Гваделупо в Калифорнийском заливе в базальтовом слое установлен геотермический градиент в  $125 \cdot 10^3$  °С/м. Высокие геотермические градиенты, достигающие  $(150-180) \cdot 10^3$  °С/м, известны на Камчатке и Курилах, в вулканической гряде Мексики и во многих других современных подвижных зонах. Многочисленные замеры показали, что на окраинах областей кайнозойской складчатости и в зонах новейшего вулканизма геотермические градиенты достигают  $(60-150) \cdot 10^3$  и даже  $200 \cdot 10^3$  °С/м. Такие высокие градиенты объясняются повышенными тепловыми потоками в подвижных зонах. Они вполне достаточны для метаморфизма и даже выплавления пород. Потоки тепла в подвижных зонах, по мнению В. В. Белоусова, вызваны инконгруэнтным выплавлением базальта из перидотита верхней мантии и подъемом базальтовых астенолитов по глубинным разломам в области залегания осадочных пород.

В общем случае тепловой поток связан с термическим градиентом и теплопроводностью горных пород соотношением

$$q = -k(dT/dz),$$

где  $q$  — тепловой поток, Дж/(см<sup>2</sup>·с),  $k$  — теплопроводность,  $T$  — температура,  $z$  — глубина.

Из этого уравнения можно рассчитать, что средний термический градиент в земной коре составляет 20 °С/км глубины.

Аномальные значения теплового потока в зонах молодой складчатости и вулканизма связаны с подъемом из глубин флюидов (диоксида углерода, водорода и других летучих элементов, способных транспортировать большие количества тепла), а также с магмами основного состава, генерированными в верхней мантии.

Деформации горных пород вызывают незначительный поток тепла. Подсчеты показали, что при линейном сжатии на 18 % при температуре 150 °С и гидростатическом давлении 1000 МПа тепла

выделится около 12560 Дж/кг. При деформациях, связанных со складчатостью Юрских гор и некоторых участков Альп, среднее значение регенерированного тепла около 8370 Дж/кг. Эти данные свидетельствуют о том, что энергия деформации не может быть значительной составляющей тепла, необходимого для метаморфизма. Доказательством тому являются многочисленные сложно-складчатые синклиналии Кавказа, Крыма, Карпат и Альп, сложенные неметаморфизованными породами. Однако деформации пород могут оказать влияние на местное усиление метаморфических преобразований, характерное для отдельных слоев или узких зон.

Тепло магматических интрузий также не может являться главной причиной тепловых потоков в подвижных зонах по таким причинам: а) интрузии имеют очень ограниченное распространение, измеряемое несколькими процентами объема метаморфизованных пород (на Украинском щите по самым оптимальным подсчетам они составляют около 10—11 %); б) кислая магма застывает при температурах 600—800 ° и для того, чтобы прогреть породы хотя бы до 300—500 °С, т. е. до уровня метаморфизма зеленых сланцев, потребуется интрузивных пород как минимум столько, сколько исходных пород находилось в геосинклинальной области; в) обширные пространства метаморфических пород не имеют интрузивных тел, а во многих зонах и поясах метаморфических пород находятся только пара- (анатектические) гранитоидные породы; г) магматические интрузии в кристаллических щитах обычно оказываются внедренными в породы, относящиеся к нескольким метаморфическим фациям. Они вызывали местные изменения на контактах и не влияли на общий уровень метаморфизма пород.

Из сказанного ясно, что тепло магматических интрузий имело при метаморфизме только местное значение, нарушая общую тепловую закономерность регионального метаморфизма. Поэтому утверждение Н. П. Семененко [222] и других о том, что без участия теплового потока магмы региональный метаморфизм высоких фаций невозможен, не имеет под собой ни геологического, ни теоретического основания. Радиогенное тепло, как и тепловой эффект химических превращений, пока не поддается реальному учету.

Таким образом, вероятно, восходящие тепловые потоки в подвижных зонах земной коры явились главным фактором регионального метаморфизма осадочных и вулканогенных пород. Это же относится к метаморфогенному рудообразованию.

Архейские толщи состоят преимущественно из метаморфизованных вулканогенных пород основного состава, что свидетельствует о большой мобильности земной коры в архее, вследствие которой в приповерхностные зоны Земли поступали грандиозные потоки расплава, несущие массы тепловой энергии. Геосинклинальные зоны в докембрии занимали большие площади, чем в последующие эпохи. Они на протяжении 2,5 млрд. лет аккумулировали огромные количества тепловой энергии, которая влияла на преобразование пород гораздо сильнее, чем впоследствии. Это явилось одним из главнейших факторов, обусловивших более широкое развитие метаморфизма пород и метаморфического рудообразования в докембрийских подвижных зонах.

В отличие от геосинклинального, в платформенный период метаморфизм толщ был связан со сводовыми поднятиями. Последние образовались в результате реакции анизотропной жесткой плиты на радиальные силы сжатия, возникающие при инверсии знака движения в пограничных геосинклинальных поясах. При возникновении сводового поднятия в достаточно жесткой плите, по мнению Д. К. Бейли [10], происходит спад давления в подстилающей зоне, что влечет за собой селективное плавление пород верхней мантии. Летучие компоненты из прилегающих участков мантии будут устремляться в зону с меньшим давлением, привнося с собой добавочное тепло и резко снижая в ней и нижних частях земной коры температуру плавления пород. Следовательно, коробление и растрескивание литосферы при сводообразовании — необходимое условие для приведения в действие процесса полиметаморфизма (активизации). Однажды возникшая зона коробления и растрескивания в дальнейшем развивается самопроизвольно, действуя как отводной канал для тепла и летучих. Кроме тепла, летучие компоненты переносят с собой подвижные элементы, особенно щелочи. Они заимствуют их из верхней мантии и нижних частей земной коры, обуславливая геохимическую ано-

малию щелочных элементов в описываемом структурном элементе земной коры. Особенно эффективно такой процесс проходил в нижнем протерозое в связи с усилением тектонической активности и формированием миогеосинклинальных прогибов.

В последние годы благодаря усовершенствованию оптической техники значительные фактические данные получены по температурам образования минералов метаморфических и метасоматических эндогенных месторождений [105, 186]. Они показали, что температуры образования рудных минералов, отобранных из многочисленных эндогенных месторождений мира, меняются в относительно небольшом интервале — от 50—100 до 600—650 °С; за эти пределы выходят лишь единичные определения.

Определены следующие температуры образования рудных парагенезисов метаморфогенных месторождений (в °С): оленегорских и марипольских пироксеновых железистых кварцитов гранулитовой фации — 600—750, амфиболовых железистых кварцитов КМА и северной части Кривого Рога амфиболитовой фации — 450—550, кварц-хлоритовых железистых кварцитов Кривого Рога зеленосланцевой фации — 300—400. Среди железистых пород встречены диафорические минералы, образовавшиеся при температурах 80—100 °С. Редкометалльные месторождения образовались при температурах от 400 до 280, хрусталоносные месторождения — при температурах от 180—250 до 450—515 °С. Месторождения, связанные с натриевым метасоматозом, формировались при температурах 120—280 °С. При этом основная масса рудных минералов, представленная урано-титанатами и силикатами урана, выпала при температурах 210—220, а оксиды урана образовывались при температурах 140—180 °С [137].

Урановые месторождения формировались при температурах 130—90, золоторудные месторождения — 225—200, урановые месторождения провинции Эльдорадо (Канада) — 200—350 °С. Эти и другие многочисленные данные свидетельствуют о том, что рудообразование метаморфогенных месторождений происходило в широком диапазоне температур.

По температурным образованиям рудных парагенезисов (или минералов) ме-

таморфические месторождения можно разделить на три группы. Первая отвечает фациям низких температур — дозеленосланцевой ( $B_5$ , по В. С. Соболеву) и зеленосланцевой ( $B_4$ ), в которых рудообразование происходило при температурах от 100—120 до 550 °С. Вторая — фация средних температур — эпидот-амфиболитовой (или  $B_3$ , по В. С. Соболеву), в которой рудообразование происходило при температурах 500—650 °С. Третья группа отвечает фации высоких температур — гранулитовой ( $B_1$ ), амфиболитовой ( $B_2$ ) и дистеновых гнейсов и амфиболитов ( $C_2$ , по В. С. Соболеву), в которых рудообразование происходило при температурах 650—1000 °С. Такое деление приемлемо только для метаморфизованных месторождений и той части метаморфических, которые образовались на прогрессивной стадии динамотермального метаморфизма. Формирование этих месторождений происходило в тех же термодинамических условиях, что и формирование пород, среди которых они залегают. Поэтому для этих

групп месторождений парагенезисы рудных минералов отвечают метаморфическим фациям пород. Для аллохтонных метаморфических и ультраметаморфических месторождений (точнее, постгранитизационных) температуры образования не отвечают фациям метаморфизма пород, среди которых находятся описываемые месторождения. В подавляющем большинстве эти месторождения образовались на регрессивном этапе метаморфического преобразования пород. Судя по газовой-жидким включениям в рудных минералах или нерудных, парагенетически с ними связанных, рудотложение происходило из горячих (термальных) растворов при температурах от 80—120 до 360 °С.

На основании проведенных в наших лабораториях термобарометрических и петрографических исследований получены новые данные о температурных условиях и стадийности минералообразования урановых месторождений альбитовой формации — типичных представителей метаморфических месторождений.

#### Термобарические исследования условий образования ураноносных метасоматитов

При термобарических исследованиях физико-химических условий накопления урана в щелочно-карбонатных метасоматитах применялись методы изучения фазового состава включений: гомогенизации отдельных включений при нагревании; криометрия, микрохимический анализ газовой фазы включений; оптическая диагностика минералов-узников и декрепитация. Теоретическая разработка этих методов освещена в ря-

де статей, книг и обобщена в монографиях Н. П. Ермакова [105, 106].

Большинство определений проведено по включениям в кварце, меньше — по включениям в полевых шпатах и карбонатах, отдельные определения выполнены по щелочным амфиболам, пироксенам, турмалину, флюориту и гранату. На основании имеющегося материала (табл. II.1) можно охарактеризовать физико-химические особенности форми-

Таблица II.1. Температура гомогенизации включений в различных генерациях минералов

Минерал	Генерация	Минеральный парагенезис	Номер плагиоклаза
Альбит по плагиоклазу и микроклину гранитов	I	Альбит, эгирин, щелочные амфиболы, сфен, карбонат, урановые минералы	7—9
Альбит мелкопластинчатый по зонам бластокатаклаза	II	Альбит, кварц-II	0—2
Альбит секущих прожилков	III	Альбит, карбонат-II, кварц-III	0—1
Кварц	II	Мелкозернистые агрегаты по зонам бластокатаклаза	—
Кварц секущих прожилков	III	Кварц, карбонат-II	—
Кальцит	I	Урановые минералы, альбит-II, щелочные амфиболы, эгирин, отдельные зерна и скопления кальцита	—
Карбонат секущих прожилков	II	Альбит-III, карбонат, кварц-III	—

рования вмещающих пород, метасоматитов и руд. Различное количество определений по отдельным минералам объясняется степенью распространения включений, размерами самих минералов и включений в них, прозрачностью минералов, их кристаллографическими особенностями и другими причинами. Наиболее характерные виды включений показаны на рис. П.1.

Термобарическим исследованиям предшествовало тщательное петрографическое и минералогическое изучение пород. Необходимо было точно знать, какому процессу отвечает тот или иной минерал.

Чтобы проследить эволюцию растворов, температур и давлений, мы исследовали включения в минералах пород на месторождении, а также в прилегающих районах. Это позволило выявить особенности формирования рудных тел.

Помимо изучения газовой-жидких включений, методом термонамагничивания для пород железорудной формации определялись температуры формирования ферромагнитных минералов.

**ТЕРМОБАРИЧЕСКАЯ ИСТОРИЯ УРАНОНОСНЫХ МЕТАСОМАТИТОВ  
В ЖЕЛЕЗОРУДНЫХ ПРОВИНЦИЯХ**

Для определения температур, давлений и состава газовой фазы изучались включения в кварце железистых кварцитов, гранитов, пегматоидных жил, в минералах альбититов, кварцевых жил и прослоев в железистых кварцитах, а также в карбонатах метасоматитов и эгиринах, гранатах скарновых зон. Имеющиеся в литературе данные [58, 85, 252] носят отрывочный характер, поэтому для получения представительных результатов необходимо было

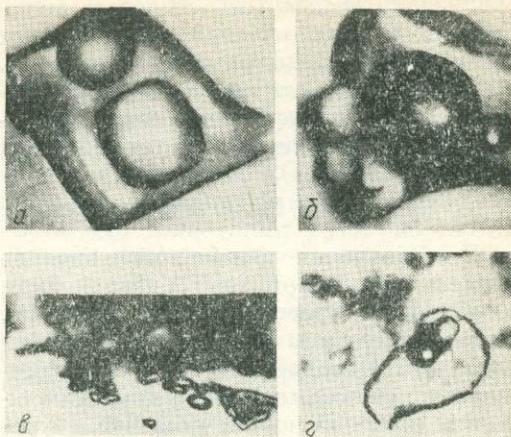


Рис. П.1. Виды включений в минералах:

а — трехфазное (твердая фаза: галит + раствор + газ) в кварце гранита, б — трехфазное (битуминозное вещество + раствор + газ) в кварце гранита, в — аморфные жидкие в межзерновом пространстве, г — трехфазное (твердая фаза: карбонат + раствор + газ) в кварце ураноносного альбитита

рассмотрим сначала условия формирования отдельных урановых метасоматических месторождений, а затем выделим общие и самые существенные их признаки.

провести большой объем аналитических исследований.

Было установлено, что размер включений в минералах метасоматитов и вмещающих пород чрезвычайно мал: самое крупное включение не превышает 0,009, большинство имеет размер 0,001—0,005 мм. Все включения объемные, что значительно затрудняет точное измерение фазовых соотношений. Во многих включениях при комнатной температуре происходит беспорядочное

альбититов из полей развития алюмосиликатных пород

Т <sub>в</sub> , град	Количество определений	Температура гомогенизации, °С	Характеристика флюида	P <sub>выч</sub> , МПа
+80	263	205—280	Водно-солевые растворы с переменным количеством CO <sub>2</sub>	90—60
+88				
+72	198	150—180	То же	60—30
—	214	127—140	» »	—
—	153	140—170	» »	—
—	148	120—140	» »	—
—	167	210—220	» »	—
—	50	130—140	» »	—

движение газовой фазы. Имеются включения, в которых при температурах 18—20 °С происходит как бы кипение. В зонах метасоматически переработанных пород количество включений в минералах резко увеличивается. В таких

породах в одном зерне обычно фиксируется несколько групп включений с различными температурами гомогенизации и составом, что свидетельствует о многоэтажном проявлении метасоматических процессов.

### *Включения в кварце железистых кварцитов*

Для изучения включений в кварце железистых кварцитов образцы были отобраны по региональному профилю, вытянутому с юга на север более чем на 100 км. Проведенные исследования позволяют утверждать, что на крайней южной и северной частях исследуемой полосы на поверхность выходят наиболее метаморфизованные породы. В послыном кварце удалось установить мелкие (диаметром 0,001—0,004 мм) двухфазные включения с температурами гомогенизации 394—409 (южная часть) и 412—434 °С (северная часть). Для центральной части полосы и примыкающих к ней с юга и севера районов температуры гомогенизации первичных включений в послыном кварце 348—360 °С.

Температуры гомогенизации во включениях в кварце секущих прожилков обычно ниже (205—294 °С), но в железистых кварцитах северных залежей обнаружены секущие прожилки кварца, в которых первичные включения имеют температуры гомогенизации выше, чем таковые в кварце метаморфических пород.

Включения в послыном кварце отнесены нами к первичным. Обычно они характеризуются изометричной таблитчатой формой. Объем газовой фазы в них составляет 15—30 %. При нагревании включения во всех случаях гомогенизируются в жидкость.

Гораздо реже наблюдаются включения неправильной, амебовидной формы. Характерной особенностью кварцевых зерен, содержащих описываемые включения, является замутненность кристалликов дисперсной примесью магнетита и гематита, что сильно затрудняет исследование, а иногда делает их просто не-

возможными. В послыном кварце широко распространены также двухфазные включения жидкий  $\text{CO}_2$  — газ с температурами гомогенизации 26—31 °С. Размеры таких включений обычно 0,003—0,008 мм. Такие же включения характерны и для секущих прожилков кварца, где встречена масса располагающихся группами включений с температурами гомогенизации 90—294 °С. Форма таких включений округлая, при нагревании они всегда гомогенизируются в жидкую фазу. Согласно классификации Н. П. Ермакова [105], мы относим их к первично-вторичным и вторичным. Объем газовой фазы таких включений составляет 5—15 %.

Вблизи тел аплитовидных гранитов и зон кварц-биотитового метасоматоза отмечено большое количество включений, содержащих твердую фазу — галит (изотропные кристаллики в виде куба). Температура растворения твердой фазы в таких включениях 136—163, полная гомогенизация в жидкость происходит при температурах 325—372 °С. Объем твердой фазы составляет 15—25 %.

Пространственно с таким типом включений ассоциируют более сложные по химизму включения, содержащие: раствора 55, твердой фазы (галита) 15,  $\text{CO}_2$  25, газа 5 %. Форма таких включений округлая и вытянутая, размер до 0,008 мм по вытянутости. Температуры частичной гомогенизации  $\text{CO}_2$  в жидкий  $\text{CO}_2$  29, растворения твердой фазы 304—312, полной гомогенизации включения в жидкость 325—328 °С. Очень редко в описываемой ассоциации отмечаются двухфазные включения раствор — газ, гомогенизирующиеся в газ.

### *Включения в кварце гранитов и пегматоидных жил*

Изучение включений в кварце гранитов и пегматоидных жил показало, что форма их обычно округлая и объемная, размер 0,004—0,007 мм. По составу они двухфазные, объем газовой фазы составляет 35—25 %. В большинстве случаев

гомогенизация происходит в газовую фазу при температурах 450—600 °С. Иногда наблюдается гомогенизация с точкой инверсии. Включения описываемой группы располагаются в центре зерна, по одиночке или небольшими

скоплениями, иногда вблизи мельчайших трещинок.

Характерными для описываемых пород являются включения с минералами-узниками. В зависимости от наличия  $\text{CO}_2$  среди них можно выделить трехфазные (70 % раствора + 25—30 твердой фазы + 5—10 % газа) и четырехфазные (40 % раствора + 30 твердой фазы + 25  $\text{CO}_2$  жидкого + 5 %  $\text{CO}_2$  газового). Температуры частичной гомогенизации включений первой группы 136—163, полной 305—378 °С; во включениях более низкотемпературной стадии температуры частичной гомогенизации 80, полной 206 °С.

Минералы-узники во включениях имеют хорошую огранку. По форме это квадраты и прямоугольники. В лежащих на боку индивидах хорошо видно, что квадрат является одной из сторон куба. Из-за очень мелких размеров определить химический состав минерала-узника невозможно. По форме выделений и оптическим свойствам (минерал изотропный) он диагностирован нами как галит.

Температуры частичной гомогенизации во включениях, содержащих твер-

дую фазу, 26—29 (для  $\text{CO}_2$ ) и 309—315 °С (растворение твердой фазы). Полная гомогенизация включения происходит при температурах 325—350 °С.

Учитывая высокую концентрацию раствора и значительное содержание в нем растворенного  $\text{CO}_2$ , можно утверждать, что давление флюида в момент захвата его минералом (судя по соотношению фаз) было очень высоким — порядка 300 МПа. Этот вывод подтверждается тем, что только в единичных включениях удалось измерить температуру полной гомогенизации. Большинство включений взорвалось при температурах 282—290 °С.

Наряду с двумя описанными группами включений, в кварце гранитов и пегматоидных жил отмечено большое количество низкотемпературных вторичных включений. Вместе с тем высокотемпературные включения, абсолютно аналогичные двум описанным выше группам, встречаются за пределами тел гранитов и пегматоидных жил, в их экзоконтактах с кварцитами и в зонах альбитизированных кварцитов в ядре синклинали складки.

#### *Включения в минералах альбититов*

Среди включений в минералах альбититов четко выделяются две группы: первично-вторичные с температурами гомогенизации 380—250° и вторичные с температурой гомогенизации ниже 250 °С.

Включения первой группы объемные, форма их неправильная, размер 0,001—0,003 мм, объем газовой фазы составляет 30 %. Располагаются они в зернах кварца и альбита группами. При нагревании отмечается постоянное движение газовой фазы, вплоть до ее полного исчезновения в момент гомогенизации в жидкую фазу.

Включения второй группы также гомогенизируются в жидкую фазу. Они объемные, форма их округлая, иногда амебовидная, размер 0,02—0,06 мм. Объем газовой фазы составляет 10—20 %. Располагаются они цепочками вдоль залеченных трещинок (мимо вторичные включения).

Во включениях первой группы отмечены трех- и двухфазные с  $\text{CO}_2$ . При охлаждении двухфазных включений ниже комнатной температуры (до 4—16 °С) обычно появляется третья — газовая фаза  $\text{CO}_2$ . Жидкий  $\text{CO}_2$  часто занимает

до 95 % всего объема включения. При нагревании большинство включений, обогащенных жидким  $\text{CO}_2$ , взрывается при температурах 90—120 °С. Характерно, что в минералах, содержащих включения с более низкими температурами гомогенизации, включения с жидким  $\text{CO}_2$  встречаются реже. Снижается и содержание  $\text{CO}_2$  (до 20—30 %). Температура частичной гомогенизации трехфазных включений, содержащих  $\text{CO}_2$ , и температура гомогенизации углекислотных включений повышаются до 27—28 °С, что свидетельствует об уменьшении плотности флюида.

Во включениях в кварце и альбите из рудных метасоматитов с температурой гомогенизации ниже 250 °С жидкого  $\text{CO}_2$  не обнаружено. Для минералов рудной стадии характерны такие группы включений: обычные двухфазные с температурами гомогенизации 250—120, трехфазные с минералами-узниками и однофазные.

Включения первой группы располагаются в минералах единично, группами, образуют цепочки вдоль трещин. По генезису их можно отнести к первично-вторичным и вторичным. Включения

второй группы рассеяны равномерно в зернах альбита и кварца из зон рудной минерализации. Минералы-узники не исчезают при нагревании включения до 600 °С. По ромбической форме кристалликов минералов-узников и оптическим свойствам можно предположить, что это карбонаты кальция и магния. Включе-

ния третьей группы контролируются микротрещинами. Они прослеживаются в виде цепочек, составленных из отдельных капелек. Это реликты низкотемпературных растворов, двигавшихся по микротрещинкам и плоскостям спайности.

### *Включения в минералах карбонатных метасоматитов*

Наблюдаемые в карбонатах метасоматитов включения располагаются группами. Форма их округлая, реже треугольная или неправильная, размер не превышает 0,001—0,002 мм. Газовая фаза занимает 5—10 %. Иногда отмечается движение газовой фазы при комнатной температуре. Гомогенизация идет в жидкую фазу при температурах 255—195 °С.

Интересные включения встречены в бурых и зеленых лучистых эгиринах из экзоконтактных зон. Они характеризуются почти постоянным наличием ми-

нерала-узника. Твердая фаза иногда занимает до 65 %.

В двухфазных включениях (газовая фаза составляет до 10 %) температуры гомогенизации 147—176 °С. Во включениях, содержащих минерал-узник, газовая фаза исчезает при нагревании до 167 °С.

При температуре 210 °С в ряде включений наблюдается полная гомогенизация с растворением твердой фазы, но в большинстве из них фиксируется лишь частичное растворение твердой фазы при нагревании вплоть до температуры взрыва (260—280 °С).

### *Включения в окварцованных породах*

Исходя из приуроченности большинства включений в минералах к кварцу, можно было ожидать, что зоны окварцевания окажутся наиболее благоприятными объектами для изучения. Однако исследования окварцованных пород на месторождениях, а также сливного кварца кварцитовых пластов показали, что кварц этих пород насыщен включе-

ниями относительно слабо. Было установлено, что встречаемые в нем включения расположены единично, реже группами. Форма их округлая, вытянутая, иногда неправильная, амебовидная; размер 0,001—0,009 мм, а объем газовой фазы составляет от 10 до 35—40 %. Температуры гомогенизации 220—140 °С.

### *Включения в гранатах и турмалинах*

В пегматитовых жилах, образующих послойные тела в биотитовых сланцах, а также в находящихся вблизи них зонах смятия, часто отмечаются скопления розового граната (альмандина) и черного турмалина (шерла). В обоих минералах обнаружены многочисленные включения.

В гранатах размер их 0,005—0,01 мм, форма изометрическая, они целиком заполнены газом. Охлаждение до —150 °С не изменило их агрегатного состояния. Для турмалинов характерны трубчатые

включения, вытянутые в направлении длинной оси минерала. Часто они содержат минералы-узники, имеющие в срезе форму сферических треугольников. Вероятно, это новая генерация турмалина, растущая после консервации части флюида основным минералом.

Температуры гомогенизации двухфазных включений и частично гомогенизации трехфазных (газ — раствор — минерал-узник) 210—220 °С. Твердая фаза не растворяется вплоть до взрыва включения (305—310 °С).

## *ТЕМПЕРАТУРНЫЕ УСЛОВИЯ ОБРАЗОВАНИЯ ФЕРРОМАГНИТНЫХ МИНЕРАЛОВ В ПОРОДАХ ЖЕЛЕЗОРУДНЫХ ФОРМАЦИЙ*

### *Методика исследования*

Магнитные методы определения температурных условий образования горных пород были разработаны Г. Н. Пет-

ровой. В основу их положена природа стабильности остаточной намагниченности горной породы.

Большинство исследователей объясняют природу намагниченности железистых кварцитов вязкой и парциальной термоостаточной намагниченностью.

В практике наших исследований мы применяли метод сравнения характеристик стабильности. Кривые размагничивания естественной остаточной намагниченности постоянными и переменными магнитными полями и параметры ее магнитной стабильности ( $H_c^1$  и  $H 1/2$ ) сравнивались с аналогичными характеристиками для идеальной остаточной и парциальной намагниченностей, полученных при охлаждении образцов, начиная от температур 300—400 °С в лабораторном геомагнитном поле, а также с их термонамагниченностью.

Кроме того, при оценке температурных условий образования ферромагнитных минералов и породы в целом принималась во внимание величина постоянного поля, необходимая для получения  $J_{ri}$  и соотношения  $J_n/J_{ri}$ . Методика и техника выполнения эксперимента достаточно широко и полно описана в книге [265]. Аппаратура и установки для выполнения подобного рода исследований описаны в работе Н. П. Михайловой и др., опубликованной в 1967 г.

Для выяснения температурных условий образования ферромагнитных минералов и породы в целом по образцам, отобраным на месторождении в поро-

дах железорудной формации, был выполнен комплекс следующих исследований:

1. Изучалось воздействие постоянных и переменных магнитных полей на естественную остаточную намагниченность образцов породы. Размагничивание постоянными магнитными полями проводилось по методике «Размагничивание образца по полному вектору с поворотом», описанной Г. Н. Петровой.

2. Для идеального намагничивания образцов применялись постоянные магнитные поля величиной порядка земного магнитного поля ( $6,283 \cdot 10^{-3}$  А/м) и переменные с максимальной амплитудой 25,133 А/м. Парциальная и полная термоостаточная намагниченность образцов были получены при охлаждении породы начиная от температур 300, 400, 600 °С в лабораторном магнитном поле.

3. Измерялись величины остаточных намагниченностей разных видов, определялись параметры стабильности к воздействию постоянных и переменных магнитных полей, которые и принимались за основу при интерпретации полученных результатов. Для контроля и установления возможных химических превращений ферромагнитного вещества образцов в процессе нагревания вычислялась величина магнитной восприимчивости, которая сравнивалась со значением  $\chi_{\text{естеств}}$ .

### Результаты исследований

Результаты лабораторных экспериментов по определению температур образования ферромагнитных минералов, полученные при исследовании магнитных параметров пород, приведены в табл. II.2.

Как следует из таблицы, образцы исследованной коллекции характеризуются довольно широким диапазоном изменения магнитных свойств. Наряду со слабо магнитными образцами ( $J_n$  и  $\chi$  менее  $100 \cdot 10^{-9}$  А/м<sup>2</sup>) встречаются сильно магнитные ( $J_n$  и  $\chi$  более  $1100 \times 10^{-7}$  А/м<sup>2</sup>). Если величина магнитной восприимчивости изменяется главным образом в зависимости от количественного содержания и вида ферромагнитных минералов, входящих в состав породы, то величина естественной остаточной намагниченности в значительной мере определяется характером того физического процесса, который обусловил ее образование.

В породах месторождений, являющихся продуктами метаморфизма и метасоматоза, могли образовываться новые ферромагнитные минералы в результате наложенных вторичных процессов (образование магнетита за счет разложения магнезиально-железистых силикатов при ощелачивании пород), а также процессов химического превращения в первичном осадке при метаморфизме. Эти процессы, протекающие при определенных температурах и давлениях, решающим образом влияли на величину и стабильность естественной остаточной намагниченности.

При сравнении характеристик стабильности остаточных намагниченностей различных видов устанавливается, что температуры образования основной части образцов метаморфических пород порядка 400—450 °С. Такие же температуры определены и для большинства образцов, затронутых процессами

Таблица П. 2. Температура образования магнетита в породах

Образец	Порода	Магнитная характеристика			Параметры стабильности остаточной намагниченности						Температура образования, °С
		$J_n \cdot 10^{-4}$	$\kappa \cdot 10^{-4}$	Q	естественной $J_n$	идеальной $J_{r_i}$	парциальной			термоста- точной	
							$J_{rt_1}$	$J_{rt_2}$	$J_{rt_3}$		
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
36/67	Амфибол-гематит-магнетито- вый метасоматит	181	294	1,43	— 55	— 45	— 32	— 38	— 45	— 55	580
7734	Сланец гранат-амфиболовый с рибекитом	104	825	0,29	13 140	8 50	— —	— —	— —	13 140	580
7761	Роговик магнетит-гематитовый	126	313	0,94	18 150	12 50	— —	— —	— —	19 150	580
7754	Рибекит-куммингтонитовый сланец с эгирином	30,7	113	0,63	7 70	5 50	— —	— —	— —	27 160	500
37/67	Эгиринит карбонатизирован- ный	146	687	0,49	— 27	— 20	— 12	— —	— —	— 37	500
7733	Сланец гранат-амфиболовый с рибекитом	775	1400	1,29	15 40	10 30	— —	— —	— —	18 70	500
7749	Роговик магнетит-гематитовый	68,5	161	1,0	10 40	7 30	— —	— —	— —	24 —	500
7747	Эгиринит	128	104	3,0	16 20	15 20	6 10	— —	— —	— —	450
7723	»	264	126	4,9	8 30	7 30	8 20	— —	— —	— —	450
7722	»	137	321	1,0	6 200	7 200	— —	— —	— —	60 1300	450
7738	Роговик	11 000	520	4,9	12 40	10 40	— —	— —	— —	19 90	450
7737	Магнетит-куммингтонитовый сланец	430	450	2,22	7 90	7 90	— —	— —	— —	15 1250	450
7736	Гематит-карбонатная	474	470	2,35	19 50	18 50	— —	— —	— —	23 95	450
7723	»	314	138	5,4	10 20	12 25	4 15	— —	— —	— —	400

26

7720	Эгиринит	18,2	123	0,35	10 40	8 40	— —	— —	— —	26 1150	450
7713	Эгиринит с рибекитом и кар- бонатом	56	112	1,17	8 20	6 20	— —	— —	— —	28 90	450
7602	Карбонат-эгириновая	466	785	1,39	10 25	10 25	— —	— —	— —	15 70	450
21/67	Альбитит	156	602	0,6	— 25	— —	— 12	— 20	— —	— 38	450
2904	Карбонатизированный и пирит- тизированный куммингтони- товый сланец	79	566	0,33	— 25	— 24	— —	— 20	— —	— 94	450
7772	Гематит карбонатная руда	52,5	113	1,08	11 35	10 40	— —	— —	— —	— —	450
7601	Карбонат-эгириновая	326	446	1,7	20 20	42 40	— —	— —	— —	— —	450
7595	Эгири-карбонатная	8,1	177	0,25	10 10	25 30	— —	— —	— —	— —	450
7717	Железо-карбонатная	2,2	0,8	6,3	19 820	32 940	— —	— —	— —	— —	450
7752	Магнетит-рибекитовый сланец	180	393	1,07	6 80	7 10	— —	— —	— —	10 140	400
6/67	Эгиринит	140	169	0,2	— 38	— 56	— 13	— —	— —	— 70	400
7751	Магнетит-гематитовый роговик	893	565	3,68	6 30	7 40	4 25	— —	— —	— —	400
7719	Магнетит-гематит-эгириновая	350	340	2,16	6 50	9 80	4 40	— —	— —	— —	400
7711	Куммингтонитовый сланец	37,6	428	0,22	6 12	6 80	5 —	— —	— —	— —	400
7603	Магнетит-куммингтонитовый сланец с рибекитом и кар- бонатом	442	278	3,67	6 20	8 60	5 20	— —	— —	— —	350

27

Примечание: 1.  $J_{rt_1}$ ,  $J_{rt_2}$ ,  $J_{rt_3}$  — парциальные термостабильные намагниченности, полученные при охлаждении породы соответственно от 300°, 400° и 450 °С в лабора- торном магнитном поле. 2. Верхняя строка — величина  $H_c$ , нижняя —  $H \frac{1}{2}$ .

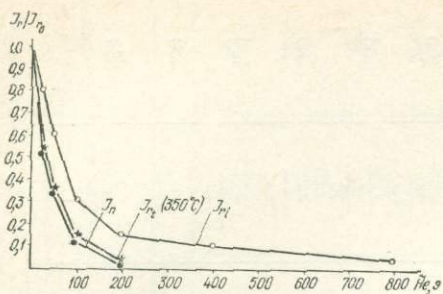


Рис. П.2. График стабильности идеальной и остаточной намагниченности магнетит-кумингтонитового сланца с рибекитом и карбонатом.

Намагниченность:  $I_{r1}$  — определенные в лабораторных термальных условиях,  $I_{r2}$  — остаточная,  $I_n$  — естественная остаточная

щелочного и карбонатного метасоматоза (рис. П.2 и П.3). Наличие в этих породах (наряду с вновь образованными) первичного магнетита дает основание предположить, что, исходя из закона аддитивности термоостаточной намагниченности, температуры проявления наложенного метасоматоза должны быть ниже 400—450 °С. Об этом свидетельствуют устойчивость естественной остаточной намагниченности образцов и резуль-

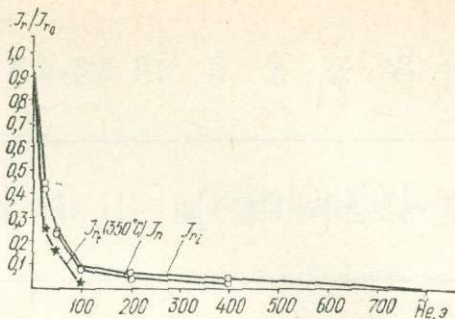


Рис. П.3. График стабильности идеальной и остаточной намагниченности эгиринита.  
э сл. обозначения те же, что и на рис. П.2.

таты определения температур по газожидким включениям.

На основании полученных данных можно сделать вывод, что температура регионального метаморфизма в районе в большинстве случаев была выше температур наложенных процессов (щелочного и карбонатного метасоматоза). Лишь становление тел гранитоидов и пегматоидов, а также первые стадии щелочного метасоматоза протекали в условиях, когда температура флюида была выше температуры регионального метаморфизма (см. обр. 36/67; 7734; 7761).

ТЕРМОБАРИЧЕСКАЯ ИСТОРИЯ УРАНОСОСНЫХ МЕТАСОМАТИТОВ  
В ЗОНАХ АЛЬБИТИЗАЦИИ АЛЮМОСИЛИКАТНЫХ ПОРОД

Породы ультраметаморфического комплекса

В ультраметаморфических породах включения были изучены в кварце и микроклине гранитов, мигматитов и пегматоидов. По особенностям агрегатного состояния и химизму их можно подразделить на четыре основные группы: первично-вторичные двухфазные (водный раствор — газ), вторичные двухфазные (водный раствор — жидкий  $\text{CO}_2$ , водный раствор — газ), вторичные многофазные (твердая фаза — раствор — газ), вторичные однофазные (водный раствор).

Для минералов изученных пород наиболее характерны и широко представлены включения первой группы с переменным объемом газовой составляющей (от 5 до 85 %). Гораздо реже и только в кварце встречаются вторичные двухфазные включения с  $\text{CO}_2$ , занимающим 30—15 % объема. При охлаждении таких включений ниже комнатной температуры (до 2—16 °С) в них появляется газовая фаза. Они заполняют многочис-

ленные трещины в кварце, а первичные располагаются единично или небольшими группами (два-четыре включения) в центральной части зерен. Вторичные двухфазные включения, как правило, более многочисленны и концентрируются по трещинкам скола и плоскостям спайности в самых различных направлениях. Размеры их чрезвычайно малы (от 3—5 до 25 мкм), форма неправильная, округлая, каплевидная, удлиненная, часто амёбовидная и дендритовая.

При термодинамических определениях изучено 840 включений трех первых групп. Установлено, что первично-вторичные двухфазные включения в кварце мигматитов характеризуются значительным объемом газовой фазы (40—85 %). Гомогенизация почти во всех случаях происходила в газовую фазу при температурах 440—530 °С. В то же время в ассоциирующем с кварцем микроклине включения содержат гораздо меньший объем газовой фазы и гомогене-

низируются при нагревании в жидкость при температурах 310—395 °С.

Первичные включения  $\text{CO}_2$  при комнатной температуре двухфазные (раствор — жидкий  $\text{CO}_2$ , занимающий до 60 % объема включения). При снижении температуры до 3—9 °С (температура гетерогенизации) в них появляется третья фаза (газ). Обратное нагревание приводит к исчезновению этой фазы при температурах 6—14 °С (температура частичной гомогенизации).

Проведенные 24 замера температур гомогенизации и гетерогенизации показали, что плотность жидкого  $\text{CO}_2$  при таких температурах колеблется в пределах 833—892 кг/м<sup>3</sup>. Так как полная гомогенизация включения в результате растворения водного раствора в жидком  $\text{CO}_2$  наступает при 440—460 °С, можно рассчитать, что давление в момент гомогенизации включений равнялось 240—290 МПа.

Первичные газопо-жидкие включения в кварце гранитов также имеют значительный объем газовой фазы (40—75 %). Гомогенизация их, как правило, происходит в газовую фазу при температурах 430—620 °С. Вместе с тем температуры гомогенизации ассоциирующего с кварцем микроклина гораздо ниже (310—390 °С). Газовая фаза в этих включениях составляет до 20—40 %.

Первичные включения  $\text{CO}_2$  в кварце гранитов при комнатной температуре двухфазные (раствор — жидкий  $\text{CO}_2$ ). Проведенные 37 замеров температур гетерогенизации (2—6 °С) и частичной гомогенизации (6—10 °С) показали, что плотность  $\text{CO}_2$  при этих температурах равна 864—892 кг/м<sup>3</sup>. Полная гомогенизация изученных включений происходила при температурах 440—480 °С с растворением водного раствора в  $\text{CO}_2$ . Вычисленное по этим параметрам давление равно 270—310 МПа.

В кварце пегматоидов газовая фаза первично-вторичных включений составляет 40—80 %. Гомогенизация таких включений в газовую фазу происходит

при температурах 428—520 °С. Объем газовой фазы в ассоциирующем с кварцем микроклине уменьшается до 10—40 %, а температуры гомогенизации до 338—393 °С. Изменяется и агрегатное состояние растворов. Во всех изученных случаях гомогенизация включений в микроклинах идет в жидкую фазу.

Включения  $\text{CO}_2$  в кварце пегматоидов содержат до 70—95 % жидкого  $\text{CO}_2$ . Температуры гетерогенизации таких включений 13—16, а частичной гомогенизации 18—22 °С. По 14 замерам плотность  $\text{CO}_2$  определена в 754—797 кг/м<sup>3</sup>. Полная гомогенизация таких включений происходит при температурах 437—450 °С с поглощением водного раствора  $\text{CO}_2$ . Вычисленное для этих условий давление равно 180—220 МПа.

Для кварца гранитов и пегматитов характерны трехфазные включения, содержащие твердую фазу. По форме кристалликов и оптическим свойствам этой фазы под микроскопом минералы-узники диагностированы как сильвин и галит. Оба минерала изотропны. Первый имеет форму вытянутых табличек и растворяется при 100 °С, второй образует хорошо ограненные кубики и растворяется при нагревании в диапазоне температур 140—165 °С. Полная гомогенизация таких включений происходит при температурах 360—380 °С.

В отдельных включениях встречен минерал-узник, который имеет игольчатую форму и прямое погасание. Судя по литературным данным, это сульфат щелочных металлов.

В кварцах пород ультраметаморфического комплекса также определены температуры гомогенизации вторичных включений, отображающих конечные этапы процесса минералообразования. Гомогенизация их всегда происходит в жидкую фазу. По температурам гомогенизации в них можно выделить три группы: 1) 304—400 °С, объем газовой фазы 14—40, 2) 205—290°, объем газовой фазы 10—30, 3) 127—188 °С, объем газовой фазы 5—15 %.

### *Натриевые метасоматиты*

В минералах метасоматических пород включения были установлены во всех разновидностях нерудных и рудных метасоматитов и в частично альбитизированных микроклиновых породах (сиенитах). В нерудных альбититах включения были изучены в альбите-I, альбите-II,

альбите-III, кварце-II, кварце-III, карбонате-III, микроклине и реликтовом кварце; в рудных альбититах — в альбите-I, альбите-II, карбонате-II, карбонате-III, кварце-II, кварце-III. В альбит-микроклиновых породах включения изучались в альбите-I, альбите-II,

кварце-II и микроклине. Всего было изучено 1193 включения.

Альбит-I псевдоморфно замещает полевые шпаты гранитов, часто зерно за зерно. Альбит, возникший по плагиоклазу, обычно замутнен (при увеличении в 2000 раз видна масса мелких включений) и серицитизирован. Наряду с серицитом встречается мелкозернистый карбонат-I, продукт деанортизации плагиоклаза. Альбит по микроклину характеризуется микропертитовым, решетчатым строением.

Мелкопластинчатый альбит-II (№ 0—2) — чистый, свежий, тонко сдвойникованный, иногда несдвойникованный. Альбит-III (№ 0—1) образует редкие тонкие секущие прожилки).

Крупные (2—3 мм) зерна кварца-I с облачным угасанием являются реликтами исходных гранитов. Кварц-II встречается в виде мелкозернистых мозаичных агрегатов вместе с альбитом-II. Кварц-III образует прожилки, секущие все минералы породы.

Карбонат-II ассоциирует со сфеном и урансодержащими минералами, в рудных зонах его количество возрастает, достигая иногда 5—7 %. Карбонат-III в виде прожилков, мелкозернистых агрегатов развивается по трещинкам, ассоциируя с альбитом-III и кварцем-III.

Все изученные включения в минералах натриевых метасоматитов можно разделить на две группы: первично-вторичные двухфазные (водный раствор — газ) и вторичные однофазные (водный раствор). Включений, содержащих жидкий  $\text{CO}_2$ , в минералах метасоматитов не обнаружено.

В газовой-жидких включениях (за исключением включений в реликтовом кварце) объем газовой фазы составляет 5—35 %. Во всех случаях гомогенизация происходила в жидкую фазу. Включения очень малы (0,003—0,005 мм), редко размеры их увеличиваются до 0,08—0,1 мм, форма обычно округлая, реже удлиненная и неправильная.

В альбите-I наибольший объем газовой фазы 15—35 %. Гомогенизация включений происходит при 216—286 °C. Характерной особенностью включений в кварце и альбите рудных альбититов является наличие минералов-узников. При изучении под микроскопом иммерсионного препарата удалось установить, что кристаллики, находящиеся во включениях, имеют светло-зеленую окраску.

Форма их округлая, столбчатая, неправильная. Нередко во включениях отмечается до двух и более минералов-узников, занимающих различное пространственное положение. Иногда они нарастают на стенки включения, но в большинстве случаев занимают центральное или близкое к нему положение.

При температурах 216—220° в таких включениях исчезает газовый пузырек, однако при дальнейшем повышении температуры до 450—500 °C (момент взрыва включения) и выдерживании этих температур в течение 5 ч минерал-узел не растворяется. По форме кристаллов он предположительно диагностирован как карбонат.

В альбите-II объем газовой фазы во включениях при комнатной температуре составляет всего 5—10 %. Очень часто при этих условиях пузырек находится в подвижном состоянии, что, вероятно, является результатом повышенной плотности газовой фазы. Гомогенизация таких включений в жидкость происходит при температурах 145—186 °C.

В альбите-III гомогенизация включений в жидкость происходит при температурах 127—140 °C.

Включения в кварце-II и кварце-III также характеризуются подвижным (при комнатной температуре) газовым пузырьком, объем которого составляет 5—15 %. Температуры гомогенизации кварца-II 140—170, а кварца-III 127—148 °C.

В приуроченном к рудному альбититу карбонате-II температуры гомогенизации включений находятся в узком интервале — 200—224 °C. Газовая фаза в таких включениях составляет 10—25 %. В карбонате-III объем газового пузырька уменьшается, составляя 5—10 %, а температуры гомогенизации включений снижаются до 107—150 °C. При комнатной температуре отмечено интенсивное движение газового пузырька. От замеренных температур гомогенизации включений в альбите, кварце и карбонате резко отличаются температуры гомогенизации включений в микроклине, находящемся в ассоциации с ними. Практически они не отличаются от температур гомогенизации включений в микроклине мигматитов, гранитов и пегматоидов.

Во всех изученных случаях гомогенизация происходит в жидкую фазу при температурах 310—398 °C.

Пространственно с микроклином совмещены зерна кварца, в которых обнаружены включения, гомогенизирующиеся в газ при температурах 424—583 °С.

### *Кварцевые жилы*

Наряду с комплексом метаморфических пород и натриевых метасоматитов были изучены газовой-жидкие включения в жильном кварце.

Кварцевые жилы на месторождениях выполняют трещинные зоны среди гранитов, мигматитов и пегматоидов, а также образуют многочисленные прожилки, согласные с телами альбититов и секущие их. Мощность жил различная: от первых сантиметров до 1,5 м. В зависимости от пространственного расположения мы выделяем две группы кварцевых жил: 1) среди пород ультраметаморфического и метаморфического комплекса и 2) в телах альбититов.

В кварце первой группы установлено два вида включений: двухфазные (водный раствор — газ) и трехфазные (водный раствор —  $\text{CO}_2$  — газ).

В первичных газовой-жидких включениях объем газовой фазы составляет 10—40 %. Гомогенизация происходит в жидкую фазу при температурах 325—394 °С. Эти температуры совпадают с температурами гомогенизации включений в микроклине вмещающих пород. Во вторичных включениях в кварце объем газовой фазы 5—15 %. Гомогенизация происходит также в жидкую фазу в широком интервале температур — 140—270 °С.

Для определения давления флюида в период заполнения жил изучались трехфазные включения. В них  $\text{CO}_2$  жидкий занимает 25—30 % объема, но в отдельных включениях и больше (до 65—90 %). Частичная гомогенизация таких включений происходит при тем-

пературах 28—30 °С в фазу жидкого  $\text{CO}_2$  (21 замер), что соответствует плотности 657—593 кг/м<sup>3</sup>. Полная гомогенизация включений отмечена при температурах 330—355 °С с поглощением водного раствора  $\text{CO}_2$ . По расчетным данным, этим температурам соответствует давление 90—110 МПа.

В жильных кварцах среди гранитов и мигматитов встречены аномальные субсингенетические неполнонарушенные включения. Они имеют газовую фазу, составляющую до 60 % включения, и окружены ореолом дочерних включений, образующихся при частичном удалении раствора основного включения.

Приуроченность нескольких разновидностей включений к одной микротрещинке или контроль микротрещинами разного возраста и ориентировки определенной разновидности включений свидетельствуют о процессе перенаполнения [105]. Очень редко отмечаются сингенетические включения с пузырьками прилипания. Характерными для них являются пузырьки пара кипящих растворов.

В жильном кварце второй группы первичные включения имеют газовую фазу, занимающую до 15—30 % его объема. Гомогенизация их происходит в жидкую фазу при температурах 248—290 °С. Эти температуры совпадают с температурами гомогенизации включений в альбите-I. Температура гомогенизации вторичных включений понижается до 119—176 °С.

Жидкого  $\text{CO}_2$  во включениях кварца второй группы встречено не было.

### *ТЕРМОВАРИЧЕСКАЯ ИСТОРИЯ УРАНОНОСНЫХ МЕТАСОМАТИТОВ, СВЯЗАННЫХ С ПЕГМАТОИДАМИ*

Для районов развития урановых месторождений, связанных с пегматоидами, характерны метаморфические породы, сформированные в условиях гранулитовой и амфиболитовой фаций метаморфизма.

Для определения температур и давлений нами исследовался кварц из пород чернокитового комплекса (гранулитовая фация метаморфизма): мигма-

титов, гранитов, пегматитов, кварцевых жил и зон окварцевания.

Для сопоставления с полученными результатами изучались также включения в кварце из линз и кварцевых жил в чарнокитах, а также в кварце пегматоидных жил, развитых среди пород гранулитовой фации в соседних районах. Размеры включений 0,001—0,03 мм, форма изометричная, реже вытянутая.

## Породы ультраметаморфического комплекса

Среди включений в кварце гранитов, пегматитов и мигматитов по особенностям агрегатного состояния выделяются четыре группы: первично-вторичные (водный раствор — газ), первичные двухфазные (водный раствор — жидкий  $\text{CO}_2$ ), первичные однофазные (жидкий  $\text{CO}_2$ ), вторичные однофазные (водный раствор).

Включения первой группы наиболее распространены. Определенные по ним температуры имеют широкий диапазон, что свидетельствует о длительном и многостадийном процессе формирования изучаемых геологических объектов. Объем газовой фазы изменяется от 7 до 75 %. Наибольший он во включениях в кварце гранитов. Эти же включения имеют и самые высокие температуры гомогенизации (450—620 °C). Иногда газовая фаза занимает до 85—90 % объема включения.

В голубом кварце гранитов обнаружены двухфазные и трехфазные включения с высоким содержанием  $\text{CO}_2$  (газ — жидкий  $\text{CO}_2$ , газ — жидкий  $\text{CO}_2$  — раствор).

Проведенные 25 замеров температур гетерогенизации (12—16 °C) и частичной гомогенизации (17—19 °C) позволили определить, что плотность  $\text{CO}_2$  при этих температурах равнялась 764—790 кг/м<sup>3</sup>. Учитывая, что полная гомогенизация трехфазных включений происходит при температурах 460—480 °C с поглощением водного раствора  $\text{CO}_2$ , можно вычислить, что давление в период минералообразования было 200—240 МПа.

Включения с жидким  $\text{CO}_2$  обнаружены и в голубом кварце пегматоидных жил. Обычно они трехфазные, и  $\text{CO}_2$  в

них составляет 40—45 % объема. Частичная гомогенизация таких включений происходит при температурах 28—30 °C в фазу жидкого  $\text{CO}_2$  (27 замеров), что соответствует плотности 593—657 кг/м<sup>3</sup>. Полная гомогенизация включений происходит при температурах 340—360 °C с поглощением водного раствора  $\text{CO}_2$ . Вычисленное по этим параметрам давление равно 100—120 МПа.

Из приведенных данных видно, что уменьшение температуры формирования минералов гранитов и пегматитов происходит на фоне снижения давления.

Для кварцевых зерен в мигматитах характерны мелкие (от 3,5 до 15 мкм) двухфазные включения (раствор — газ). По температурам гомогенизации можно подразделить их на две группы: с температурами гомогенизации, характерными для кварца гранитов (450—620 °C), и для кварца пегматоидов (340—360 °C). Включения второй группы резко преобладают (75 % от изученных в мигматитах).

Характерно, что в черном, коричневом и сером кварце пегматоидов исследуемого района находится гораздо меньше вторичных включений с температурами гомогенизации ниже 300 °C, чем в кварце из аналогичных пород в областях развития процессов карбонатного и натриевого щелочного метасоматоза. Размеры вторичных включений в этих кварцах 0,003—0,01 мм, располагаются включения цепочками по контактам зерен и трещинкам в них. Форма их изометричная, каплевидная, газовая фаза составляет 15—20 % объема включения.

## Породы гранулитовой фации метаморфизма (чарнокитовый комплекс)

Характерной особенностью пироксеновых гнейсов и гранитов чарнокитового комплекса, встречаемых в виде останцов различных размеров в полях мигматитов и пегматоидных гранитов и имеющих широкое площадное развитие к западу от изучаемой территории, является наличие обособлений линзовидного кварца мощностью от единиц до нескольких десятков сантиметров. Они вытянуты по длинной оси на расстояние от десятка сантиметров до первых метров и располагаются согласно с общим разгнейсованием пород.

По нашему мнению, эти обособления имеют вторичный, наложенный характер и приурочиваются к зонам разгнейсования и дробления вдоль тектонических швов. Подтверждением служат часто встречаемые в них останцы милонитов.

При исследовании в кварцевых обособлениях было обнаружено большое количество включений с жидким  $\text{CO}_2$  (до 80 % всего количества изученных включений). Размеры таких включений невелики (0,005—0,007 мм). Обычно они двухфазные (30 газа — 70 %  $\text{CO}_2$ ), но

широко распространены и трехфазные (40—60 газа — 10—20 CO<sub>2</sub> — 20—50 % раствора). Включения в зернах кварца располагаются по одиночке, группами и цепочками. Очень редки единичные, более крупные (до 0,05 мм в поперечнике) двухфазные включения (50—55 газа — 45—50 % раствора).

Проведенные 105 замеров температур гомогенизации описываемых включений показали, что CO<sub>2</sub> в них имеет меньшую плотность. Температура гомогенизации двухфазных включений (газ — CO<sub>2</sub>) 26—30 °С; такая же температура частичной гомогенизации у трехфазных включений. По таблицам можно определить, что подобные температуры соответствуют плотности CO<sub>2</sub> 593—600 кг/м<sup>3</sup>.

## II.2. О ДАВЛЕНИИ, ГЛУБИНЕ РУДООБРАЗОВАНИЯ И РАЗМАХЕ ОРУДЕНЕНИЯ

Различают два типа давления: всестороннее гидростатическое или геостатическое давление нагрузки, и одностороннее — тектоническое. Оба типа по-разному влияют на метаморфические и рудообразующие процессы.

Всестороннее давление ( $p$ ) связано с действием вертикально направленной силы тяжести. Оно характеризуется одинаковым напряжением в породах во всех направлениях и возрастает пропорционально глубине. Для колонны однородного вещества в гравитационном поле справедливо уравнение

$$p = \rho qz,$$

где  $\rho$  — плотность вещества,  $q$  — ускорение силы тяжести,  $z$  — глубина. Согласно этому уравнению (при  $q = 9,8 \text{ м/с}^2$ ), давление в основании колонны горной породы на глубине 1 км при плотности пород 2620 кг/м<sup>3</sup> равно 26 МПа, а в среднем для земной коры принимается рост гидростатического давления 30 МПа на 1 км глубины. Высокое геостатическое давление вызывает пластичность пород и благоприятствует минеральным реакциям, сопровождающимся уменьшением объема, а также увеличивает температуру плавления пород при отсутствии катализаторов (H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub> и др.). Так, без воды при давлениях свыше 500—600 МПа и температурах 1100—1200 °С плавления пород не происходит. Растворы или флюиды, заполняющие поры пород, испытывают всестороннее гидростатическое давление,

Большинство температур полной гомогенизации трехфазных и двухфазных включений (газ — раствор) лежат в узком интервале температур: 491—521 °С. Лишь небольшая группа таких включений имеет температуры гомогенизации 409—445 °С. При полной гомогенизации происходит растворение фаз в жидком CO<sub>2</sub>.

Располагающиеся цепочками вторичные включения (в которых часто при комнатной температуре отмечается движение газового пузырька) имеют температуру гомогенизации 110—190 °С.

Исходя из данных по частичной и полной гомогенизации трехфазных включений с жидким CO<sub>2</sub>, можно рассчитать, что давление в период минералообразования было 110—120 МПа.

величина которого зависит от глубины залегания пород.

Одностороннее давление вызывается столкновением блоков пород, растяжением в осевых частях сводовых поднятий и реализуется в виде тектонических перемещений и складчатости горных пород. Оно может быть различно направлено и проявляться в виде сжатия, растяжения или сдвига. Одностороннее давление, наложенное на гидростатическое, приводит к нарушению равновесия, вызывает передвижение пород и растворов, дополнительный нагрев пород в узких локальных зонах, влияет на распределение тепла в породах. Повышение его способствует более быстрому и высокому растворению компонентов пород, а также их плавлению. Одностороннее давление является главной причиной, определяющей миграцию вещества и перемещение растворов при метаморфизме.

Гидростатическое давление на растворы, заполняющие пустоты и трещины в породе, определяется из соотношения

$$p_{H_2O} = \gamma_p \frac{H}{10}, \quad (II.1)$$

где  $\gamma_p$  — плотность раствора,  $H$  — глубина залегания.

На той же глубине гидростатическое давление на породы будет

$$p_{п.гест} = \gamma_{п} \frac{H}{10},$$

где  $\gamma_{п}$  — плотность горных пород.

На малых глубинах, где количество сообщающихся полостей больше, гид-

ростатическое давление на растворы будет, вероятно, меньше, чем геостатическое, так как  $\gamma_n > \gamma_p$ . На значительных глубинах в области метаморфизма в результате дегидратации пород, значительного возрастания температуры и уменьшения проницаемости пород гидростатическое давление на растворы вследствие автоклавного эффекта может оказаться выше, чем геостатическое. Тогда уравнение (II.4) изменится с учетом внутреннего давления на флюиды:

$$P_{H_2O} = \gamma_p \frac{H}{10} + P_T,$$

где  $P_T$  — давление, создаваемое газами и вызванное повышением температуры  $\Delta P_T = f(T_\mu)$ , т. е. дополнительное давление, возникающее в растворе, определяется температурой ( $T$ ) и составом растворов ( $\mu$ ), точнее, количеством газобразующих компонентов раствора. Если  $P_T > P_n - P_{H_2O}$ , то растворы будут испытывать большее давление, чем вмещающие их породы. Согласно этому уравнению, с повышением температуры давление на растворы в закрытой системе может повышаться независимо от глубины залегания пород и геостатического давления.

Так как давление на растворы в значительной степени определяет ход метаморфических преобразований, то несомненно, что оно влияет на размещение метаморфических фаций пород и образование руд.

Тектонические напряжения, обусловленные внешним односторонним давлением, наложенные на гидростатическое и превышающие его, вызовут пластическую или хрупкую деформацию пород. Соотношение давлений будет

$$P_{эф} = P_{од} - P_n,$$

где  $P_{эф}$  — давление эффективное, вызывающее движение пород,  $P_{од}$  — давление одностороннее.

Если  $P_{эф}$  меньше модуля упругости пород, то произойдет пластическая деформация пород, сопровождающаяся образованием складчатых структур. В ходе процесса возникнут области выжимания пород, где будет происходить закрытие трещин и полостей, на растворы будет влиять направленное — одностороннее давление, и они будут передвигаться в сторону пониженных давлений. В одних местах областей выжимания могут создаваться очень высокие давления, которые приведут к кристаллиза-

ции соответствующих минералов. Экспериментальные работы [231] показали, что многие минералы образовывались при очень высоких давлениях: жадеит — при 1000—1200, дистен — от 1200—1300 до 1500—1700, жадеит в парагенезисе с кварцем — при 1500—2000 МПа. Совершенно невозможно предположить, что эти минералы формировались при геостатическом давлении; тогда это должно было бы происходить на глубинах 40 и даже 80 км, т. е. за пределами сиалической коры Земли.

В других местах областей выжимания (или пластической деформации) могут возникать области нагнетания, куда при благоприятных условиях проницаемости будут перетекать растворы из зон высоких давлений. В зонах выжимания усиливаются реакции дегидратации, будет происходить разложение неустойчивых в этой зоне гидратных минералов и обогащение растворов многими элементами породы.

Когда же одностороннее давление превысит предел упругости пород, будет осуществляться хрупкая деформация, возникнут области повышенной трещиноватости и тектонических разрывов, обладающие высокой проницаемостью. В них увеличатся межзерновые пространства, некоторые хрупкие минералы разрушатся или их кристаллические решетки деформируются, что увеличит не только проницаемость пород, но и химическое взаимодействие их с растворами.

В том случае, когда одностороннее давление будут испытывать только растворы, последние будут подниматься или перемещаться в сторону пониженных давлений. Породы при этом не будут перемещаться, хотя и воспримут некоторое давление флюидов, способствующее увеличению эффективной проницаемости пород.

Наиболее благоприятными условиями для мобилизации металлов будут такие, при которых породы испытывают одностороннее давление и одновременно по ним будут подниматься растворы под влиянием внешнего одностороннего давления на флюиды. При этих условиях эффективное давление на растворы будет складываться из собственно давления, созданного за пределами рассматриваемой области, и давления, передаваемого породами. В одних участках оно будет возрастать, в других уменьшаться и замедлять движение растворов. Движущее

усилие или эффективное давление на растворы ( $P_{эф.Н_2O}$ ) определяется соотношением

$$P_{эф.Н_2O} = P_{од.Н_2O} \pm P_{п.од},$$

где  $P_{од.Н_2O}$  — одностороннее давление на растворы,  $P_{п.од}$  — одностороннее давление на породы.

Геостатическое и гидростатическое давления в общем виде закономерно изменяются с глубиной, в то время как одностороннее накладывается на породы и растворы в отдельных зонах. При этом растворы способствуют нарушению установившихся равновесий в минеральных системах и вызывают подвижность рудных и сопутствующих им компонентов. Вследствие геотермического влияния односторонних давлений на растворы и породы, а также влияния газообразующих компонентов раствора в зоне метаморфизма создаются участки с очень высокими и низкими давлениями. В одних случаях образуются парагенезисы минералов, отвечающие высоким давлениям (жадеит — кварц, магнетит — гиперстен, ставролит — дистен, гранат — кордиерит), в других — отвечающие относительно низким давлениям (амфибол — магнетит, хлорит — халькопирит и др.).

Для ползукакрытых природных систем, относительно слабо связанных с внешней средой, характерны устойчивые геостатическое и гидростатическое давления. По геологическим условиям размещения метаморфизованных месторождений видно, что такие давления существовали на больших пространствах; при этом сохранялись минеральные парагенезисы, отвечающие определенному термодинамическому уровню метаморфической фации.

Часто информацию о температурах и давлениях мы получаем по реакциям твердофазных превращений, выражающихся в структурных модификациях минералов.

При фазовых переходах первого рода происходит перестройка кристаллической структуры вещества, сопровождающаяся выделением или поглощением некоторого количества тепла. Роль катализаторов таких реакций в природе выполняют растворы. Так, по полиморфным модификациям  $Al_2SiO_5$  (кианит, силлиманит, андалузит) можно получить информацию о геотермическом градиенте в процессе погружения, что дает возможность разграничить текто-

нические регионы с усиленным и ослабленным тепловым режимом.

Фазовые переходы второго рода связаны со степенью упорядоченности кристаллической структуры. Фазовые превращения, происходящие в полевых шпатах, амфиболах и пироксенах вследствие распределения атомов по нескольким структурным позициям, также дают ценную информацию о термобарическом режиме метаморфизма.

Следует заметить, что фактических данных о давлении, при котором происходило метаморфогенное рудообразование, значительно меньше, чем о температуре. Имеются достоверные определения давлений минералообразования по плотности  $CO_2$  в газовой-жидких включениях. Наиболее высокое давление получено для минералов метаморфогенных месторождений: 150—320 МПа. Для некоторых процессов альбитизации и связанных с ними месторождений давление изменяется от 60—80 до 150 МПа. Плутоно-гидротермальные среднетемпературные месторождения, судя по такого же типа определениям, образовались при давлениях 40—60 МПа, а низкотемпературные — при давлениях в пределах первых десятков мегапаскалей. Эти данные указывают на резкое отличие метаморфогенных месторождений от плутоно-гидротермальных, тем более гидрогенных.

По величине давления можно определить глубину, на которой происходило рудообразование. На самых больших глубинах (порядка 15—18 км) формировались, вероятно, метаморфизованные месторождения гранулитовой и амфиболитовой фаций, на меньших глубинах (от 3 до 5—6 км) — метаморфические и постгранитизационные месторождения, связанные с гидротермальными растворами метаморфогенного происхождения.

Мы уже указывали, что глубина залегания месторождений в настоящее время определяется не только глубиной рудообразования, но и величиной разрушения и смыва пород после рудообразования, а также вертикальным размахом оруденения, который определен для многих разведанных или отработанных месторождений. Урановое месторождение Эйс-Фей в районе Эльдorado в Канаде имеет протяженность по вертикали 1160 м. Урановые месторождения в джеспилитовой формации нижнего протерозоя достигают вертикального раз-

маха в 1100—1400 м. На других месторождениях, расположенных в гранитоидных породах, вертикальный размах определяется в 1200—1500 м. Исключение составляют метаморфизованные и некоторые автохтонные метаморфические месторождения, которые образовывались по горизонтали и вертикали на больших пространствах, где господствовали устойчивые термодинамические условия фаций метаморфизма. Например, месторождение золота Колар в Южной

Индии имеет размах оруденения свыше 3,5, магнетитовые руды Северного Криворожья — свыше 2,5 км; магнетитовые и мартитизированные руды Центрального Криворожья распространяются на глубины более 3 км и т. д.

Эти данные о глубине эндогенного рудообразования и вертикальном размахе оруденения являются основанием для оценки перспективных глубин обнаружения месторождений, не выходящих на поверхность.

## ИСТОЧНИКИ РАСТВОРОВ, ИХ СОСТАВ И КОНЦЕНТРАЦИЯ

### III.1. ВЫСВОБОЖДЕНИЕ ЛЕТУЧИХ ИЗ ГОРНЫХ ПОРОД В ПРОЦЕССЕ МЕТАМОРФИЗМА

Проблема источников водных растворов является важнейшим звеном в теории рудообразования метаморфогенных месторождений.

На основании изучения метаморфизма и связанного с ним рудообразования исследователи сделали вывод, что эти процессы протекали преимущественно в водной среде. Прогрессивный динамотермальный метаморфизм рассматривается в основном как процесс дегидратации пород. Развитие метаморфизма от низких ступеней к высоким состоит, прежде всего, в относительном уменьшении количества водных минералов. Породы высших ступеней метаморфизма содержат так мало воды, что регрессивный метаморфизм становится невозможным, и их минеральные парагенезисы сохраняются при выходе на дневную поверхность.

Рудообразование является неотъемлемым процессом метаморфизма, а последний совершается при температурах 300—1000 °С; соответственно рудообразование происходит с помощью горячих водных растворов или газовой-водных флюидов.

При метаморфических процессах вода выполняет ряд важных функций. Она является растворителем и переносчиком рудных компонентов, обуславливает высокое давление в порах и капиллярах и этим влияет на растворимость, подвижность и инертность различных компонентов. С помощью воды осуществляются обменные реакции при метасоматическом процессе рудообразования и заполнение полостей рудными минералами. Наконец, вода и пар служат переносчиками тепла и катализаторами процессов гранитизации.

При метаморфизме и сопровождавшем его метаморфогенном рудообразовании могут существовать несколько типов воды: а) не связанная, находящаяся в поровых пространствах метаморфизиру-

емых пород; б) связанная в минералах-гидратах метаморфизируемых пород; в) передвигающаяся из более высоких зон метаморфизма или областей гранитизации; г) поступившая в подготовительный период из подкорковых глубин Земли по глубинным разломам или другими путями; д) вадозные воды глубокой циркуляции на заключительных этапах.

Вода поровых пространств осадочных пород по формам связей с минеральным веществом породы подразделяется на несколько разновидностей. Свободная капиллярная вода заполняет поры и удерживается в них благодаря натяжению менисков воды; она не связана с уровнем грунтовых вод. Другая разновидность воды — в виде капель в очень узких капиллярах или углах более крупных пор. Эта вода прочно связана поверхностью мениска со стенками пор и под действием силы тяжести не передвигается. Гигроскопическая (адсорбированная) или физически связанная вода удерживается на частицах породы с огромной силой порядка 1000 МПа и обладает значительной вязкостью. Она удаляется из породы при температурах 105—110 °С. Пленочная, или слабо связанная, вода образует пленки на гигроскопической воде, передвигается медленно от участков с большим количеством пленочной воды к участкам с меньшим количеством ее.

Свежеосажденный осадок имеет пористость до 50 % и более. По подсчетам А. И. Германова, содержание воды в осадочных породах (без содержания ее в микротрещинах) таково: в песчаниках при пористости 12 % — 119 л/м<sup>3</sup>, в известняках при пористости 7,2—78 л/м<sup>3</sup> и в глинах при пористости 36 % — 360 л/м<sup>3</sup>. По данным Н. М. Страхова, пески содержат 20—25 влаги, алевролиты 30—60, тонкие пелитовые илы до 60—80 %. Очень много воды в хе-

Таблица III.4. Изменение влажности кембрийской глины при уплотнении ее различными нагрузками (по В. Д. Ломтадзе)

Нагрузка, МПа	Влажность глины, %		
	с дистиллированной водой	с 0,1 н. раствором NaCl	с 1 н. раствором NaCl
0,0	40,1	39,8	39,1
6	13,8	14,1	14,3
15	10,8	10,3	11,9
50	8,2	9,0	8,9
100	6,4	6,8	7,5
200	5,3	5,1	6,2
300	4,6	4,5	5,2
500	3,2	3,6	3,8

могенных и коллоидных осадках, в гидратах кремнезема, гидроксидах и силикатах железа и многих других осадочных породах.

Пористость глинистых сланцев зависит от глубины. На глубине 6000 м, или при одностороннем давлении около 200 МПа, пористость глинистых сланцев будет очень малой. Опытные данные В. Д. Ломтадзе показали, что с увеличением нагрузки глины теряют воду, независимо от количества растворенных в ней веществ. Так, глина, имеющая около 40 % воды, при нагрузке в 500 МПа сохраняет ее лишь 3,2—3,8 % (табл. III.4).

Особенно интенсивно на перемещение растворов влияет деформация горных пород. Геологические наблюдения показали, что метаморфические породы характеризуются складчатостью, пронизаны сетью жил и осложнены мелкими формами, свидетельствующими о переносе вещества потоками флюидов. Движение флюидов в природе является следствием тектоно-метаморфического процесса.

Как видно из приведенных данных, осадочные породы, особенно глины, содержат большие массы воды, значительная часть которой относится к поровой, не связанной.

Вода, связанная в минералах, или гидроксильная, играет значительную роль в балансе источников метаморфических растворов. Она представляет больший интерес, чем поровая, так как не удаляется из породы простым выжиманием или незначительным подогревом в начале метаморфизма, а удерживается до значительных температур.

Связанная вода подразделяется на две группы: а) конституционная, которая находится в кристаллической решетке минерала в виде ионов  $\text{OH}^-$  и  $\text{H}^+$ ,

т. е. образуется лишь при полном разрушении решетки минерала, когда перестает существовать само химическое соединение, что происходит при температурах свыше 400 °С; б) кристаллизационная, находящаяся в решетке в виде нейтральных молекул  $\text{H}_2\text{O}$ ; при потере этой воды и разрушении кристаллической решетки вещество сохраняет общую химическую структуру.

Среднее содержание связанной воды для пород, подвергшихся метаморфизму, по данным Дж. Ферхугена, составляет 2—3, для сланцев 5, для песчаников 1,6, для известняков 0,8 %. По данным Л. В. Пустовалова, глубоководная красная глина содержит 7,04 связанной воды, голубой и зеленый океанический ил 7,18, глины из штата Вашингтон (США) 11, диаспоровая глина из района Миссури до 13,37 %. Во многих аутигенных минералах осадочных пород содержится большое количество связанной воды. В нонтроните, бейделите и монтмориллоните ее более 13,64, каолините 13,96, гибbsite 34,65, вермикулите 19,96 %.

С повышением температуры и давления водосодержащие минералы становятся неустойчивыми, и на их месте кристаллизуются другие, устойчивые для этих условий, безводные минералы. Опытные данные подтверждают потерю воды этими минералами при нагревании. Так, нонтронит при нагревании до 100 °С теряет около 70 воды, а монтмориллонит около 20 %. Большая часть метаморфических пород — гнейсы, кристаллические сланцы, кварциты и значительная часть мигматитов — образовалась из осадочных пород, содержащих в среднем более 5 % свободной и связанной воды.

Преобразование осадочных пород в метаморфические фации зеленых сланцев и дальнейший переход к амфиболитовой, а затем гранулитовой фациям сопровождается выделением больших масс воды. Породы фации зеленых сланцев содержат около 3 воды, амфиболитовой около 0,7—1,0, гранулитовой 0,35 %. А. А. Сауков, исходя из потери породами при метаморфизме примерно 4 % воды, подсчитал, что 1 км<sup>3</sup> осадков высвобождает в общей сложности около 100 млн. т воды, не считая больших масс, высвобождаемых в процессе диагенеза и литификации. Как справедливо указывал А. Г. Бетехтин [29, 30], значительная часть этих вод уходила из

пород на начальных стадиях метаморфизма. Это, вероятнее всего, относится к свободной и физически связанной воде, удаляющимся при температуре около 100 °С. Значительная часть воды выделялась на различных ступенях метаморфизма и шла на образование метаморфических гидротермальных растворов. Так, конституционная вода выделяется при температуре выше 400 °С. По данным Дж. Ферхугена, диаспор и бейделит теряют воду при температуре 550, брусит при 400—500, хлориты вплоть до 800 °С.

В ходе метаморфизма проявляется общая тенденция постепенной дегидратации пород с повышением температуры и давления. Характерные для низких ступеней метаморфизма парагенезисы минералов (хлорит — серицит — каолинит) отсутствуют на высоких ступенях метаморфизма, где породы сложены амфиболами, пироксенами, гранатами и другими минералами.

Воды, перемещенные из зон высокой степени метаморфизма, или областей ультраметаморфизма, появляются в наложенных метасоматических образованиях в породах низких ступеней метаморфизма. Это широкие зоны щелочно-кальций-углекислого, кремнистого и других типов метасоматоза, развитые в складчато-разрывных структурах метаморфических пород докембрия.

Растворы зарождались в нижних частях подвижных зон в результате последовательного превращения осадочно-вулканогенных пород в сланцы, амфибол-пироксеновые образования и различные гранулиты. При подъеме растворов в область амфиболовой зоны возникали очаги выплавления, сопровождающиеся образованием мигматитов, анатектитов и гранитов. Вероятно, эти растворы формировались в процессе полиморфной, электронной, фазовой и химической перестройки вещества мантии Земли, которая считается главной причиной тектонических движений в подвижных зонах.

Воды, поступающие из подкорковых глубин (ювенильные), очевидно, являются носителями тепла, обусловившего метаморфизм пород. Возможно, они транспортировали значительные массы щелочных элементов (натрия и калия), явившихся химическими агентами метаморфизма, гранитизации, дегазификации и щелочного метасоматоза. Д. С. Коржинский [144] называет подоб-

ные растворы трансмигматическими. Они выделяются из зон базального или перидотитового состава. По мере их подъема в связи с охлаждением в области надкритических температур степень диссоциации сильных кислот возрастает, и растворы становятся способными не только к магматическому замещению, но и к дегазификации исходных пород. Подтверждением существования ювенильных вод являются такие факторы:

1. Относительно высокое содержание изотопа  $^{18}\text{O}$  в водах фуморальных возгоров вулканов Авача на Камчатке, Эбеко на о-ве Парамушир (Курильская гряда), гейзеров Йеллоустонского парка в США. Около 5—10 % всех геотермальных источников, известных на земном шаре, имеют высокое содержание изотопа  $^{18}\text{O}$  и, по-видимому, в их формировании принимали значительное участие ювенильные воды.

2. Термодинамические расчеты Э. Б. Чекалюка. С их помощью можно экстраполировать данные растворимости воды в силикатах до глубин верхней мантии Земли, где находится точка инверсии; ниже этой точки растворимость воды с увеличением давления будет понижаться. На основании этих расчетов можно предположить, что ниже 110 км на глубину из силикатного расплава, содержащего 6 % растворенной воды, вода выделяется путем ретроградного кипения. При меньшем содержании воды в расплаве точка ретроградного насыщения будет находиться ниже. Понижение температуры также влияет на понижение точки ретроградного насыщения. На этом основании Э. Б. Чекалюк сделал вывод о существовании в среде мантии разгазированного вещества на глубине ниже 110 км. Это совпадает с сейсмическими данными В. А. Магницкого о существовании «размягченного слоя» в мантии на глубинах 100—200 км, состояние которого близко к расплавленному. Таким образом, можно предположить выделение летучих, включая пар воды, из зоны «размягченного слоя» мантии и поднятие их при благоприятных условиях в земную кору.

3. Во многих местах совместное поднятие по зонам глубинных разломов рудных растворов и базальтовидных магм, относящихся, вероятно, к нижним слоям земной коры или верхней мантии земли. Рудные растворы, образующиеся при вулканических процессах, несмотря

на явно смешанное происхождение, насыщаются минеральными веществами под действием вулканических процессов [146]. Зоны глубинных разломов, по которым поднимались базальтоидные магмы, нередко протягиваются на сотни и тысячи километров и в них находится множество однотипных рудных образований, независимо от меняющихся локальных условий. Размещение рудных месторождений в таких зонах подчинено общим закономерностям, связанным, вероятно, с изменением поступающих растворов по глубинным разломам.

Происхождение таких вод пока еще загадочно. Однако в последние годы проведены экспериментальные работы, на основании которых можно предположить, что в безводных силикатах мантии присутствует гидроксил, замещивший атомы кислорода. Это подтверждает однородное распределение воды во всей толще мантии. При определенных условиях такая вода могла выделиться из мантии.

Существенным источником рудоносных растворов при метаморфогенном рудообразовании могли быть вадозные воды — инфильтрационные, или реликтовые, подземной гидросферы. Термальные воды вадозного происхождения часто обуславливают выход на поверхность земли геотермальных вод и паров, имеющих изотопный состав кислорода, отвечающий атмосферным водам. Многочисленные выходы горячих вод приурочены к полям и поясам тепловых аномалий земного шара. К районам проявления таких вод относятся Грейт-Рифт-Валли (Африка), проходящий через Эфиопию, Кению, Уганду, Танзанию и Восточное Конго; прибрежная горная цепь Северной и Южной Америки, захватывающая Йеллоустонский парк, знаменитый своими гейзерами; Камчатская зона, проходящая через Курильские о-ва, Японию, Филиппинские о-ва, Индонезию до Новой Зеландии; зона Исландии и Азорских о-вов в Атлантике; Гавайя и Фиджи в Тихом океане, а также отдельные участки, например, Рудные горы (Чехословакия) и др.

Многочисленные исследования геотермальных вод и паров воды, поднимающихся из глубин, показали, что 90—95 % их имеют характерное для вадозных вод соотношение легкого и тяжелого кислорода. Воды термальных источников (Главного Шпруделя, Кар-

ловых Вар, кратера Эбеко, гейзера Великан на Камчатке) очень близки по изотопному составу кислорода к водам сибирских рек (Амура, Енисея) и оз. Байкал. Эти данные свидетельствуют, что формирование термальных источников происходило за счет нисходящего проникновения поверхностных вод. Инфильтрационные воды глубинной циркуляции формировались в областях благоприятного рельефа. Они проникали на значительные глубины, где нагревались благодаря геотермическому градиенту или вследствие выделения тепла при химических реакциях. Эти воды по пути своего движения участвовали в различных химических реакциях и способствовали минерализации рудогенных элементов горных пород. В последующем они могли подниматься на поверхность с глубин 1,5—2,0 км в виде термальных, сильно минерализованных растворов.

Вадозные воды в подземной гидросфере, кроме того, могут трансформироваться в минерализованные захороненные воды высыхающих бассейнов — эвапоритов. Поэтому захороненные подземные воды обычно интенсивно минерализованы и находятся в равновесии с окружающей средой. Когда же они подвергались подогреву или тектоническим дислокациям, то приобретали агрессивный характер и могли растворяться, переносить рудогенные элементы и способствовать их отложению.

Исследование возможных источников вод показало, что они полигенны по происхождению, состав и формы выделения их разнообразны, в дальнейшем они могли образовывать метаморфогенные рудные растворы. Происхождение таких растворов зачастую смешанное, хотя существует и некоторая специализация их.

Воды поровых пространств вместе с вадозными водами глубинной циркуляции, вероятно, были главными составляющими растворов метаморфизованных и метаморфических месторождений низких ступеней метаморфизма. Воды, связанные в гидратных минералах, были основной частью растворов этих же месторождений, но средних и высоких ступеней метаморфизма. Воды, поднимающиеся из зон ультраметаморфизма (гранитизации), являлись составной частью рудных растворов, приведших к образованию ультраметаморфических месторождений.

Возникающие при метаморфизме рудные растворы перемещались в породах с тенденцией к поднятию из области высоких давлений в область низких. Премущественное перемещение растворов по сравнению с породами при приложении дифференциального напряжения определяется их вязкостью. Флюид имеет вязкость 0,1 П, если скалывающее напряжение в 0,1 Па способно поддерживать скорость деформации в 1 см/с между двумя параллельными плоскостями, отстоящими друг от друга на 1 см ( $1 \text{ П} = 10^{-5} \text{ с}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$ ). Сопоставление показало, что вязкость горных пород в  $10^{15}$ — $10^{20}$  раз больше, чем вязкость растворов. Поэтому горные породы выступают как практически твердые тела. Дифференциальные напряжения в земной коре могут достигать значительных величин. Так, в осадках Францисканской формации на западном побережье Калифорнии [256] в некоторых породах зерна альбита замещены жадеитом, а кальцит превращен в арагонит, что при существующих в породах минеральных ассоциациях свидетельствует о давлении 900—1000 МПа.

Эти напряжения, а также увеличение давления с глубиной способствуют закрытию пор горных пород, что является реакцией системы, направленной на достижение гравитационного равновесия. Этот процесс сопровождается сложными реакциями растворения и переотложения вещества. Зерна, находящиеся в напряженном состоянии, обладают большей растворимостью. В результате происходит растворение минеральных зерен, находящихся в локально напряженном состоянии или несущих нагрузку вышележащих толщ, и рост новых в области пониженного давления.

Вследствие малой проницаемости пород на глубинах в первые километры растворы, стремясь вверх, поднимают породы и создают трещины гидравлического разрыва. В таких условиях давление поровых растворов приближается к литостатическому, т. е. определяется средней плотностью и мощностью перекрывающей толщи.

Наряду с процессами дегидратации при достижении определенных температур происходит разложение карбонатов с выделением  $\text{CO}_2$ , сульфидов, сульфатов с освобождением серы, появляется во флюиде также фтор, который часто замещает ОН в гидроксилсодержащих минералах. Часть летучих образуется за

счет разложения при метаморфизме комплексных органических соединений системы  $\text{H} - \text{C} - \text{S} - \text{O} - \text{N}$ , сформировавшихся за счет биологических компонентов на дневной поверхности.

Степень устойчивости минералов при метаморфизме зависит от температуры, давления и размеров зерен и определяется равновесным давлением паров входящего в минерал летучего компонента.

Давление паров быстро возрастает с повышением температуры, и если в определенной обстановке внешнее давление летучего компонента меньше, чем равновесное для данного минерала, то начинается его разложение с выделением летучей составляющей. Так как давление поровых растворов и геостатическое давление практически выравниваются со средних глубин земной коры, реакции дегидратации и разложения минералов, содержащих летучие компоненты, будут контролироваться геотермическим градиентом и областями разуплотнения. Эти реакции, а также реакции растворения минералов, формируют химизм природных растворов и флюидов.

Генераторами метаморфических вод являются практически все разновидности пород земной коры — от осадочных до метаморфических. По оценке Н. Я. Денисова [89], в глинистых породах литосферы сосредоточено  $1,1 \cdot 10^{15}$  т воды, т. е. она занимает 0,65 % объема всей гидросферы. В гранитоидах весовая концентрация воды, по данным более 1000 анализов, составила 0,5—1,7 % [233]. Среднее ее содержание в базальтах 1,62 % [305]. При палингенном выплавлении гранитов из гнейсовых пород из 1 км<sup>3</sup> гранитизированных гнейсов высвобождается 6,2 млн. т воды [154]. Присутствие гидроксилсодержащих минералов ожидается даже в эклогитах и перидотитах верхней мантии [151]. Если принять продолжительность метаморфического цикла пород 100—200 млн. лет (с учетом всех этапов обезвоживания, вплоть до образования гранулитовой фации), то объем метаморфогенных вод, генерируемых породами земной коры, составит 10 млрд. т/год [120].

Однако эти усредненные цифры при всей их внушительности недостаточно информативны, поскольку основаны на простых сравнениях содержаний связанной воды в свежих и измененных образованиях. Чтобы получить более кон-

кретное представление о масштабах генерации метаморфогенного раствора в пределах определенного массива или блока пород за определенный промежуток геологического развития региона, например, на протяжении этапа активизации, необходимы специальные сопоставления.

Лучше всего процесс генерации метаморфогенного раствора можно проследить на примере пород, подвергшихся стрессовым воздействиям при дислокационном метаморфизме, т. е. под влиянием совокупности метаморфогенных преобразований, которые обуславливаются подвижками по разломам и сочетаются с метасоматозом и рудообразованием по зонам разгрузки. В такой геологической обстановке стресс затра-

гивает ограниченный объем пород, и у исследователя появляется возможность сопоставить измененные образования с прилегающими неизменными того же возраста и того же минерального состава. В качестве объектов сравнения целесообразно выбирать толщи с изначально низким влагосодержанием, в основном определяемым содержанием гидроксильной воды, т. е. воды, локализованной во вмещающих минералах в виде ОН-групп.

Ознакомимся с физической сущностью процесса дегидратации, которому принадлежит преимущественная роль при метаморфогенном обезвоживании консолидированных толщ недр, происходящем в условиях повышенных температур и давлений.

### Механизм генерации воды при метаморфогенных преобразованиях гидроксилсодержащих минералов

Из существующих моделей обезвоживания гидроксилсодержащих минералов наиболее теоретически обоснованной представляется квантово-механическая Ф. Фройнда [301]. Пригодность фундаментальных законов квантовой механики для объяснения процессов обезвоживания он обосновывает тем, что сила связи в ОН-группе по сравнению с обычной ионной связью очень велика, поскольку протон водорода полностью располагается в сфере электронной оболочки иона кислорода; радиус иона кислорода составляет, как известно, около  $1,4 \cdot 10^{-10}$  м, а расстояние протона водорода  $H^+$  от ядра кислорода не превышает  $1,0 \cdot 10^{-10}$  м. Поэтому рассматриваемая система, отличающаяся достаточной жесткостью, может воспринимать энергию не в любом количестве, а только квантами. Возбуждение такой системы, ее переход на более высокий энергетический уровень происходит не постепенно по мере поступления энергии

извне, а дискретно, в соответствии с полученными квантами энергии (рис. III.1).

В интересующей нас системе атомы водорода и кислорода связаны друг с другом только в форме ОН-групп. Молекулы воды могут формироваться в ней лишь за счет объединения одной из ОН-групп с протоном водорода, ранее принадлежавшем другой ОН-группе. Но чтобы это произошло, необходимо перевести систему на более высокий энергетический уровень, который обеспечил бы такое увеличение амплитуды колебания ОН-группы в кристаллической решетке минерала, что у протона появилась бы возможность преодолеть потен-

Рис. III.1. Ветвление решений по мере удаления системы от равновесия [190].

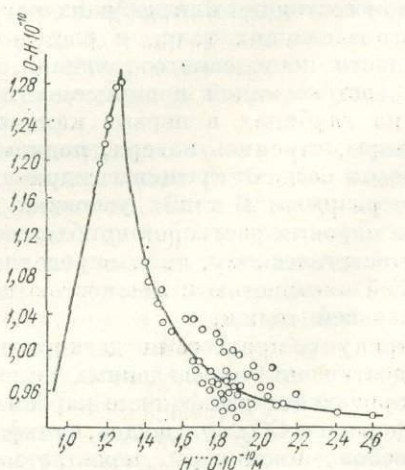


Рис. III.2. Корреляция величин расстояния ковалентной связи O — H и водородной связи H...O молекула воды

циальный барьер и совершить элементарный диффузионный скачок к соседнему участку решетки (рис. III.2).

Расчеты показали, что при существующей в ОН-группе силе связи для возбуждения ОН-валентных колебаний, достаточных для протонного переноса, необходима температура, превышающая 5000 °С. На самом же деле процесс дегидроксилизации происходит при значительно меньших температурах. Например, у каолинита основная масса гидроксильной воды удаляется в интервале 400—525 °С. В искусственно приготовленной системе кремнезем — глинозем с содержанием гидроксильной воды 6 % последняя, по данным ЯМР, удаляется при температурах 350—400 °С [319].

При квантовомеханическом подходе это противоречие легко разрешимо. Оказывается, протон можно освободить от связи с кислородом и позволить ему совершить диффузионный скачок и без возбуждения ОН-валентных колебаний. В физике это явление получило название туннельного эффекта.

Туннельный эффект заключается в способности микрочастиц при определенных условиях пройти сквозь потенциальный барьер, т. е. сквозь такую область пространства, где потенциальная энергия частицы оказывается больше ее полной энергии. Это — типично квантовое явление, оно действительно только для микробъектов и обусловлено волновыми свойствами последних. Прозрачность потенциального барьера зависит от микроструктуры объекта, поскольку каждый объект имеет свою ширину и высоту барьера.

Таким образом, протонный перенос между ближайшими ОН-группами в структуре гидроксилсодержащих минералов, благодаря туннельному эффекту, может произойти при значительно меньших температурах, чем показывают расчеты, не учитывающие волновой природы микрочастиц. Соответственно более низкие температуры потребуются и для образования молекул воды. При этом немалая роль принадлежит самой решетке, в которой связаны ОН-группы. Ее собственные колебания, возбуждаемые за счет поглощения квантов энергии при сравнительно умеренных температурах, способствуют возникновению протонных колебаний такой частоты, которая благоприятствует закреплению протона на незанятых энергетических

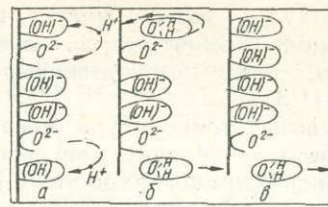


Рис. III.3. Обезвоживание при дегидроксилизации в результате протонного переноса в соответствии с моделью [301]

ческих уровнях ближайших ОН-групп и преобразованию последних в молекулы воды (рис. III.3, а). Время жизни возникшей таким образом молекулы воды невелико — не более  $10^{-10}$ — $10^{-12}$  с. Но и этого столь небольшого периода ее существования оказывается достаточно, чтобы при благоприятных условиях она успела совершить элементарный диффузионный скачок к соседнему участку решетки.

Преобразование ОН-групп в молекулу воды ведет к мгновенному исчезновению заряда и резкому уменьшению силы ее связи с ионами решетки вмещающего минерала. Молекула приобретает способность к более интенсивному колебанию и вращению, а также благоприятную возможность для реализации диффузионного скачка (рис. III.3, б).

Такое перемещение, однако, не всегда спасает вновь возникшую молекулу воды от разрушения. При нормальных условиях возможности для диффузионных перемещений молекул воды в плотно упакованной кристаллической решетке весьма неблагоприятны. Помимо того, что в этой решетке чрезвычайно мало вакансий, которые могли бы принять молекулу воды, для самой молекулы вследствие вращения требуется значительно больше места, чем для ОН-группы при той же температуре. Поэтому вероятность того, что молекула воды, совершая диффузионный скачок, сможет повторить его еще раз, очень мала, и почти все возникающие в ненарушенной решетке гидроксилсодержащих минералов молекулы воды сразу же разрушаются.

Но если в рассматриваемой кристаллической решетке имеются участки дислокаций или же если образование молекул воды происходит в непосредственной близости от границ кристалла, история генерированных молекул воды может оказаться иной. В такой обстановке возможности для многократных диффузионных скачков резко возрастают,

и молекулы воды могут в конце концов оказаться за пределами решетки, т. е. десорбироваться (рис. III.3, е).

Чем выше температура среды, тем благоприятнее условия для десорбции. Начинаясь с приповерхностных или нарушенных частей гидроксилсодержащих минералов, процесс десорбции высвобождает вакансии для новых порций вновь образованных молекул воды, диффундирующих из внутренних пространств кристалла.

При процессах обезвоживания большое значение имеет подвижность дислокаций, которые перемещаются в пределах кристаллической решетки минерала под влиянием внешних полей напряжений. Подвижность дислокаций определяется их шириной. Чем они шире, тем меньше напряжение потребуется для их перемещения, и наоборот, при малой ширине внешние напряжения должны быть достаточно велики. Скорость перемещения оказывается тем большей, чем выше приложенное напряжение и температура кристалла.

Трансляция поры, имеющейся в твердом теле, может также возникнуть под влиянием направленной диффузии вакансий, вызываемой действием разного рода полей. К таким полям можно отнести градиент температуры, поле неоднородного упругого напряжения и т. д. Скорость поступательного перемещения поры пропорциональна ее размеру. В процессе движения форма поры не меняется. Такое смещение поры с линейным размером  $10^{-3}$  см по направлению к грани кристалла экспериментально было показано на кристалле NaCl [155].

В процессе перемещений дислокаций и пор за границы вмещающего минерала будут удаляться и локализующиеся в их пределах молекулы воды. Одновременно должны будут покинуть минерал хозяин и элементы-примеси, которые образуют вокруг дислокаций скопления, получившие название «облако Коттрелла». Геохимическую значимость таких скоплений в качестве возможного источника наложенных рудных концентраций во вмещающих породах подчеркивал А. В. Копелиович [141]. Физическая сущность предрасположенности к концентрации элементов-примесей вблизи дислокаций связана со следующими особенностями их положения в структуре минерала.

Характерным признаком любого твердого тела является наличие в нем значительных градиентов напряжения, источником которых могут быть концентрационные и структурные неоднородности. Несимметричными полями внутренних упругих напряжений окружены также участки дислокаций, в результате чего образуются зоны растяжения и сжатия. Структурные напряжения, влияя на характер диффузионных процессов в кристалле, могут вызвать дрейф примесных атомов, т. е. перемещение их под действием градиентов напряжения. Свободная энергия дислокации уменьшится, если размеры атомов будут отвечать размерам атомных мест, окружающих дислокацию. Поэтому перемещение элементов-примесей в направлении дислокаций системе энергетически выгодно, приближает ее к состоянию равновесия. Примесные атомы с большими радиусами соберутся при этом в зонах растяжения, а с малыми — в зоне сжатия [148].

Так, вокруг дислокаций формируется «облако Коттрелла», которое препятствует перемещению дислокации внутри кристалла. При достаточно высоких внешних напряжениях сопротивление, оказываемое «облаком Коттрелла», может быть преодолено, и дислокация начнет дрейфовать вместе с ним. В конечном счете она может выйти за пределы кристаллической решетки, преобразуясь в трансляционный сдвиг, т. е. в элемент пластической деформации кристалла. При этом в межкуристаллическом пространстве вместе с элементами-примесями окажутся молекулы воды, концентрирующиеся на участках дислокаций.

Таким образом, обезвоживание под воздействием внешних напряжений гидроксилсодержащих минералов сопряжено во времени с удалением из них элементов-примесей и представляет собой элементарный акт формирования метаморфогенного раствора.

Температура дегидроксидизации в условиях эксперимента зависит от продолжительности нагрева. При существующих скоростях термического анализа начальная стадия обезвоживания каолинита происходит при температуре 400, а при 525 °C минерал почти полностью лишается гидроксильной воды. В то же время при непрерывном нагревании в течение 336 ч каолинит теряет почти половину гидроксильной воды

уже при 365—370 °С [345]. Таким образом, проявление туннельного эффекта зависит не только от температуры, но и от времени.

Математически скорость реакции обезвоживания как функцию времени можно выразить с помощью уравнения Аррениуса

$$k = Ae^{-E/RT},$$

где  $k$  — константа скорости,  $A$  — константа реакции обезвоживания,  $e$  — энергия активации реакции обезвоживания. Величина  $A$  для каждой реакции имеет свое значение. Как показывают расчеты Э. Д. Лейси, при температуре дегидратации глин разного состава  $\lg A$  меняется от 5,82 до 10,43.

Из приведенного уравнения следует, что чем ниже температура среды и выше энергия активации обезвоживания, тем скорость реакции чувствительнее к изменению температуры. Другими словами, соответствующая реакция завершится и при более низких температурах, но для этого потребуется значительно больше времени. Так, при  $E = 837$  КДж/моль реакция между минералами, протекающая при 300° за 1 с, завершится и при 200 °С, но для этого потребуется 200 млн. лет.

В физической сущности влияния фактора времени могут помочь разобраться данные ИК-спектров гидроксилсодержащих минералов, полученных при разных температурах опыта. Как известно, одной из характеристик состояния воды в минеральных системах является величина относительной интенсивности поглощения свойственных ей полос ИК-спектра. При снижении влаги в системе одновременно уменьшается интенсивность соответствующих полос.

Для рассмотрения хода обезвоживания глин при температурном воздействии пробы гидрослюдистой глины нагревались от 20 до 250—275 °С с одновременной съемкой их ИК-спектра. Падение интенсивности поглощения на всем изученном интервале температур, свидетельствующее о процессе обезвоживания, отмечалось не только для полос при 1630 и 3400 см<sup>-1</sup>, характеризующих поведение легко удаляемой при нагревании молекулярной воды, но и для полосы при 3620 см<sup>-1</sup>, основной вклад в которую вносят валентные колебания внутрислоевых структурных ОН-групп гидрослюдистых минералов (табл. III.2). При охлаждении образца до ком-

Таблица III.2. Относительная интенсивность поглощения ИК-полос воды гидрослюдистой глины при разных температурах среды, %

Температура опыта, °С	При 1630 см <sup>-1</sup>	При 3400 см <sup>-1</sup>	При 3620 см <sup>-1</sup>
20	2,3	4,5	14
50	2	2,7	12,8
100—120	2	2,4	11
150—170	1	Очень мало	11
200	Очень мало	1,5	11
250—275	»	1,7	10

Примечание: аналитик Б. П. Солпшев.

натной температуры первоначальная интенсивность полосы при 3620 см<sup>-1</sup> полностью восстановилась. Уменьшение интенсивности полос, отвечающих валентным колебаниям структурных ОН-групп, при сравнительно низких температурах отмечалось и для каолинита [84].

Этот феномен можно объяснить туннельным эффектом. Процесс делокализации протона, способствующий протонному переносу между ближайшими ОН-группами в глинистом минерале, как явствует из модели обезвоживания Фройнда, ведет к неустойчивому образованию молекул воды при температурах, значительно меньших, чем требовалось для начала дегидроксилизации. В ИК-спектре процесс учащающегося с ростом температуры образования и разрушения (мерцания) молекул воды в решетке глинистого минерала проявляется в ослаблении интенсивности полосы при 3620 см<sup>-1</sup>, хотя самой дегидроксилизации в заметных масштабах не происходит. Однако какая-то часть мерцающих молекул воды, возникающих в кристаллической решетке близ участков дислокаций, благодаря диффузионным скачкам может десорбироваться (рис. III.4). Такая низкотемпературная десорбция, не осязательная за небольшой промежуток времени, может приобрести заметные размеры при большей продолжительности наблюдений.

Таким образом, влияние фактора геологического времени на обезвоживание пород рассматривается как статистическое накопление вероятностей десорбции молекул воды, возникающих в решетке гидроксилсодержащих минералов благодаря туннельному эффекту пере-

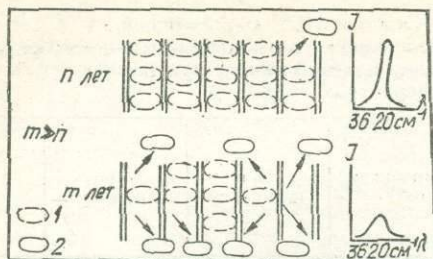


Рис. III.4. Влияние фактора времени на обезвоживание гидрослюдистой глины.

Молекула воды: 1 — мерцающая, 2 — устойчивая

носа протонов между соседними структурными ОН-группами.

К геологическим факторам, благоприятствующим снижению температуры дегидроксидизации вмещающих пород, относится также тектонический. Особенно действенны односторонне направленные тектонические напряжения, возникающие в обстановке активизации региона в формирующихся при этом шовных зонах. Избыточное по сравнению с литостатическим давление в шовных

зонах на глубине менее 5—10 км может достигать 1000 МПа, находясь в зависимости от скорости перемещения контактирующего блока пород [198].

Как известно, в условиях неравномерного всестороннего сжатия хрупкий кристалл достигает пластического состояния при значительно меньших величинах напряжения, чем в условиях только одного гидростатического сжатия. Проявление пластических деформаций, в свою очередь, на несколько порядков увеличивает число дислокаций на единицу объема кристалла [260] и вместе со скопляющимися на них молекулами воды способствует их перемещению за пределы кристалла, т. е. его обезвоживанию.

В природных минералах количество дислокаций огромно. Поэтому при благоприятных условиях однонаправленное тектоническое сжатие пород может привести к массовому и достаточно быстрому преобразованию ОН-групп в молекулы воды.

#### Генерация водного растворителя из вмещающих толщ пород

Как известно, все попытки определить объем воды, удалявшейся из вмещающих пород, основывались на простом сопоставлении влагосодержаний в свежих и литифицированных осадках достаточно крупных площадей. Более точных подсчетов, которые опирались бы на детальные исследования минерального состава локальных участков и позволили бы оценить количество воды, удаленной за определенный промежуток геологического времени из определенного объема вмещающих пород, в литературе нет. Для получения таких данных был проведен комплекс исследований на двух участках проявления дислокационного метаморфизма. В одном случае стрессу и сопровождавшим его метаморфогенным минеральным преобразованиям подвергалась осадочная пелитовая толща, в другом — гранитоиды.

Осадочные образования, представленные аргиллит-алевролитовой толщей лландейло-карадока среднего — верхнего ордовика, контактируют по Главному разлому с осадочно-вулканогенными породами среднего — верхнего девона (рис. III.5). Макроскопически аргиллиты представляют собой темно-серые и черные тонкозернистые породы с

ясной сланцеватостью. Среди алевролитов преобладают разности с кварцевым составом терригенных зерен, на долю полевошпатовых зерен приходится не более 20—30 %. Состав цемента близкий к составу пелитовой массы аргиллитов. Песчаники, встречающиеся в толще в виде отдельных прослоев, состоят из кварцевых и полевошпатовых зерен. В их более грубозернистых разностях возрастает количество обломков калиевых полевых шпатов, аргиллитов, кремней, эффузивных пород и т. д. Общая мощность ордовикских отложений, вскрытая скважинами, превышает 1000, а по геофизическим данным, она составляет около 2000 м.

Девонские отложения на контакте с ордовикскими представлены красноцветными конгломератами с галькой пород ордовика и дайковых образований среднего состава. Они вмещают рвущие крутопадающие тела субвулканических формирований кварцевых порфиров, фельзитов, фельзит-порфиров и их лавобрекчий. Суммарная мощность их не менее 700—1000 м.

Главный разлом, во многом определяющий геологию и структуру района, имеет северо-западное простирание под углом 325° и крутое падение на юго-



Рис. 11.5. Зона дислокационного метаморфизма по контакту отложенных ордовика и девона:

1 — аргиллиты и алевролиты среднего — верхнего ордовика, 2 — песчаники и конгломераты среднего — верхнего девона, 3 — фельзит-порфиры, кварцевые порфиры и их лавобрекчии, 4 — тектонические разломы, 5 — зона дислокационного метаморфизма, 6 — содержание воды в слюдяистой составляющей аргиллитов, % (в скобках — количество анализов), 7 — относительная интенсивность полос воды в ИК-спектре аргиллитов

запад, которое местами сменяется вертикальным. Это взброс с амплитудой перемещения пород не менее 600 м. Скважинами он вскрывался на глубину до 850 м. Будучи заложённым еще в доордовикское время, разлом являлся одной из структур, по которой опускалась впадина лландейло-карадокского моря. В дальнейшем зона разлома неоднократно подновлялась, контролируя внедрение додевонских и девонских магматогенных образований. Крутонападающие дайки габбро, габбро-порфиритов, кузелитов и кварцевых диоритовых порфиритов отмечены только среди ордовикских отложений, а спессартитов, кварцосодержащих диоритовых и андезитовых порфиритов — как среди ордовикских, так и среди девонских.

Зона дислокационного метаморфизма, прослеженная вдоль Главного разлома почти на 4 км, разбита поперечными нарушениями меридионального и северо-восточного направлений на отдельные блоки. Эти нарушения геологически выделяются менее четко, чем Главный разлом. В горных выработках они проявляются расланцованными осветленными породами мощностью до 2—3 м с тектоническими швами, заполненными кварц-карбонатными прожилками, серыми сближенных даек и т. д.

К югу от зоны дислокационного метаморфизма отложения ордовика, выходящие под чехол четвертичных осадков и вскрытые поисковыми скважинами на глубину до нескольких десятков метров, в основном представлены темно-серыми и черными алевролитами и песчаниками; аргиллиты имеют подчиненное значение. Среди них развит дайковый комп-

лекс, аналогичный по составу дайкам из ордовика, затронутого метаморфогенными изменениями.

Для подсчета количества воды, удаленной на протяжении этапа дислокационного метаморфизма, детально изучались ордовикские аргиллиты из зоны метаморфогенных изменений и одновозрастные им аргиллиты с периферийной зоны. Для констатации минеральных преобразований, сопровождавшихся процессами дегидроксилизации, использовались методы, применяемые при идентификации глинистых минералов: рентгеноструктурный анализ, электронной микроскопии, электронография, термический анализ и т. д. Выделение глинистых частиц и освобождение их от сростков с кварцем проводилось путем дезагрегации пробы с помощью ультразвука и последующего диспергирования в тяжелых жидкостях.

Общее количество глинистой составляющей в аргиллитах выявлялось путем фазовых химических определений содержания кварца, карбонатных минералов, пирита, физически связанной воды и их последующего вычитания из общего объема породы. Под физически связанной подразумевалась вода, удалявшаяся из пробы при нагревании до 200 °С. Для определения гидроксильной воды использовались два метода: Бруш-Пенфильда и прямого определения с поглонительными трубками. Метод Бруш-Пенфильда оказался для нашего случая непригодным: наличие в аргиллитах минералов, отдающих воду при достаточно высоких температурах, приводило к существенному занижению получившихся величин. Поэтому для по-

Таблица III.3. Содержание в аргиллитах ордовика воды, удаляющейся при температуре более 200 °С, определенное разными методами, %

Образец	Метод		
	прямой с поглотительными трубками	термогравиметрический	Бруш-Пепфильда
1	4,85	5,10	1,22
2	4,02	4,30	2,07
3	3,74	4,23	0,24

строений использовались лишь данные метода прямого определения: навеска нагревалась в печи до температуры, при которой полностью удалялась вода. Содержание гидроксильной воды определялось термогравиметрическим методом на дериватографе. Полученные данные достаточно хорошо совпадают с данными прямого метода (табл. III.3).

Пробы для химического анализа подбирались после тщательного изучения их под микроскопом, чтобы не попали образцы с существенно разной примесью алевролитового и песчаного материала. В таком случае определения были бы менее представительными, так как вариации в содержании глинистой составляющей зависели бы не от степени метаморфогенных преобразований, а от седиментационных различий в их составе.

Результаты минералогического изучения показали, что глинистые минералы

аргиллитов представлены диоктаэдрической мусковитоподобной гидрослюдой 2M<sub>1</sub>. О слюдистом характере глинистых минералов свидетельствует появление на рентгенограммах (табл. III.4) базальных рефлексов (002) 9,9 и 10,1 × 10<sup>-10</sup> м и (004) 4,97 · 10<sup>-10</sup>, а об их диоктаэдричности — появление рефлекса (060) (1,500—1,504) · 10<sup>-10</sup> м. Принадлежность минерала к полиморфной модификации 2M<sub>1</sub>, т. е. к двухслойной моноклинной форме мусковита, определяется присутствием сравнительно слабых отражений (3,47 — 3,50) · 10<sup>-10</sup>; (3,15—3,20) · 10<sup>-10</sup>; (2,96 — 2,97) × 10<sup>-10</sup> м. Отражения 2,696 · 10<sup>-10</sup>, отмечаемое для аргиллита с периферии, и 3,02 · 10<sup>-10</sup> м из менее плотного блока зоны дислокационного метаморфизма могут указывать на небольшую примесь однослойной моноклинной слюды 1M в породе.

На принадлежность слюистой составляющей аргиллитов к модификации 2M<sub>1</sub> указывают также данные электронографических исследований. Более низкая по сравнению с типичным мусковитом степень совершенства изученных слюдистых компонентов проявляется в диффузном характере рефлексов электронограмм и в их слабой интенсивности. Размеры их элементарных ячеек таковы: a 5,18; b 8,96; c 20,0 · 10<sup>-10</sup> м; β 95° 40'.

Различия в структурной характеристике слюд проявляются в заметной обедненности рентгенограммы пробы с периферии зоны дислокационного мета-

Таблица III.4. Рентгенографическое изучение слюистой составляющей аргиллитов

hkl	I	hkl	I	hkl	I	hkl	I	hkl	I	hkl	I
1		2		3		1		2		3	
10,088	2	10,49	4	—	—	—	—	—	—	2,696	5
9,719	5	9,59	5	9,891	5	—	—	—	—	2,579	4
7,021	3	7,32	3	—	—	2,567	7	2,553	9	2,558	8
6,934	4	6,87	5	6,943	5	2,383	1	2,381	5	2,375	4
—	—	—	—	5,022	5	—	—	2,202	5	—	—
4,969	2	4,90	6	—	—	1,875	2	1,881	2	1,876	2
4,461	3	4,41	7	4,461	6	1,727	3	1,728	1	1,728	5
4,392	3	—	—	—	—	1,675	4	—	—	—	—
3,856	2	3,82	4	3,807	5	1,643	2	1,628	4	—	—
3,730	3	—	—	—	—	—	—	1,602	3	—	—
3,504	4	3,49	7	3,506	4	1,500	4	1,501	8	1,504	8
3,381	5	—	—	—	—	—	—	1,351	4	1,360	3
3,193	4	3,17	5	3,160	4	1,341	2	1,338	3	—	—
—	—	3,02	3	—	—	—	—	1,297	5	—	—
2,966	4	2,975	4	2,968	4	1,243	2	1,242	2	1,247	4
2,851	3	2,832	6	—	—	—	—	—	—	—	—

Примечание. Слюды: 1 — из более плотного блока пород в зоне дислокационного метаморфизма, 2 — из менее плотного блока пород в зоне дислокационного метаморфизма, 3 — из пород периферийной зоны. Аналитик Н. Н. Чернова.

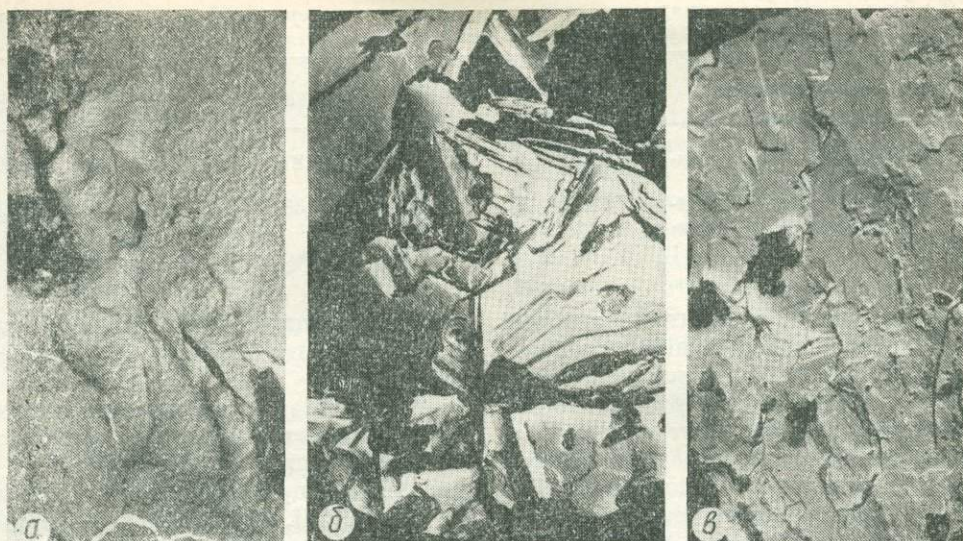


Рис. III.6. Электронно-микроскопические снимки микроструктуры ордовикских аргиллитов:

а — спокойная поверхность, периферия зоны дислокационного метаморфизма (ув. 3500 раз); б — чередование участков спокойной поверхности с неупорядоченной, зона дислокационного метаморфизма (ув. 4500 раз); в — неупорядоченная поверхность, зона дислокационного метаморфизма (ув. 400 раз)

морфизма количеством отражений и в некотором перераспределении интенсивности последних. Это типично для гидрослюд, тогда как структурная характеристика слюдяной составляющей аргиллита из плотного блока зоны больше отвечает мелкокристаллическому мусковиту, т. е. серициту. Аналогичный вывод можно сделать и на основе электронографических данных: на электронограммах слюды из зоны дислокационного метаморфизма проявляется значительно лучшая окристаллизованность, что свидетельствует о большей измененности слюдяных компонентов.

Заметно отличаются термограммы слюдяных фракций из аргиллитов зоны дислокационного метаморфизма и ее периферии. В первом случае вода постепенно удаляется в широком диапазоне температур вплоть до 700 °С, что отвечает кривой обезвоживания для мусковита и серицита; во втором намечаются свойственные гидрослюдам два интервала заметной потери веса: при 100—350 и 550—650 °С.

На ИК-спектрах образцов аргиллита отмечены три полосы поглощения, характеризующие разные состояния воды в слюдах. Широкая полоса при 3420—3430 см<sup>-1</sup> определяется наличием молекул воды межслоевых пространств слюдяных минералов, полоса при 3560 см<sup>-1</sup> связана с ОН-группами, характерными для гидрослюд, и полоса при

3630 см<sup>-1</sup> — с ОН-группами собственно слюдяной решетки. Для слюдяной фракции аргиллита из зоны дислокационного метаморфизма характерна пониженная, вплоть до исчезновения, интенсивность ИК-полос при 3560 и 3420 см<sup>-1</sup>, а интенсивность полосы при 3630 см<sup>-1</sup> такая же, как для слюдяной составляющей из пород зоны периферии (табл. III.4).

Четкие морфологические различия между слюдяными частицами аргиллитов из зоны дислокационного метаморфизма и из зоны периферии проявляются под электронным микроскопом. Микроструктуры в аргиллитах из зоны периферии имеют гладкую спокойную поверхность, а из зоны дислокационного метаморфизма, напротив, характеризуются неупорядоченностью в ориентации кристаллитов. Иногда неупорядоченные участки чередуются с участками гладкой спокойной поверхности, а иногда разориентация прослеживается во всем объеме породы. Причиной таких несоответствий являются высокие стрессовые нагрузки, которые породы претерпели за всю геологическую историю (рис. III.6, а—в).

Таким образом, существуют вполне определенные вариации в составе слюдяных компонентов разновозрастных аргиллитов, залегающих в зоне дислокационного метаморфизма и вне ее. Минералогически это проявляется в замеще-

Таблица III.5. Содержание валового кремнезема и минеральный состав аргиллитов по данным фазовых химических анализов, %

Место отбора образцов	SiO <sub>2</sub> вал	Кварц	Анкерит	Пирит	Слюды
Зона дислокационного метаморфизма (35 анализов)	59,22	34,09	5,87	0,75	59,30
Периферия зоны дислокационного метаморфизма (18 анализов)	58,28	31,75	1,33	0,54	66,03

нии гидрослюды серицитом, который более устойчив в стрессовых условиях. Одним из следствий такого замещения является увеличение содержания тонкодисперсного кварца. Рост окварцованности пород не сопровождается увеличением в них валового содержания SiO<sub>2</sub> (табл. III.5) и является результатом закономерного уменьшения в кристаллической решетке содержаний серицита (по сравнению с гидрослюдой), кремнезема и выделения последнего в виде свободного кремния.

Отмеченные минеральные преобразования неизбежно должны сопровождаться обезвоживанием вмещающих пород в основном за счет дегидроксильзации слюдистых компонентов. Дегидратацией молекулярной воды, которая могла находиться в крупных порах и трещинах изучавшихся пород, в данном случае можно пренебречь. Среднее содержание воды (по данным определения потери пород в весе при нагревании до 200 °С) составило 0,44 % и оказалось одинаковым для аргиллитов из зоны дислокационного метаморфизма (189 определений) и из зоны периферии (57 определений).

Содержание воды в слюдистой составляющей пород устанавливалось путем прямого определения в выделенных слюдистых фракциях, а также по породе в целом после пересчета на объем содержащейся в ней слюды. Определив это содержание и приняв содержание в аргиллитах зоны периферии за исходное, можно узнать, какой объем воды генерировали породы зоны дислокационного метаморфизма за время, в течение которого они претерпели стрессовые воздействия, не сказавшиеся за пределами этой зоны и определившие фиксируемые сегодня вариации химического и минерального состава пород. Таким путем мы абстрагируемся от предшествовавших процессов изменения, которые оставляли свои следы при становлении толщ ордовикских аргиллитов до эта-

па дислокационного метаморфизма и одинаково проявлялись по всей этой толще.

В результате проведенного подсчета выяснилось, что за время проявления дислокационных процессов из 1 м<sup>3</sup> аргиллитов за пределы системы удалилось 33 л воды [38], которая по своей природе в полной мере отвечает понятию метаморфогенная.

Аналогичные оценки были проведены в пределах гранитного массива. Этот гранитный массив расположен в зоне осложнения глубинного разлома, раскалывающего древнюю глыбу в северо-восточном направлении. Район исследования сложен песчано-глинистыми отложениями рифей — венда, прорываемыми интрузией гранитов девонского возраста; осадки в полосе контактовых воздействий шириной в первые сотни метров превращены в биотитовые роговики. Зона глубинного разлома, представленного серией разрывных нарушений с проявлениями альбитизации, приурочивается к участку интрузивного контакта вмещающих осадочных пород и гранитов. Боковыми породами по отношению к альбитизированным образованиям зоны разлома со стороны интрузива являются лейкократовые мелко- и среднезернистые аляскитовые граниты серого цвета. По направлению к центру массива серые граниты сменяются розовыми, которые характерны для интрузива в целом. Переходы между серыми и розовыми гранитами нерезкие. Ширина полосы серых гранитов, прослеженная по горным выработкам, составляет 150—250 м; граниты фиксировались в скважинах на глубину до 600 м (рис. III.7).

Петрографически и петрохимически серые и розовые граниты идентичны, и их принадлежность к единому массиву одной и той же фазы внедрения несомненна: у них одинаковые структуры и взаимоотношения породообразующих минералов, последовательность высоко-

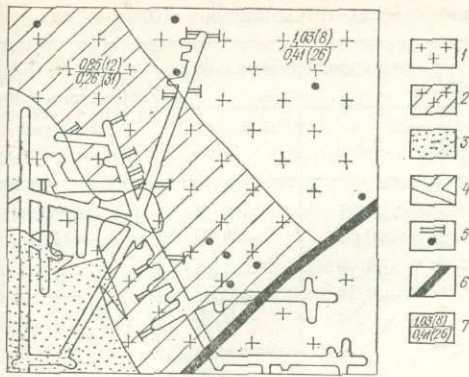


Рис. III.7. Зона дислокационного метаморфизма в гранитном массиве:

1 — розовые граниты девона, 2 — серые граниты девона, 3 — осадочные породы рифы — венды, 4 — горные подземные выработки, 5 — подземные скважины, горизонтальные и вертикальные, 6 — тектонический разлом, 7 — средние содержания (в %) гидрокислородной воды (вверху) и  $Fe_2O_3$  (внизу), в скобках — количество анализов

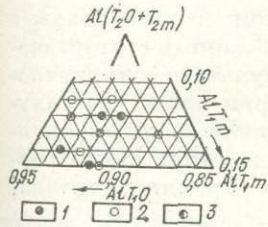


Рис. III.8. Структурное состояние микроклина в гранитах:

1 — розовых, 2 — серых, 3 — розовых и серых с совпадающими структурными характеристиками

температурного метасоматоза, состав петрогенных элементов и т. д. Кварц из обеих разновидностей не отличим по цвету, прозрачности и замерам диэлектрической постоянной при частоте 1 МГц (в среднем 4,68 для розовых и 4,69 для серых гранитов). Микроклины относятся к упорядоченным разностям и имеют одинаковое распределение атомов Al по разным структурным позициям (рис. III.8). Биотит и в серых, и в розовых гранитах интенсивно хлоритизирован до неокисленного ортохлорита, близко к редко встречающемуся брунsvигиту; в нем постоянна примесь тончайших чешуек мусковита модификации 1M, придающих минералу серебристый блеск. В породах много фиолетового флюорита с одинаковыми структурными характеристиками: параметр кристаллической решетки флюорита из розовых гранитов в среднем  $5,4632 \cdot 10^{-10}$ , из серых  $5,4630 \cdot 10^{-10}$  м. Среди аксессуаров в обеих разностях преобладают циртолит, монацит, циркон, магнетит, колумбит и турмалин.

Отличия между этими видами гранитов состоят прежде всего в цвете. Розовая окраска, определяемая соответствующим цветом полевых шпатов, связа-

на с тонкодисперсными выделениями гематита и гидрогематита, которые фиксировались под электронным микроскопом в виде пятен размером от 0,1 до 2—3 мкм. Гематит встречается также в межзерновом пространстве гранита. Принадлежность выделений к гематиту отчетливо диагностируется на полученных В. Т. Дубинчуком микродифракционных картинах по рефлексам (130)  $3,26 \cdot 10^{-10}$  и (050)  $2,11 \cdot 10^{-10}$  м (рис. III.9). В полевом шпате и межзерновых пространствах серых гранитов гематитовых выделений нет.

Разница в содержании железа в обеих разностях гранитов выявляется при измерении магнитной восприимчивости для микроклиновой фракции пород. Как известно, изменение ее величины при разной напряженности приложенного поля свидетельствует о наличии в минерале отдельных фаз железистых включений. Как видно из табл. III.6, такие изменения были зафиксированы для розового микроклина и не обнаружены для серого. Это свидетельствует о нахождении основной части железа в сером микроклине в изоморфном состоянии, не образующем парамагнитной минеральной фазы.

Дериватографические исследования микроклинов показали, что из розовых гранитов вода газовой-жидкой включений начинает удаляться при температурах 220—240 °, а из серых — при 280—310 °С. В серых гранитах биотит полностью хлоритизирован, а в розовых его можно встретить в свежем состоянии.

Различия в кварце наметились при термо- и рентгенолюминесцентных измерениях, проведенных М. Д. Гафтом для

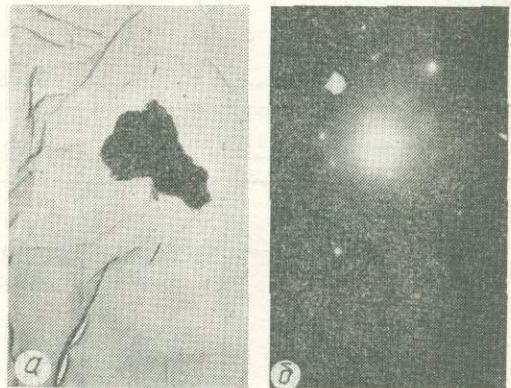


Рис. III.9. Электронно-микроскопический снимок (ув. 7000 раз) поверхности микроклина розового гранита (а) и микродифракционная картина включений гематита (б)

Таблица III.6. Удельная магнитная восприимчивость микроклина  $n \cdot 10^{-9}$ , м<sup>3</sup>/кг

Микроклин	Количество анализов	Магнитная восприимчивость при напряженности поля $n \cdot 10^4$ , А/м				Истинная магнитная восприимчивость
		44	70	103	118	
Розовый	2	+0,13 +0,25	+0,011 +0,05	-0,01 -0,07	-0,08 -0,10	-0,25 -0,30
Серый	3	— — —	-0,20 -0,36 -0,35	-0,21 -0,36 -0,36	-0,20 -0,37 -0,35	— — —

Примечание: аналитик Н. В. Добровольская.

13 проб розовых гранитов и для 12 проб серых. В розовых кварц характеризуется достаточно интенсивными пиками термовысвечивания в температурных областях  $t_1 = 220-240$  (140 ед.) и  $t_2 = 280$  (160 ед.) и очень слабыми пиками при  $t_3 = 180-220$  °С. В кварце серых гранитов пики при  $t_1$  и  $t_2$  появляются реже, чем в кварце розовых, и их интенсивность не превышает соответственно 125 и 90 ед. В то же время в них фиксируются пики средней интенсивности при  $t_3$  и появляются пики при  $t_4 = 180$  °С, не отмечавшиеся в кварце из розовых

гранитов. В кварце из розовых пород отчетливо проявляются алюминиевые центры рентгенолюминесценции при 450 нм, близкие по интенсивности свечения к кремневым центрам или превышающие их; в кварце из серых гранитов алюминиевых центров практически нет.

В петрохимическом составе розовых и серых гранитов, по данным статистической обработки результатов силикатного анализа и проверки равенства полученных средних величин по коэффициенту Стьюдента, фиксируются такие различия: содержания кремния, титана,

Таблица III.7. Статистическая обработка данных по содержанию

Показатель	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	CaO
Розовые граниты						
Среднее из 26 проб	74,838	11,742	0,113	0,412	1,735	0,885
Дисперсия	0,6598	0,2050	0,0001	0,0410	0,0946	0,1304
Серые граниты						
Среднее из 31 пробы	75,492	14,885	0,138	0,264	1,742	0,825
Дисперсия	2,1562	0,3989	0,0007	0,0493	0,1496	0,1972
Коэффициент Стьюдента	2,1198	0,9915	4,5380	2,6270	0,0795	0,5669
Уровень значимости	2,5	—	0,05	1,0	—	—

Таблица III.8. Статистическая обработка данных по

Показатель	Li <sub>2</sub> O	Rb <sub>2</sub> O	Cs <sub>2</sub> O	TR <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
Розовые граниты							
Среднее из 26 проб $n \cdot 10^{-4}$	65,308	672,88	12,896	640,77	11,462	82,808	5,9615
Дисперсия	0,3734	0,7588	0,0046	0,1311	0,0044	0,0252	0,0020
Серые граниты							
Среднее из 31 пробы $n \cdot 10^{-4}$	17,375	495,94	8,0781	565,63	12,531	59,375	9,0937
Дисперсия	0,0101	0,9494	0,0017	3,1483	0,0035	0,0359	0,0044
Коэффициент Стьюдента	3,9559	7,2937	3,1811	1,7694	0,6382	5,1243	2,1309
Уровень значимости	0,05	0,05	0,25	5	—	0,05	2,5

магния в серых гранитах несколько увеличиваются, а оксидного железа, натрия, фтора и воды уменьшаются (табл. III.7). Особенно заметно меняются содержания окисного железа и фтора: в серых гранитах их в полтора раза меньше, чем в розовых. Содержание воды в этих гранитах снижается на 20 % при высоком уровне значимости равенства средних величин 0,25 %, т. е. ошибка определения значимой разницы в содержании воды возможна не более чем в одном случае из 400.

При изучении состава элементов-примесей (табл. III.8) различия между средними величинами с уровнем значимости 0,5 % и ниже отмечаются для редких щелочей, ниобия, урана и молибдена; содержания последнего в серых гранитах возрастает, а остальных уменьшается. Также понижены (при уровне значимости 5—10 %) содержания редких земель, бериллия, свинца и тория. Видимо, закономерно уменьшается содержание вольфрама, концентрация которого в серых гранитах ниже чувствительности метода, а в розовых превышает этот предел.

Свидетельством тектонических напряжений, связанных с процессами дислокационного метаморфизма и сопровождавшихся дополнительным нагревом пород, для *серых гранитов* является следующее:

1) более высокая дислоцированность, которая проявляется в развитой макротрещиноватости и морфологических особенностях поверхности полевых шпатов, наблюдающихся под электронным микроскопом. Поверхность зерна у розового микроклина достаточно спокойная, сглаженная, а у серого изобилует резкими линиями излома с острыми завершениями; включения посторонних минеральных фаз тяготеют к участкам микротрещин, яснее проявляются сами микротрещины;

2) проявление в кварце менее интенсивных центров высвечивания при идентичности петрографических, петрохимических и минералогических характеристик сравниваемых гранитов, что является результатом термического уничтожения первично имевшихся центров захвата и возникновения новых, менее интенсивных, чем в кварце из розовых

петрогенных элементов в гранитах, %

MgO	MnO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	F	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	H <sub>2</sub> O
0,165 0,0122	0,033 0,0001	3,238 0,0565	5,075 0,0828	0,407 0,0106	0,028 0,001	1,201 0,1211
0,235 0,0099 2,4458	0,031 0,0001 0,5493	3,085 0,0542 2,4457	4,995 0,1083 0,9773	0,260 0,0171 4,7424	0,039 0,0023 1,2922	0,958 0,0450 3,1138
1,0	—	1,0	—	0,05	—	0,25

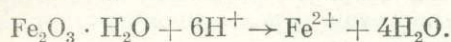
содержанию элементов-примесей в гранитах, %

Mo	W	Ga	BeO	Sn	Pb	ZrO <sub>2</sub>	U	Th
5,2153 0,0015	15,885 0,0223	22,038 0,0018	25,538 0,0146	15,162 0,0025	56,923 0,0377	335,38 0,5282	53,077 0,0333	99,462 0,0104
9,0062	< 10	21,719	21,750	14,709	48,031	359,38	37,094	94,840
0,0038 2,8463 0,5	— — —	0,0018 0,2853 —	0,0061 1,4169 10	0,0061 0,2662 —	0,0426 1,6865 5	0,5909 1,2182 —	0,0124 3,9151 0,05	0,0252 1,3401 10

гранитов. Как известно, специфические центры захвата электронов, отмечаемые в виде центров термолюминесценции, полностью уничтожаются даже при кратковременном (в геологическом смысле) прогреве до температур более 150—200 °С [169];

3) более высокие температуры удаления воды газовой-жидких включений, что свидетельствует о повышенных, по сравнению с розовым микроклином, стрессовых воздействиях.

Прямым следствием дислокационного метаморфизма были процессы восстановления и выноса в растворе значительной доли окисного железа, определяющего розовый цвет породы:



Как и в описанном выше случае с аргиллитами, граниты в процессе дислокационного метаморфизма также генерировали заметный объем вод. Содержание воды уменьшается в серых гранитах на 0,24 % или (при средней плотности 2,6 т/м<sup>3</sup>) на 6,24 кг/м<sup>3</sup>. Как отмечалось, статистическая значимость полученной величины достаточно высокая.

Процесс обезвоживания в основном происходил за счет уменьшения числа газовой-жидких включений в породообразующих минералах. По данным дериватографических исследований, проведенных В. З. Блисковским, среднее содержание воды в розовом микроклине составило 1,03 (8 анализов), а в сером 0,85 % (12 анализов). Другим источником воды служили гидроксиды железа. Как видно из приведенной реакции равновесия, их восстановление и вынос сопровождалось не только удалением связанной с ними воды, но и ее синтезом за счет высвобождающегося кислорода и протонов теплового потока. На каждую молекулу Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> выделяются по четыре молекулы воды, из которых на долю синтезированных приходится три. С учетом того, что в серых гранитах содержание Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> на 0,15 % (или на 3,90 кг/м<sup>3</sup>) меньше, чем в розовых, объем синтезированной воды составит 1,32 кг/м<sup>3</sup><sup>1</sup>. В сумме общий объем воды, который могли генерировать изученные граниты в процессе дислокационного метамор-

физма, равен  $6,24 + 1,32 = 7,56$  кг/м<sup>3</sup>  $\sim 7,5$  л/м<sup>3</sup>.

Циркуляция генерированного раствора, как и в осадочных породах, происходила по каналам в межзерновых пространствах вмещающего гранита. Существование таких каналов и их пригодность для транспортирования подтверждены многочисленными экспериментами [119]. В частности, для пород одного из гранитных массивов в Манитобе (Канада) установлено два максимума распределения по размерам пор: один приходится на средний размер 0,01, другой на 0,5 мкм [356].

Таким образом, приведенные результаты реконструкций показали, что даже породы с изначально низким влагосодержанием в состоянии генерировать в процессе дислокационного метаморфизма достаточно большой объем вод. Среди пород, способных генерировать метаморфогенные растворы, оказываются даже консолидированные граниты, которые в качестве возможного источника воды обычно не принимаются во внимание. В пределах изученной части зоны дислокационного метаморфизма вдоль Главного разлома, по которому дислоцированные осадочные породы ордовика взброшены на осадочно-вулканогенные красноцветные образования девона, общий объем вод, генерированных в процессе послесреднедевонской активизации, составил достаточно внушительную величину —  $0,5 \cdot 10^9$  т. Эта цифра получена следующим образом.

По гравиметрическим данным, отложения ордовика, прилегающие к зоне Главного разлома, характеризуются широкой полосой аномально высоких значений горизонтальных градиентов силы тяжести величиной до 20—30 этвеш. С площадью развития девонских отложений пространственно совпадает отрицательная гравитационная аномалия. Периферии зоны дислокационного метаморфизма к югу от Главного разлома соответствуют спокойные поля горизонтальных градиентов силы тяжести с величинами, не превышающими 10 этвеш.

Данные гравиметрических съемок подтверждаются результатами непосредственного измерения физических свойств пород ордовика по керну скважин. Средняя плотность пород в пределах зоны дислокационного метаморфизма составила 2,76 г/см<sup>3</sup> (12635 определений). На периферии зоны, в 2—3 км и более от линии Главного разлома, глу-

<sup>1</sup> На одну молекулярную единицу Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (159,7) приходится три молекулярные единицы синтезированной воды (54,0), а на 3,90 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> соответственно (3,9 · 54,0) : 159,7 = 1,32 кг/м<sup>3</sup>.

бокые скважины не бурились, и разрез ордовика вскрывался картировочными скважинами на глубины не более 20—30, редко 100 м. Средняя плотность ордовикских пород составила там  $2,60 \text{ г/см}^3$  (865 определений). Для сопоставимой части разреза зоны дислокационного метаморфизма, т. е. для интервала глубин 20—30 м от подошвы перекрывающих рыхлых мезо-кайнозойских осадков, средняя плотность их равна  $2,71 \text{ г/см}^3$  (1408 определений). Более высокая плотность ордовикских пород в пределах зоны дислокационного метаморфизма проявляется достаточно определенно.

Общая площадь зоны дислокационного метаморфизма в пределах изученной части составила  $17 \text{ км}^2$ . Мощность отложений ордовика в регионе, по данным геофизических определений, считается равной 2 тыс. м. Однако принимать для расчетов всю эту мощность не следует. В пределах рассматриваемой площади проходит тектонический контакт с отложениями девона, и в зоне Главного разлома мощность ордовикских отложений, естественно, будет иной. Даже в скважине, заложеной в 0,5 км от места выхода тектонического контакта под рыхлые осадки мезо-кайнозой, мощность ордовикских пород составила 912 м. Поэтому в качестве средней мощности для всей рассматриваемой площади проявления дислокационного метаморфизма вполне можно принять 1000 м.

По данным бурения, примерно половина разреза ордовикских пород сложена алевролитами и мелкозернистыми песчаниками. Приведенные выше подсчеты объема генерированных вод проводились для аргиллитов. Из более грубозернистых разностей, конечно, будет удаляться меньше гидроксильной воды, поскольку водосодержащих слюдястых минералов в них меньше, чем в аргиллите. По прецизионным определениям, среднее содержание воды, удаляющейся при температуре более  $200^\circ\text{C}$ , составило в аргиллитах из периферийной зоны дислокационного метаморфизма 4,55 (16 определений), в мелкозернистых песчаниках 3,84 % (5 определений), т. е. на 15 % меньше. Поэтому мы скорее занижим, чем завысим объем воды, генерированной из алевролитов и мелкозернистых песчаников, если примем его равным 75 % объема воды, удалявшейся из аргиллитов.

Итак, из общего объема ордовикских отложений в пределах изученного района, равного  $(17 \cdot 10^6 \text{ м}^2) \cdot (1 \cdot 10^3 \text{ м}) = 17 \cdot 10^9 \text{ м}^3$ , половину, т. е.  $8,5 \times 10^9 \text{ м}^3$ , мы отнесем к аргиллитам и половину — к алевролитам и мелкозернистым песчаникам. Для аргиллитов объем генерированных вод составил, как указывалось,  $33 \text{ л/м}^3$ ; соответственно для алевролитов и песчаников мы его принимаем  $33 \text{ л/м}^3 \cdot 75 \% = 24,75 \text{ л/м}^3$ . Отсюда суммарный объем воды, удалившейся при метаморфизме из аргиллитов изученной площади, будет равен  $8,5 \cdot 10^9 \cdot 33 \text{ л/м}^3 = 280 \times 10^9 \text{ л}$ , а удалившейся из более грубозернистых разностей  $8,5 \cdot 10^9 \text{ м}^3 \times 24,75 \text{ л/м}^3 = 210 \cdot 10^9 \text{ л}$ ; всего  $280 \times 10^9 + 210 \cdot 10^9 = 490 \cdot 10^9 \text{ л}$  или 0,5 млрд. т.

Изменение минерального состава вмещающих пород, одним из следствий которого явилась генерация воды, образовавшейся при метаморфизме, следует связывать с этапом активизации, определившим эти минеральные преобразования. По мнению одних исследователей, этот этап в изученном районе приходился на конец девона и продолжался 15—20 млн. лет, другие увеличивают его продолжительность до 25—30 млн. лет, считая временем его проявления период от позднего девона до раннего карбона. Однако это не означает, что подсчитанная масса воды равномерно выделялась в течение всего периода активизации, каковой бы ни была его продолжительность.

Тектонические явления, сопровождающиеся возникновением стрессовых воздействий, носят импульсный характер. Соответственно будут происходить и минеральные преобразования, сопровождающиеся обезвоживанием вмещающих толщ. Необходимым условием для возникновения процессов дегидроксидации и движения формирующихся метаморфогенных растворов к зонам разгрузки является степень превышения возникающих при стрессе температурных и нагрузочных факторов над теми, которые вмещающие породы претерпели в более ранние периоды своего становления и которые привели уже к образованию равновесных с ними минеральных ассоциаций (рис. III.10).

Первые изменения интенсивности полус поглощения воды в аргиллитах из периферийной зоны дислокационного метаморфизма намечаются при  $400^\circ\text{C}$ . Они

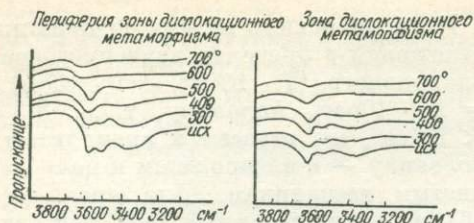


Рис. 11.10. ИК-спектры ордовикских аргиллитов после ступенеобразного нагревания до температуры 700 °С (аналитик Б. П. Солнцев)

проявляются как на полосе при 3420—3430 см<sup>-1</sup>, характеризующей присутствие в породе молекул воды межслоевых пространств слюдистых минералов, так и при 3560 см<sup>-1</sup>, связанной с ОН-группами гидрослюды. При 500 °С эти полосы полностью исчезают. Интенсивность полосы при 3630 см<sup>-1</sup>, принадлежащей ОН-группам мусковита, заметно уменьшается при 600° и далее при 700 °С.

ИК-спектр серицитизированного аргиллита из зоны дислокационного метаморфизма отличается от исходного меньшей интенсивностью полосы при 3420—3430 и 3560 см<sup>-1</sup>, что является естественным следствием преобладания в нем мелкочешуйчатого мусковита. При нагревании первые существенные признаки уменьшения интенсивности этих полос намечаются только при 500°; при 600 °С, как и у аргиллита из периферийной зоны, они уже не чувствуются. Поведение полосы при 3630 см<sup>-1</sup> в общем такое же, как и в аргиллите из зоны периферии: ее интенсивность начинает уменьшаться при 600—700 °С.

Таким образом, процессы обезвоживания, отчетливо проявляющиеся при 400 °С в аргиллите из периферии зоны дислокационного метаморфизма, при таком же нагреве образца из самой зоны дислокационного метаморфизма никак не проявляются — для его обезвоживания необходимы более высокие температуры. Это свидетельствует о том, что породы в пределах зоны дислокационного метаморфизма уже в естественном залегании претерпели стрессовые воздействия; в эксперименте они имитировались повышением температуры с 400 до 500 °С.

Наметившиеся по данным ИК-спектров различия в температурах обезвоживания пород из разных структурных единиц района не менее четко фиксируются термогравиметрическими определениями. При высокоточных грави-

метрических съемках и массовых замерях плотности в зоне дислокационного метаморфизма были выделены более или менее плотные блоки ордовикских пород. Минералогически это выразилось в разной степени интенсивности процессов серицитизации аргиллита [38].

Температура начала массового выделения воды, определяющаяся по кривым потери веса, для аргиллитов из периферийной зоны дислокационного метаморфизма составила 360 °С. При 380° процесс обезвоживания начинается в аргиллите из менее плотных участков, прилегающих к Главному разлому, и при 460 °С — в серицитизированном аргиллите из наиболее плотного блока пород, образец которого был отобран в горной выработке в 200 м от плоскости сместителя разлома.

Приводимые абсолютные значения температур дегидроксилизации не несут геологической информации и характеризуют лишь условия экспериментального обезвоживания, т. е. могут использоваться только для качественных оценок. По отношению к природному процессу, где определяющее значение приобретает фактор времени, они заведомо завышены.

Качественные же оценки полученных результатов показали прямую зависимость температур обезвоживания от изначальной измененности породы. Какие-то перегрузки в период активизации, видимо, проявились и на удалении от зоны дислокационного метаморфизма, но они были недостаточными для стимулирования процессов обезвоживания. В пределах самой зоны эти перегрузки оказались выше, и там создались условия для генерации метаморфогенных вод. В проведенных экспериментах величине таких перегрузок качественно отвечает воздействие теплового поля при температурах более 300 °С, при которых начинается дегидроксилизация гидрослюды в аргиллитах из периферии зоны дислокационного метаморфизма. Но раз начавшись, процесс обезвоживания будет продолжаться даже в том случае, если величина стрессовых перегрузок останется на прежнем уровне. Как следует из модели Фройнда, молекулы воды, удаляясь из приповерхностных или дислоцированных участков гидроксисодержащих минералов, освобождают места для принятия новых порций, диффундирующих из внутренних пространств кристалла. Процесс де-

сорбции прервется только после прекращения стрессовых перегрузок или их существенного уменьшения, т. е. после завершения очередного тектонического импульса. Для нового этапа обезвоживания уже потребуются значительно большие перегрузки, которых не было на ранних стадиях становления рассматриваемых пород.

Едва ли можно сомневаться в том, что

### III.2. СОСТАВ И КОНЦЕНТРАЦИЯ РУДОНОСНЫХ РАСТВОРОВ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ СТЕПЕНИ МЕТАМОРФИЗМА

Многочисленными геологическими исследованиями показана тесная связь минералогических и геохимических особенностей метаморфогенных месторождений со степенью метаморфизма вмещающих пород, что является еще одним доказательством генетической связи рудообразования с метаморфизмом. В железорудных провинциях от зеленосланцевой фации к амфиболитовой и гранулитовой гематитовые и гематит-магнетитовые минеральные ассоциации замещаются магнетитовыми. Парагенезис настурановых руд, характерных для зеленосланцевой фации, меняется на сложный ряд урановых титанатов и силикатов в месторождениях, локализованных среди пород амфиболитовой фации метаморфизма. Для гранулитовой фации характерны пегматоидные жилы с уранинитом, содержащим значительные примеси редких земель и тория. Изменения в минеральном составе обуславливаются химизмом флюида, формирующегося при заданном фацией метаморфизма термодинамическом режиме. Химизм флюида зависит от геологической предистории блока земной коры (возможности поступления летучих с глубины, минерального и химического состава вмещающих пород). В период метаморфизма система выступает как закрытая, поэтому основное количество летучих и растворенных химических элементов поступает в раствор и флюид из вмещающих пород. В зависимости от структурно-тектонических факторов и физико-механических свойств пород источником раствора могут быть одно- и разновозрастные слои, горизонты и толщи пород. Их формирование может происходить как в пластовом теле, так и в вертикальной зоне тектонического нарушения, с градиентом и без градиента температур, в областях низкого, нормального, высокого и сверхвысокого

на такие стрессовые импульсы приходится весьма небольшая часть того периода, с которым исследователи связывают этап активизации региона. Поэтому процессы генерации раствора при метаморфизме должны иметь одномоментный характер и приурочиваться к достаточно кратковременным периодам наиболее интенсивных тектонических перегрузок.

давлений. Тектонический фактор, наряду с температурой и давлением, является основным в формировании химического состава раствора и флюида при метаморфизме, так как он определяет физическую сторону процесса.

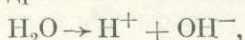
Большинство процессов метаморфического преобразования пород в земной коре происходит при температурах ниже точки плавления и с участием водных растворов.

При среднем геометрическом градиенте  $20\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{км}$  и плотности пород  $2600\text{ кг}/\text{м}^3$  на глубине  $10\text{ км}$  температура воды  $200^{\circ}$  и давление ее  $260$ , на глубине  $20\text{ км}$  соответственно  $400^{\circ}$  и  $520$ , а на глубине  $30\text{ км}$  —  $600\text{ }^{\circ}\text{C}$  и  $780\text{ МПа}$ , если исходить из предположения, что в земной коре со средних глубин давление флюида равняется литостатическому давлению. При таком изменении термобарических условий плотность водного флюида будет все время оставаться близкой к единице, и можно ожидать плавное изменение физических и химических свойств воды с глубиной, обусловленное преимущественно повышением температуры.

Скачкообразное изменение плотности флюида может происходить при перемещении его в зоны тектонических нарушений в связи с приростом свободного объема, а также в областях с высоким температурным градиентом. При раскрытии трещин может происходить вскипание флюида.

В условиях, преобладающих в большей части земной коры, вода ведет себя как «неидеальная» жидкость, что объясняется ассоциативными силами, присутствующими молекулам воды. Минералы растворяются в воде в основном с образованием ионных, реже молекулярных растворов. Силы взаимодействия ионов в растворе представляют функцию диэлектрической постоянной растворите-

ля. Не менее важное свойство воды — константа ее диссоциации на ионы водорода и гидроксила



описываемое константой равновесия

$$k_w = a_{\text{OH}^-} a_{\text{H}^+},$$

где  $a_{\text{OH}^-}$  и  $a_{\text{H}^+}$  — активности ионов, которые практически идентичны их концентрациям. При равенстве литостатического и флюидного давления можно ожидать заметного усиления диссоциации воды в земной коре по мере увеличения глубины. Величина  $k_w = 10^{-14}$ , свойственная воде при комнатной температуре, изменяется в нижних частях земной коры до значения  $10^{-8}$ , что указывает на то, что с глубиной будет изменяться и величина «нейтрального» значения рН.

В природных метаморфогенных флюидах, содержащих значительное количество растворенного  $\text{CO}_2$  и хлоридов щелочных металлов, критические параметры и  $PT$ -соотношения отклоняются от таковых чистой воды. Такие флюиды, как уже было сказано, возникают при разложении гидратных, карбонатных и сульфидных минералов при метаморфизме. До этого из пород отжимались интерстиционные хлоридные воды.

Воды при повышении температуры и давления довольно быстро приходят в равновесие с минеральными ассоциациями вмещающих пород. При этом доля высвободившихся при метаморфизме и захороненных растворов может быть установлена лишь при детальном изотопных исследованиях.

Информацию о химизме метаморфогенных растворов и флюидов также можно получить экспериментально. В проведенных экспериментах породы с минеральными ассоциациями, соответствующими различным фациям метаморфизма,

реагировали с диоксидуглеродно-водными флюидами при термобарических параметрах, отвечающих этим фациям. Эксперименты показали, что за счет глинистых пород, как правило, возникают флюиды с преобладанием  $\text{H}_2\text{O}$ , а за счет карбонатных — обогащенные  $\text{CO}_2$ .

Присутствие графита, сульфидных, сульфатных, окисных и карбонатных минералов определяет наличие компонентов системы  $\text{C} - \text{O} - \text{O} - \text{S}$ . Экспериментальные данные дополняют сведения, полученные при исследовании химизма газовой-жидких включений, когда микрохимическим анализом удается определить их состав. Этими анализами установлено, что газовая фаза пузырьков обычно представлена водяным паром (при  $p = 3000$  Па и  $t 25^\circ\text{C}$ ) или  $\text{CO}_2$  (при  $p = 7$  МПа и  $t 25^\circ\text{C}$ ). Во флюиде высоких фаций метаморфизма часто присутствует несмешивающийся с раствором жидкий  $\text{CO}_2$ .

Твердая фаза обычно представлена галитом, но иногда присутствуют сильвин, кальцит, гематит, редко карбонаты, фториды и фторобораты.

Концентрация соли во включениях обычно не превышает 50, а, как правило, составляет 10 %. Наряду с  $\text{Na}^+$  и  $\text{Cl}^-$  часто отмечаются значительные содержания  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  и незначительные  $\text{VO}_3^{3-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{HSiO}_3$ ,  $\text{HCO}_3$  и  $\text{CO}_3^{2-}$ . В растворах определены Al, Zr, Rb, Co, Cu, U и др.

Помимо  $\text{CO}_2$ , в газовой фазе присутствуют  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{N}_2$ , изредка F и Cl (табл. III.9).

Растворы и флюиды, возникающие при метаморфизме, с изменением термобарических условий и при миграции по зонам тектонических нарушений, межзерновым пространством и порам могут изменять состав, приспособляясь к

Таблица III.9. Результаты количественного анализа состава газовой фазы индивидуальных включений в кварце альбититов, %

Образец	Температура гомогенизации	$\text{H}_2\text{S}$ , $\text{SO}_2$ , $\text{SO}_3$ , $\text{HCl}$ , $\text{HF}$	$\text{CO}_2$	$\text{N}_2$ + редкие газы
33*	—	7,55	85,05	7,4
47*	250	5,5	75,5	19,0
8	246	5,5	89,5	5,0
64	270	6,35	76,95	16,7
5	263	6,48	76,72	16,9
53	275	5,82	75,62	18,46
51	258	5,64	82,36	12,10

Примечание: 1. Анализы выполнены Н. А. Шугуровой, ИГиГ СО АН СССР. 2. Углеводы не определялись;  $\text{O}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$  не обнаружены.

новым термодинамическим условиям. Они обмениваются растворенными в них компонентами с вмещающими породами, вызывая метасоматическое преобразование последних и меняя свой химический состав. Часто такие изменения приводят к формированию геохимических барьеров и накоплению на них рудогенных элементов.

Полученные данные по петро- и геохимическим особенностям вмещающих пород и развитым по ним метасоматитам, а также изучение температур гомогенизации, состава и соотношения газовой и жидких фаз, минералов-узников во включениях, определение агрегатного состояния флюида при гомогенизации многофазового включения и, наконец, определение химического состава газовой и жидкой фаз включений дают возможность проследить эволюцию флюида на разных этапах метасоматического преобразования пород в связи с формированием ураноносных метасоматитов.

Наиболее высокие температуры гомогенизации (до 620 °C) зафиксированы в кварце гранитов и, по нашему мнению, отображают минимальную температуру существования гранитного расплава. С этого момента начинается метасоматическое преобразование толщи вмещающих пород, которое, как показали температуры гомогенизации газовой-жидких включений, происходит в широком диапазоне температур и давлений. Наиболее высокие температуры 620—440 °C отмечены при гомогенизации включений в кварце гранитоидов (автометасоматоз).

По наблюдаемому при гомогенизации переходу двухфазного включения в газ можно утверждать, что флюид в этот период обладал малой плотностью и был способен транспортировать малое количество элементов; его воздействие на породу в основном сводилось к процессам перекристаллизации.

По температурам гомогенизации (491—521 °C) к этим включениям наиболее близки включения из линзовидных скоплений кварца в чарнокитах.

Развитие наложенного кварца в гранитах и чарнокитах свидетельствует о том, что кремний является наиболее подвижным элементом в этих условиях. Этот вывод подтвержден многочисленными экспериментальными работами [317, 320, 327].

Как для кварца гранитов, так и для кварца чарнокитов характерны включе-

ния, одна из фаз которых представлена жидким  $\text{CO}_2$ ; часто он занимает более 60 % включений. Гомогенизация таких включений происходит с растворением газовой фазы и раствора в жидком  $\text{CO}_2$ . Обогащение флюида диоксидом углерода — характерная черта метасоматического флюида в условиях гранулитовой фации; этим подтверждается мнение об увеличении роли  $\text{CO}_2$  в глубинных зонах земной коры.

Совсем иным представляется нам процесс обогащения диоксидом углерода включений в кварце гранитов. В нем также имеются включения, в которых жидкая фаза  $\text{CO}_2$  занимает более 60 % объема, но одновременно широко развиты двухфазные (газ — жидкий  $\text{CO}_2$ ), трехфазные (газ — жидкий  $\text{CO}_2$  — раствор) и четырехфазные (газ — жидкий  $\text{CO}_2$  — раствор — галит) включения. Температура полной гомогенизации таких включений (440—305 °C) ниже, чем температура гомогенизации включений в кварце основной массы породы. В этих же прожилках встречены трехфазные включения (газ — раствор — галит) с аналогичными температурами полной гомогенизации.

Для рассматриваемых прожилков кварца в гранитах, локализирующихся в полях развития пород алюмосиликатной формации и метаморфизованных в условиях амфиболитовой фации, наиболее характерны температуры гомогенизации 440—395 °C, а для гранитов, развитых в полях пород железорудной формации, где степень метаморфизма соответствует зеленосланцевой фации, — 375—305 °C.

Наличие включений, обогащенных  $\text{CO}_2$  в таких условиях, мы объясняем вскипанием растворов, обогащением газовой фазы диоксидом углерода и разделением первичного флюида на две фазы со значительным обогащением остаточного раствора хлоридами щелочных металлов.

По распределению включений в зернах кварца и пересечению прожилков кварца, содержащего различные типы включений, можно представить эволюцию раствора на этом этапе следующим образом: автоматометасоматическое преобразование гранитоидов под действием флюида с низкой плотностью — постоянное увеличение плотности флюида с образованием фазы, содержащей значительное количество  $\text{CO}_2$ , и хлоридов щелочных металлов — уменьшение давления в связи с приоткрыванием трещин

и удалением из флюида  $\text{CO}_2$  — образование остаточного флюида с высокой концентрацией хлоридов щелочных металлов.

Изменение состава флюида происходит на фоне постепенного понижения температуры, увеличения, а затем уменьшения давления. Начало этого процесса, по мнению Ю. А. Долгова, связано с приращением свободного объема в результате различных термических коэффициентов сжатия у кварца и полевого шпата [99]. Тела гранитоидов становятся проницаемыми для флюидов, локализованных в зонах смятия на контакте с глыбами древних пород.

На основании состава газовой-жидких включений можно предположить, что важной частью флюида был хлор, который при реакции с водяным паром резко увеличивал его экстракционную способность по отношению к щелочным металлам [134].

Проведенные экспериментальные исследования показали, что при температуре  $625^\circ\text{C}$  и давлении  $37,9$  МПа в паровой фазе в области равновесия газ — твердое тело  $\text{NaCl}$  содержится  $0,0744\%$ . При этой же температуре, но с понижением давления до  $30$  концентрация  $\text{NaCl}$  уменьшается до  $0,0382$ , а при давлении  $10$  МПа она равна  $0,0145\%$ . На основании этих данных можно ожидать повышения концентрации  $\text{NaCl}$  в паровой фазе с увеличением давления. При температуре  $600^\circ\text{C}$  и давлении  $92,2$  МПа концентрация  $\text{NaCl}$  в газовой и жидкой фазах составляет  $19,6\%$ .

В области равновесия газ — жидкость при температуре  $500^\circ\text{C}$  и давлении  $37,3$  МПа в газовой фазе  $\text{NaCl}$  содержится  $0,057\%$ , при давлении  $52,2$  ее уже  $2,246$ , а при  $59$  МПа в системе  $\text{NaCl} - \text{H}_2\text{O}$  зафиксирована критическая точка, в которой концентрация  $\text{NaCl}$  в газовой и жидкой фазах равна  $11,5\%$ .

При температуре  $400^\circ\text{C}$  критическая точка для этой системы зафиксирована при  $28,5$  МПа, и концентрация  $\text{NaCl}$  в жидкой и газовой фазах равна  $2,6\%$ .

Увеличение во флюиде концентрации  $\text{NaCl}$ , особенно при высоких температурах, должно вызвать, согласно эффекту высаливания, уменьшение растворимости в нем  $\text{CO}_2$  и выделение последнего в самостоятельную фазу [241, 242].

Согласно замерам плотности  $\text{CO}_2$  в двухфазных включениях (газ — жидкий  $\text{CO}_2$ ) и определению температуры гомогени-

низации в трехфазных (газ — жидкий  $\text{CO}_2$  — раствор), содержащих более  $60\%$   $\text{CO}_2$ , можно рассчитать, что выделение  $\text{CO}_2$  в самостоятельную фазу в интервале температур  $500-400^\circ\text{C}$  произошло при давлениях  $240-290$  МПа.

Сложные включения типа газ — жидкий  $\text{CO}_2$  — раствор — галит образовались при захвате минералами флюида, находившегося под давлением свыше  $300$  МПа, и остывании его.

Выделение  $\text{CO}_2$  в самостоятельную фазу должно резко повысить давление паровой фазы [241, 242], что, в свою очередь, приводит к превышению его давления над литостатическим и к открытию системы.

Согласно экспериментальным работам [318], уменьшение давления способствует увеличению растворяющей способности жидкой фазы. При температуре  $600^\circ\text{C}$  уменьшение давления с  $92,2$  до  $90,7$  МПа приводит к увеличению в жидкой фазе концентрации  $\text{NaCl}$  с  $19,6$  до  $26,82\%$ . При температуре  $500^\circ\text{C}$  уменьшение давления с  $59$  до  $33$  МПа вызывает увеличение концентрации  $\text{NaCl}$  с  $11,5$  до  $56,1\%$ . При  $400^\circ\text{C}$  уменьшение давления с  $28,5$  до  $18,2$  МПа способствует увеличению ее концентрации с  $2,6$  до  $46\%$ , а при  $350^\circ\text{C}$  и уменьшении давления с  $16,5$  до  $11,4$  МПа — к увеличению с  $1,040$  до  $41,5\%$ .

На основании этих данных можно предположить, что уменьшение давления в связи с приращением свободного объема при тектоническом дроблении пород и миграцией флюида в верхние структурные этажи приведет к интенсивному перераспределению натрия во флюидной системе, вызовет его миграцию и накопление в областях низких давлений.

Региональное изучение состава газовой-жидких включений позволило установить такое накопление в экзоконтакте куполов гранитизированных пород и вблизи зон тектонических нарушений.

Реликты жидкой фазы во включениях являются трехфазовыми (газ — раствор — галит), имеют температуры гомогенизации  $440-206^\circ\text{C}$ .

Увеличение в жидкой фазе концентрации хлоридов щелочных металлов (в связи с общим уменьшением давления и количества растворяющей фазы при удалении  $\text{CO}_2$ ) должно нарушить равновесие, установившееся между флюидом и породой, и вызвать метасоматическое преобразование последней. Поскольку

Таблица III.10. Результаты химического анализа водных вытяжек из кварца вмещающих пород и метасоматитов

Порода	Навеска, г	Объем вытяжки, мл	рН вытяжки	Содержание элементов, г на 1 г навески				
				Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	Ca <sup>2+</sup>
Сиенит	17,24	50	8,44	4,2·10 <sup>-5</sup>	6,4·10 <sup>-5</sup>	4,4·10 <sup>-5</sup>	7,1·10 <sup>-5</sup>	1,7·10 <sup>-6</sup>
Альбитит рудный	23,30	200	7,02	1,54·10 <sup>-4</sup>	8,6·10 <sup>-6</sup>	2,4·10 <sup>-4</sup>	—	2,4·10 <sup>-5</sup>
Гнейс	17,24	50	6,72	3,2·10 <sup>-5</sup>	4,7·10 <sup>-6</sup>	4,5·10 <sup>-5</sup>	—	1,56·10 <sup>-6</sup>
Гранит	34,49	100	7,67	2,94·10 <sup>-5</sup>	3,9·10 <sup>-5</sup>	7,3·10 <sup>-5</sup>	4,9·10 <sup>-5</sup>	5,2·10 <sup>-6</sup>
»	34,49	100	7,27	4,06·10 <sup>-5</sup>	3,36·10 <sup>-5</sup>	6,0·10 <sup>-5</sup>	6,9·10 <sup>-5</sup>	2,9·10 <sup>-6</sup>
Альбитит	34,49	100	8,95	1,92·10 <sup>-4</sup>	1,74·10 <sup>-6</sup>	1,6·10 <sup>-4</sup>	—	6,36·10 <sup>-6</sup>
»	34,49	100	9,13	1,05·10 <sup>-4</sup>	2,35·10 <sup>-6</sup>	1,5·10 <sup>-4</sup>	—	4,35·10 <sup>-6</sup>
Альбитит рудный	41,40	100	7,68	9,1·10 <sup>-5</sup>	1,16·10 <sup>-6</sup>	8,8·10 <sup>-4</sup>	—	2,9·10 <sup>-5</sup>

Примечание: аналитик Я. С. Савиченко, ИГФМ АН УССР.

тела гранитоидов из-за структурного положения и условий становления являются проводниками флюида на ранних этапах метасоматического преобразования пород, эти процессы проявлены в них наиболее четко.

Химическим анализом (табл. III.10) подтвержден вывод о преимущественно хлоридном составе флюида на ранних стадиях метасоматического изменения пород. В гранитах и сиенитах зафиксированы определяемые количества ионов хлора и понижение на порядок концентрации ионов HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>.

Возникающий при увеличении концентрации NaCl гетерогенный флюид локализуется в порах и трещинах пород, расположенных в зонах смятия на контакте с глыбами древних образований, поэтому в определенные периоды он может испытывать сильное сжатие в результате бокового давления. Реальность такого процесса доказана геологическими наблюдениями. По нашему мнению, процессом бокового сжатия обусловлены и высокие давления флюида, превышающие 300 МПа, так как геологическая интерпретация структур исключает эрозионный срез более 40 км.

Под влиянием сильного бокового сжатия газовая фаза флюида будет оставаться на месте, так как она может в больших пределах менять свой объем, испытывая лишь фазовые превращения, а раствор, как и магма, будет отжиматься в сторону меньших давлений.

Действием этого процесса мы объясняем наличие в толще жил и даек аплитовидных гранитов и зональных пег-

матитов, на контакте с которыми во вмещающих породах развиваются складки волочения. В самих гранитоидах, в приконтактных частях, отмечаются зоны закалки и уменьшение величины зерен минералов.

В дальнейшем при термическом сжатии и тектоническом дроблении граниты и пегматиты интенсивно изменяются наложенными метасоматическими процессами, так как становятся проницаемыми для растворов и флюидов.

Последовательность проявления метасоматических процессов, когда на ранние щелочные метасоматиты накладываются поздние карбонатные, также свидетельствует о том, что в природе существует подобный химизм дифференциации флюида.

При такой модели отжимающийся в верхние структурные этажи флюид будет недосыщен растворимыми в нем хлоридами щелочных металлов, и лишь падение температуры [318] приведет к пересыщению ими флюида и началу реакций метасоматического преобразования пород.

Из анализа геологических материалов о последовательности развития метасоматических процессов можно сделать вывод, что описанный путь наиболее реален в природных условиях.

Судя по замерам температур гомогенизации флюида в газовой-жидких включениях, большинство метасоматитов формировалось при температурах ниже 440, в то время как начало метасоматического преобразования пород фиксируется температурой 620 °С.

Интенсивное метасоматическое преобразование пород начинается с понижением температуры и наступит тем раньше, чем больше будет температурный перепад между менее нагретой породой и поступающим в нее более высокотемпературным флюидом.

На основании фазового состава ранних включений можно сделать вывод, что отделившаяся при уменьшении давления часть флюида будет приближаться по составу к бинарной системе  $H_2O - CO_2$ .

С. Такеноучи и Дж. Кеннеди [241, 242] экспериментально наиболее полно изучили эту систему. Они также обобщили более ранние результаты работ, выполненных при высоких температурах и давлениях. Ими установлено, что вследствие того, что молекулы воды обладают большим дипольным моментом, а молекулы  $CO_2$  неполярны, кривая системы на  $PT$ -диаграмме имеет минимум с координатами  $p = 215$  МПа и  $t = 265$  °С. Расположение критической кривой относительно изотерм показало, что газовая фаза в этой системе более обогащена молекулами  $CO_2$ .

Из приводимой авторами таблицы равновесных концентраций  $CO_2$  в жидкой и газовой фазах системы видно, что при температуре 350 °С для достижения гомогенного состояния необходимо давление всего в 32,5 МПа (критическая концентрация  $CO_2$  равна 10,5 %). При 300 °С для гомогенизации системы необходимо давление всего в 57,5 МПа ( $x_c = 23,6$  %), при 270° — до 123 МПа ( $x_c = 28,8$  %).

Учитывая эти данные и экспериментально найденную точку минимума на  $PT$ -диаграмме системы, а также установленные по газовой-жидким включениям величины давлений, можно утверждать, что до температуры 280 °С еще возможен процесс гомогенизации раствора с взаимным растворением двух фаз: газовой, обогащенной  $CO_2$ , и жидкой. В таком случае в эволюции флюида будут происходить явления гетерогенизации, связанные с разделением его на две фазы в связи с вскипанием при открывании трещин, а затем при выравнивании давления в связи с поступлением новых порций флюида — его гомогенизация. При температуре 265 °С для гомогенизации раствора необходимо давление в 215 МПа.

При понижении температуры до 250 °С (при которой зафиксировано наи-

более интенсивное развитие процесса карбонизации), даже при относительно высоком давлении в 150 МПа, зафиксирована значительная разница в содержании  $CO_2$  в жидкой и газовой фазах (соответственно 14,4 и 54 %). Ниже этой температуры газовая фаза, обогащенная  $CO_2$ , практически не растворяется в жидкой фазе; при выравнивании давления в системе сосуществуют обе фазы.

Реликты фазы, обогащенной  $CO_2$ , хорошо сохраняются в залеченных трещинках в породе, где он заключен в многочисленных вытянутых цепочках вторичных включений. Диоксид углерода является преобладающим компонентом газовой фазы в двухфазных включениях с температурами гомогенизации ниже 275 °С. Содержание его колеблется от 75,5 до 89,5 %. В газовой фазе этих включений отмечена значительная примесь азота, а также редких (5,0—19,0 %) и сернистых (5,5—7,55 %) газов.

О наличии сернистых газов свидетельствует и вкрапленность зерен пирита в экзо- и эндоконтакте зон карбонитизации в амфиболовых сланцах и железистых кварцитах.

В породах, обогащенных оксидами и гидроксидами железа (со значительным преобладанием окисной формы над закисной), отмечают прожилки ангидрида. В этих прожилках найдены сложные многофазные включения типа газ — жидкий  $CO_2$  — раствор — минерал-узник. Отложение ангидрида в ассоциации с оксидами урана свидетельствует о присутствии в составе ураноносного флюида сульфат-иона.

На основании приведенного материала по составу газовой-жидких включений и экспериментального изучения систем  $NaCl - H_2O$ ,  $NaCl - H_2O - CO_2$ ,  $H_2O - CO_2$  можно утверждать, что в геологических процессах существует эволюция раствора во времени, определяющаяся температурой, давлением и тектонической обстановкой в период развития метасоматических процессов.

На высокотемпературном и позднем этапах растворы имеют хлоридный характер. При разделении флюида на две фазы (в связи с вскипанием, когда открывались трещины), взаимодействие легкой фазы, обогащенной  $CO_2$ , с вмещающими породами приводит к формированию карбонатных растворов.

Состав включений указывает также на изменение во времени не только хи-

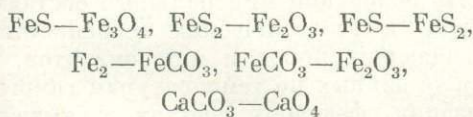
мизма, но и концентрации растворов. Эволюция концентрации раствора связана с изменением температуры и удалением из этого раствора летучих компонентов.

В общем можно утверждать, что состав метасоматитов определяется химизмом растворов, минеральным составом пород и *ТР*-условиями флюида.

Приведенный материал свидетельствует о том, что флюид представляет собой сложную систему с переменными количествами воды,  $\text{CO}_2$ , сернистых газов и хлоридов металлов.

Как было показано Х. Д. Холландом [264], при названных температурах наибольший интерес представляют летучести  $\text{S}_2$ ,  $\text{O}_2$  и  $\text{CO}_2$ . Из построенных им диаграмм, учитывая наиболее распространенные минеральные парагенезисы, диапазон летучести  $\text{S}_2$  и  $\text{O}_2$  следует рассматривать соответственно в интервалах  $10^{-24}$  —  $10^{-8}$  и  $10^{-60}$  —  $10^{-44}$ . Наиболее приемлемые минимальные, средние и максимальные значения летучести  $\text{CO}_2$  в низкотемпературных месторождениях 0,001; 0,1 и 10, в высокотемпературных 0,1 и 10 МПа.

Исходя из приведенных данных о минеральных парагенезисах исследуемых нами метасоматитов и температур их формирования, нас в первую очередь будут интересовать положение границ равновесия



при 250 и 400 °С. Из диаграмм величин летучести можно сделать вывод, что при процессах метасоматического преобразования пород

$$\lg f_{\text{S}_2} \text{ и } \lg f_{\text{O}_2}$$

изменяются при температуре 250 °С в пределах (—18) — (—1—4) и (—39) — (—28), а при температуре 400 °С в пределах (—16) — (—2) и (—31) — (—16) соответственно. Летучесть  $\text{CO}$ ,  $\text{SO}_2$  и  $\text{SO}_3$  при 250 °С составляет менее 100, а летучесть  $\text{H}_2\text{S}$  и  $\text{CH}_4$  может достигать  $10^7$  Па.

Расчетные данные хорошо согласуются с наблюдаемой вокруг зон карбонатизации вкрапленностью пирита и могут быть объяснены возрастанием активности  $\text{H}_2\text{S}$  при связывании  $\text{CO}_2$ .

Не увеличивается летучесть  $\text{SO}_2$  и  $\text{SO}_3$  и при понижении температуры до

100 °С:  $f_{\text{SO}_2}$  никогда не превышает  $10^5$ , а  $f_{\text{SO}_3}$   $10^{-10}$  Па. Практически  $\text{SO}_2$  и  $\text{SO}_3$  при этих температурах отсутствуют в паровой фазе.

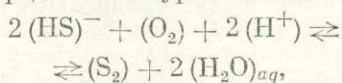
Самое большое значение  $f_{\text{CO}_2}$  у линии графитового равновесия и не превышает  $10^{-1,4}$  Па. Как и при температуре 250 °С только  $\text{H}_2\text{S}$  может обладать значениями летучести выше  $10^5$  Па.

При повышении температуры до 400 °С летучесть  $\text{SO}_3$  в областях, соответствующих характерным минеральным ассоциациям метасоматитов, меньше  $10^{-5}$  Па. Как и при более низких температурах, линии равной летучести  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$  и  $\text{CH}_4$  проходят вертикально, линии равной летучести  $\text{H}_2\text{S}$  имеют положительный наклон, а линии равной летучести  $\text{SO}_2$  — отрицательный. Главными газообразными компонентами при такой температуре будут  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$  и  $\text{H}_2$ . При этом максимум летучести  $\text{H}_2$  на границе графитового равновесия будет равен  $2 \cdot 10^6$  Па,  $\text{CO}$  — несколько меньше —  $10^3$ , а максимум летучести  $\text{CH}_4$  будет самым высоким —  $10^{8,8}$  Па.

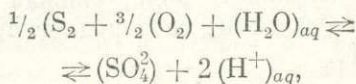
Летучесть  $\text{H}_2$  может превышать  $10^7$  Па. С повышением летучести  $\text{CO}_2$  до  $10^7$  максимальное значение летучести  $\text{CO}$  несколько повышается (до  $10^{3,9}$  Па), а летучести  $\text{H}_2\text{S}$  понижается (до  $2 \cdot 10^5$  Па). Летучесть метана на границе графитового равновесия равна  $10^{6,8}$  Па и с геологической точки зрения допустима. При этих условиях, по-видимому, образуется вкрапленность графита в пегматитовых жилах. Увеличение летучести  $\text{CO}_2$  до  $10^7$  Па делает устойчивым ассоциацию кальцит — кварц.

В настоящее время не представляется возможным построить диаграммы состава жидкой фазы флюида, сосуществующей с минеральными ассоциациями щелочно-карбонатных метасоматитов до температур 400 °С, так как это потребовало бы недопустимо больших экстраполяций термохимических величин.

По расчетам Х. Д. Холланда [264], проведенным для температуры 100 °С при значениях рН 5 и 7, где активность  $\text{H}^-$  определяется уравнением



а активность сульфат-иона — реакцией



видно, что концентрация  $\text{HS}^-$  в растворах гораздо ниже концентрации  $\text{SO}_4^{2-}$ . Это соотношение отражает действительную степень окисления серы во многих низкотемпературных рудообразующих растворах.

Летучесть газов флюида наравне с температурой определяется минеральным и химическим составом вмещающих пород. Этот же фактор определяет величины кислотно-щелочного и окислительно-восстановительного потенциалов. Даже при комнатных температурах, когда исследуемая порода дробилась и истиралась до состояния пудры, а затем насыщалась водой в стеклянных трубках, залитых парафином, в течение 10—15 дней, отмечалось значительное изменение величин  $\text{pH}$  и  $\text{Eh}$  суспензий.

По суспензиям рудовмещающих пород месторождений были определены такие  $\text{Eh}$  и  $\text{pH}$  (усредненные данные из пяти — семи замеров соответственно):

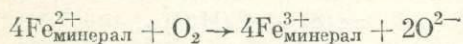
железо-карбонатная порода	+160	8,55
ощелоченный куммингтонитовый сланец	+40	8,9
доломит	+130	8,43
эгирицит	+190	9,35
интенсивно эгирицизованный куммингтонитовый сланец	+240	9,1
железная руда с акмитом	+65	9,0
среднезернистый биотитовый гранит	+110	7,8
альбитит	+195	8,9

На основании этих данных можно предположить, что при наличии в породах минералов, имеющих в своем составе элементы-восстановители (железо в закисной форме, органику и др.), газовая фаза растворов, содержащих серу, будет обогащаться  $\text{H}_2\text{S}_2$ , что в соответствующих условиях приведет к развитию интенсивной сульфидной минерализации.

Если же в породах находится значительное количество гематита, то сера в виде сульфат-иона будет концентрироваться в растворах. В таких случаях могут развиваться прожилки ангидрита.

Парциальное давление кислорода в растворе в основном также регулируется содержанием окисного и закисного железа в минералах вмещающих пород.

Реакции типа



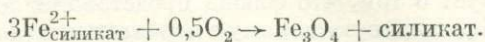
играют буферную роль, снижая парциальное давление кислорода до  $10^{-5}$ — $10^{-45}$  Па.

Во флюидах амфиболитовой фации метаморфизма вследствие реакций

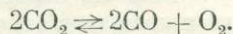


и диссоциации воды парциальное давление кислорода ниже парциального давления водорода.

Влияние на активность или парциальное давление кислорода оказывают также закисно-железистые силикаты



Как было показано, флюид гранулитовой фации обогащен  $\text{CO}_2$ . В этой фации активность и парциальное давление кислорода дополнительно будут регулироваться реакцией



Учитывая обилие гематита на низких ступенях метаморфизма и магнетита — на высоких, можно предположить, что повышение степени метаморфизма сопровождается восстановлением окисного железа до закисного. Такой процесс возможен только в том случае, если (как и для процессов дегидратации) предположить существование системы, открытой для кислорода (внешний контроль  $\mu\text{O}_2$ ). Удаляемый из гранулитовой фации кислород, вероятно, используется в водных растворах амфиболовой фации при формировании иона  $\text{CO}_3^{2-}$ .

На основании минерального состава, петро- и геохимических особенностей вмещающих пород и метасоматитов, а также данных по температурам гомогенизации, фазовому составу и химизму газовой-жидких включений и расчетных величин летучести компонентов газовой фазы флюидов, дополненных экспериментальными определениями растворимости в системе  $\text{NaCl} - \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NaCl} - \text{H}_2\text{O} - \text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O} - \text{CO}_2$ , можно составить обоснованное представление об эволюции флюида в зависимости от температуры, давления и состава вмещающих пород.

Для зон смятия на контакте с глыбами древних отложений формирование флюида начинается при прогрессивном преобразовании пород в результате воздействия глубинного теплового потока. Имеющаяся информация дает возможность предположить, что основными компонентами, переносящими тепло, были вода и  $\text{CO}_2$  с примесями хлора, фтора, соединений фосфора, метана и сероводорода.

Глубинный флюид, взаимодействуя с вмещающими породами, при температуре 600 °С и ниже обогащался щелочными и щелочно-земельными металлами в результате экстрагирования их в форме хлоридных и фосфатных соединений.

При температуре 400 °С отделяющаяся при приоткрывании трещин газовая фаза будет обогащена водой и  $\text{CO}_2$ , а при наличии в породах элементов-восстановителей — сероводородом. По величинам летучести можно ожидать в газовой фазе примесь водорода и метана. При снижении температуры ниже 270 °С и приоткрывании трещин  $\text{CO}_2$  выделяется в самостоятельную фазу вследствие резкого понижения его растворимости.

В интересующем нас интервале температур (600—100 °С), в зависимости от преобладания того или иного газа, в отделяющейся от флюида фазе при приоткрывании трещин, можно выделить три группы: I —  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ; летучесть этих компонентов остается высокой и постоянной в процессе всего интервала температур; II —  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$ ; летучесть их значительно возрастает при понижении температуры; III —  $\text{SO}_2$  (и  $\text{H}_2\text{O}$ ); летучесть их уменьшается при понижении температуры.

Отделение газовой фазы приводит к изменению химизма исходного флюида, делает его неравновесным по отношению к вмещающим породам и вызывает процессы метасоматического преобразования последних. Отделившаяся часть флюида мигрирует в зоны пониженного давления и при выравнивании давления формирует раствор иного химического состава.

Рассмотренные особенности химизма растворов, зависящие от температуры, давления и минерального состава вмещающих пород, позволяют составить представление об их эволюции в зависимости от степени метаморфизма и определить возможность миграции в них поро- и рудообразующих элементов.

В условиях гранулитовой фации метаморфизма основным компонентом флюида является  $\text{CO}_2$ . Как видно из многочисленных экспериментальных работ [1, 123, 136], растворимость минералов в таком флюиде резко понижается. Система в условиях гранулитовой фации метаморфизма остается открытой для воды, кислорода, хлора, щелочей и ряда других летучих элементов.

В этих условиях происходит разложение железосодержащих силикатов с

формированием магнетита, восстановление гематита до магнетита, что обуславливает формирование метаморфизованных железорудных месторождений, сложенных кварц-магнетитовыми и пироксен-карбонат-магнетитовыми рудами. Минеральные парагенезисы таких месторождений по степени метаморфизма соответствуют минеральным парагенезисам вмещающих пород, рудные тела не имеют четко выраженных контактов, а постепенно переходят во вмещающие породы.

При термодинамических условиях, соответствующих верхам гранулитовой фации, в газовой фазе может перенестись ряд элементов вместе с хлором и щелочами. В этих условиях элементы с переменной валентностью (железо, уран и др.) стабилизируются в низких степенях окисления. В форме сложных комплексных соединений становится возможным перенос в газовой фазе  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{U}^{4+}$  и других элементов, которые мигрируют вместе с торием и редкими землями. В более высоких областях земной коры при увеличении парциального давления воды эти комплексные соединения разрушаются, формируя пегматоидные тела микроклинов с диопсидом и уранинитом, содержащими примеси редких земель цериевой группы и тория.

Характерным для пород гранулитовой фации является потеря пластичности, устанавливаемой по сложной изоклинальной складчатости; развитие системы трещин кливажа и заполнение их голубым кварцем, содержащим многочисленные включения  $\text{CO}_2$  с табличками и пластинками трудно диагностируемых минералов. Широкое развитие линзовидных обособлений кварца в породах гранулитовой фации метаморфизма свидетельствует о малой подвижности кремнезема в такой обстановке. В условиях амфиболитовой фации метаморфизма миграция элементов значительно увеличивается в связи с повышением активности воды. Большинство химических реакций происходит при взаимодействии минеральных фаз растворов по схеме: растворение минералов горной породы — диффузия растворенного вещества сквозь застойный флюид или перенос в движущемся флюиде — образование центров кристаллизации и рост новообразованных минералов в связи с пересыщением растворов в градиентном поле температур или изменением

растворимости на геохимических барьерах.

Значительное влияние на растворимость минералов и перенос химических элементов оказывают присутствующие в растворе газы и соли. Списки литературы по этому поводу приведены в ряде монографий [208, 256]. На основании литературных данных можно утверждать, что минералы, рассматриваемые как ионные кристаллы, растворяются в условиях амфиболитовой фации (при температурах около критической точки воды и выше ее) с образованием молекулярных растворов. Лишь с понижением температуры критической точки воды (374 °C при  $p$  21,2 МПа) формируются растворы электролитов.

В связи с такими особенностями растворов основные процессы рудообразования связаны с постметаморфическим преобразованием, а основной этап метаморфизма является подготовительным для этих процессов.

На подготовительном этапе происходит перекристаллизация минералов, освобождение их от элементов-примесей и формирование самостоятельных акцессорных и рудных минералов; последние служат источником металлов при более поздних наложенных процессах. При первичном обогащении осадочно-вулканогенных толщ металлами в результате процессов перекристаллизации и обособления их в самостоятельные минералы при существующей технологии из пород можно получать рудные концентраты.

Наиболее активными в химическом отношении в условиях амфиболитовой фации будут флюиды, обогащенные хлором. Они способны экстрагировать из пород щелочи и ряд других металлов. Щелочные галоиды образуют соли первого типа, растворимость которых с повышением температуры возрастает вплоть до концентраций, приближающихся к расплавам. Критические явления в таких растворах не наступают при температурах, намного превышающих критическую температуру чистой воды.

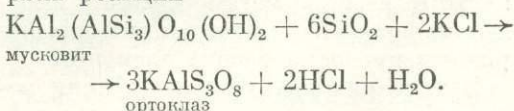
Ко второму типу относятся соли, растворимость которых с повышением температуры сначала увеличивается, а затем уменьшается и при температурах, приближающихся к критической температуре воды, становится настолько мала, что повысить критическую точку раствора практически не может.

Во флюиде амфиболитовой фации ме-

таморфизма, помимо хлоридов щелочных металлов, содержатся значительные примеси диоксида углерода. Растворимость газов в жидкостях термодинамически описывается коэффициентами их распределения между жидкой и газовой фазами и практически зависит от летучести этих веществ, представляющей собой функцию температуры и давления. Вода является полярным растворителем  $\text{CO}_2$ , также обладающим полярными свойствами. Диоксид углерода, растворяясь, проявляет тенденцию к разрыву связей в молекулах воды. Подобными свойствами обладают  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{HF}$ ,  $\text{HCl}$ ; они также фиксируются в качестве примесей во флюиде.

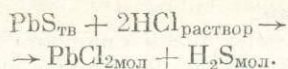
Для реакций растворения полярных газов характерны большие отрицательные величины теплоты. Растворимость  $\text{CO}_2$  в воде должна понижаться с повышением температуры, так как эти реакции имеют экзотермический характер. Однако выше критической температуры газы, в частности  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CO}_2$ , полностью смешиваются. При концентрации такого флюида во включениях и при охлаждении образуются трехфазные включения (газ —  $\text{CO}_2$  — раствор), характерные для пород амфиболитовой фации метаморфизма. Реже вблизи зон тектонических нарушений и гранитизации встречаются четырехфазные включения (газ — жидкий  $\text{CO}_2$  — хлорид щелочного металла — раствор).

Трехфазные включения отражают области высоких температур и давлений, а также остаточный высококонцентрированный раствор. Из удаляющейся газовой фазы при взаимодействии с вмещающими породами формируется диоксид-углеродно-водный флюид, обогащенный щелочами. В связи с тем, что в условиях амфиболитовой фации растворы приобретают молекулярный тип, усиливается роль реакции



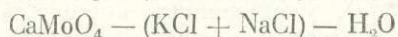
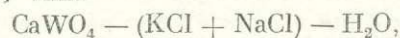
В результате такой реакции число молекул во флюидной фазе увеличивается. Энтропия таких реакций положительная, и они представляют собой буферную систему по отношению к  $\text{HCl}$ . Давлением  $\text{HCl}$  во флюиде должно экспоненциально возрастать с повышением температуры, что, в свою очередь, способствует экспоненциальному возрастанию растворимости металлов, связан-

ных в сульфидной форме. Например,



Этими реакциями можно объяснить мобилизацию металлов при процессах гранитизации. В растворах KCl и HCl установлена повышенная растворимость сфалерита: 65 г/т при 300° и 3800 г/т при 500 °С в условиях амфиболитовой фации метаморфизма [256].

Оставшиеся после удаления летучей фазы концентрированные хлоридные растворы при повышенных температурах хорошо экстрагируют те вещества, которые в чистой воде при тех же температурах растворяются очень слабо, но хорошо растворяются в расплавах хлоридов щелочей. Изучение систем [208] типа



показало, что с повышением температуры до 300—500 °С и концентрации растворов до 25—30 %  $\text{CaWO}_4$  и  $\text{CaMoO}_4$  растворяются конгруэнтно, превосходя растворимость в чистой воде не менее чем на два-три порядка. При понижении температуры молибдат и вольфрамат кальция вновь выпадают из растворов.

Такое изменение растворимости отображает общий принцип: при высоких температурах в солях первого типа повышается растворимость тех соединений, которые слабо растворяются при этих же температурах в солях второго типа. В хлоридах щелочных металлов хорошо растворяются сульфаты и карбонаты натрия, поэтому химический состав раствора может быть различным, варьируя в широких пределах. К раздельной миграции элементов в таких растворах приводят понижение температуры и разбавление их слабо концентрированными растворами.

При формировании рудных растворов в условиях амфиболитовой фации метаморфизма наряду с температурой и концентрацией определяющее влияние оказывает и давление. Это связано с тем, что при температурах, выше критических, растворимость солей второго типа во флюидной фазе с увеличением давления резко возрастает [208]. Растворимость солей в паре (миллиграммы и доли миллиграмма на килограмм пара) быстро (на порядки) увеличивается с повышением давления, оставаясь небольшой только до давления 30 МПа. Увеличение

растворимости связано с изменением плотности и диэлектрической проницаемости воды вследствие ее высокой сжимаемости при определенных температурах.

Подобную термобарическую обстановку в природных условиях мы можем ожидать в глубоких горизонтах земной коры, в областях сжатия при тектонических подвижках, в тектонических клиньях и т. д. В геохимическом отношении это проявляется в увеличении концентрации в растворах солей сульфатов, карбоната натрия и т. д. Высококонцентрированные растворы такого типа также способны растворять соединения типа  $\text{CaWO}_4$ ,  $\text{CaMoO}_4$ .

Эксперименты по определению растворимости  $\text{CaWO}_4$  в растворах  $\text{K}_2\text{SO}_4$  при температурах 397, 448 и 500 °С и давлении 230 МПа [208] показали, что сульфат калия способен образовывать концентрированные и нерасплаивающиеся водные растворы, в которых  $\text{CaWO}_4$  растворяется конгруэнтно (реакции обмена с образованием в твердой фазе  $\text{CaSO}_4$  не наблюдается). При температуре 500 °С в 50 %-ном растворе  $\text{K}_2\text{SO}_4$  растворимость  $\text{CaWO}_4$  равна 1—1,5 %. Выпадающие из раствора при охлаждении кристаллы имеют тот же состав, что и исходный вольфрамат.

Понижение давления при температурах 500 и 448 °С вначале практически не отражается на растворимости вольфрамата кальция, при 120 МПа растворимость даже несколько увеличивается, а при переходе через давление в 100 МПа резко снижается. Изучение фазового состояния растворителя показало, что давление определяет не растворимость  $\text{CaWO}_4$ , а фазовое состояние системы  $\text{K}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ . Возникающая в этой системе фаза высокой концентрации является растворителем вольфрамата. Приведенный пример показывает, что в условиях амфиболитовой фации при температурах, выше критической температуры воды и близких к ней, давление определяет возможность получения концентрированных рудоэкстрагирующих растворов за счет солей, слабо растворимых при этих же температурах, но низких давлениях.

Давление выступает также в роли определяющего фактора при формировании анатектических расплавов, регулируя не только температуру плавления, но и содержание воды и других летучих элементов [97, 175, 256].

При снижении температуры ниже критической температуры воды в растворах преобладает ионная форма переноса металлов. Для зеленосланцевой и более низкотемпературных фаций метаморфизма характерны растворы электролитов, растворимость минералов и газов в которых определяется степенью ионизации, плотностью и диэлектрической постоянной воды в зависимости от температуры и давления.

Удаление воды и других летучих элементов происходит в основном на начальных этапах метаморфического преобразования пород. С этими этапами связано образование раннего метаморфогенного флюида, формирующего многочисленные месторождения. В геологической литературе такие месторождения описываются как телетермальные, стратиформные.

Минеральным ассоциациям и термобарическим условиям, соответствующим формированию метаморфогенных месторождений низких фаций метаморфизма, отвечают также постультраметаморфические и постгранитизационные месторождения.

Для месторождений низких фаций метаморфизма характерно удаление от источников металлов, иногда на значительные расстояния, смешанная природа растворов (ювенильных и вадозных).

Определяющее влияние на химический состав растворов оказывает минеральный и химический состав пород, сквозь которые фильтруются растворы. Вблизи зон тектонических нарушений химическая активность растворов может изменяться примесями газов. Основными формами переноса металлов в этих условиях будут комплексные соединения карбонатов, сульфатов, фторидов, сульфидов.

По значимости на первом месте стоят карбонатные комплексные соединения металлов, реже месторождения формируются сульфатными, фторидными, фос-

фатными и другими комплексными соединениями.

Ранее нами было показано [22], что формирование и устойчивое состояние комплексных соединений определяются температурой, давлением и концентрацией растворов.

На начальных стадиях изменения пород и на заключительных этапах при температурах ниже 100 °С растворы малой концентрации могут переносить значительные количества металлов. С увеличением температуры, особенно выше 200 °С, комплексные соединения, способные транспортировать высокие содержания металлов, устойчивы только в концентрированных растворах.

В общем можно сказать, что геохимические барьеры, обусловившие накопление металлов, с помощью комплексных соединений связаны с повышением температуры, уменьшением концентрации метаморфогенных растворов при смешивании их с вадозными водами, со смешиванием карбонатных и хлоридных растворов, дегазацией растворов. Эти факторы способствуют развитию ионообменных реакций между раствором и вмещающей породой, а также реакциям минералообразования внутри флюидной системы.

Движение растворов осуществляется в градиентном поле температур и давлений и поэтому самым тесным образом связано с тектоническими движениями и тепловыми потоками. Растворы движутся вдоль пластов с повышенной проницаемостью или вдоль зон смятия, поэтому рудные элементы, накапливающиеся на геохимических барьерах, не имеют строгого структурного контроля и четких контактов с вмещающими породами. Руды таких месторождений обычно бедные, но запасы их велики.

На основании геохимических особенностей пород, подвергшихся низкотемпературному метаморфизму, можно прогнозировать перспективность выявления месторождений.

### III.3. ОСОБОЕ СОСТОЯНИЕ ВОДЫ В МИКРОПОРИСТЫХ ТОЛЩАХ МЕТАМОРФИЧЕСКИХ ПОРОД

Выяснение состояния в земных недрах вещества, участвующего в массопереносе и рудогенезе, или определяющего их, имеет первостепенное значение для построения моделей геологического процесса. В последние десятилетия при истолковании природных минеральных

равновесий часто использовался аппарат равновесной химической термодинамики. Основопологающим представлением, позволившим при исследовании непрерывно меняющихся геологических обстановок применять термодинамический анализ (традиционно считавшийся

методом изучения «застывших» состояний), является понятие о локальном равновесии. Под ним подразумевается то, что даже при отсутствии равновесия в системе в целом состояние в каждом отдельно взятом участке в каждый данный момент может рассматриваться как равновесное.

Успехи термодинамической методологии изучения природных процессов способствовали распространению понятий и методов равновесной химической термодинамики среди петрологов, минералогов и геохимиков. Но как часто бывает, это же привело многих исследователей к убеждению о всеобщности термодинамически равновесных состояний в природных средах. Одним из следствий столь широкого толкования понятий равновесной химической термодинамики явилось некорректное использование представлений о локальном равновесии в применении к любым геологическим системам, даже к которым обычные представления о термодинамическом равновесии неприменимы.

Между тем граничным условием применимости понятия локального равновесия является необходимость достаточно большого числа столкновений молекул, которое способно было бы скомпенсировать влияние градиентов и тем самым исключить заметные отклонения состояния системы от статистического равновесия. Иными словами, корректное использование этого понятия жестко ограничено рамками макроскопической системы, т. е. системы элементарных объемов, которые все же настолько велики, что состояние каждого из них можно характеризовать температурой, давлением и другими интенсивными параметрами, применяемыми при анализе равновесных систем и не зависящими от координат и времени. В микроскопических системах с малым количеством молекул и соответственно с незначительным числом столкновений между ними локального равновесия (в его обычном понимании) не достигается. В таких условиях, соответствующих условиям вдали от равновесия, вообще не существует термодинамического потенциала, экстремальность которого определяла бы поведение системы [70], а интенсивные параметры, находясь в зависимости от координат и времени, к таковым, строго говоря, не относятся.

К заведомо располагающимся вдали от равновесия относятся и природные

микропористые системы порода — вода. Структура воды в объеме, определяющая табличные величины ее физических свойств, может существовать только при определенном минимуме объема. При отсутствии у молекулы воды необходимого окружения структура воды становится неустойчивой, формирование ее структурных единиц затрудняется, а число столкновений молекул не обеспечивает статистического равновесия в ее микрообъеме. В итоге свойства поровой воды оказываются искаженными даже при отсутствии непосредственного воздействия активных центров поверхности на ее молекулы.

Под микропорами понимаются поровые пространства с размерами до первых десятков нанометров, которые еще малы, чтобы содержать объемную фазу воды. Несмотря на расхождение в оценке дальности действия поля поверхностных сил вмещающего субстрата на состояние воды, для поровых пространств таких размеров несоответствие физических свойств воды в микропорах свойствам воды в объеме имеет многочисленные экспериментальные подтверждения и сомнений у исследователей не вызывает. Порода с такими размерами пор широко распространены в природе [189, 194, 287, 294], слагая основную массу консолидированных толщ земных недр.

Невозможность термодинамического описания подобных систем с общепринятых позиций очевидна из неприменимости к ним основного понятия «фаза». Фаза — это «физически однородная часть системы, или совокупность таких тождественных частей, которые ограничены поверхностями раздела и могут быть (в принципе) отделены от других частей системы механическими средствами» [109]. В микропористой системе порода — вода механическое отделение жидкой составляющей от твердой без изменения состояния каждой из них принципиально невозможно. При размерах поровых пространств меньше тех, которые допускают существование стандартных структур воды, система порода — вода предстает как единая квантовомеханическая, в которой нарушение состояния одной части неизбежно ведет к одновременному изменению другой, т. е. факторы состояния в ней имеют релаксационную природу. Релаксационный характер взаимовлияний в системе, где представление о межфазных границах теряет физический смысл, делает

некорректным для системы само понятие независимого интенсивного параметра или степени свободы — основополагающих понятий правила фаз Гиббса.

Не спасает положение и учет так называемых «сгущений» термодинамических величин, предусматриваемых гиббсовой термодинамикой гетерогенных систем. В соответствии с ней для компенсации искажений объемных характеристик состояния вещества на фазовых границах гетерогенной системы к параметрам, характеризующим объемные фазы, подсоединяются суммарные поверхностные избытки в виде свободной поверхностной энергии, избыточной поверхностной концентрации и т. д. Однако в обстановке малых вмещающих пространств, не обеспечивающих устойчивого существования структурных единиц заполняющего их соединения, метод Гиббса, который не рассчитан на анализ явлений, происходящих на молекулярном уровне, оказывается недостаточным для описания возникающих соотношений. Как отмечал Б. В. Дерягин [91], особый характер этого случая подчеркивал еще Гаусс.

Нахождение воды в микропоровых пространствах вмещающих пород в состоянии вдали от равновесия позволяет применить при ее анализе методологию теории диссипативных структур, разрабатываемую брюссельской физико-химической школой во главе с И. Пригожиным. Требования к существованию диссипативных структур в общем виде можно сформулировать следующим образом:

- 1) термодинамическая открытость системы, при которой возможен обмен энергией с внешней средой; 2) нелинейность функций термодинамических сил системы; 3) превышение критического значения характеристических параметров отклонения от состояния равновесия, т. е. положение вдали от равновесия; 4) кооперативность процессов изменения на молекулярном уровне.

Состояние воды в микропространствах вмещающих пород вполне отвечает этим требованиям, а сама микропористая система порода — вода относится к системам, располагающимся вне термодинамической ветви решений. Возмущающим воздействием, приводящим к критическому значению  $\lambda_{\text{крит}}$ , в случае микропористой системы порода — вода может служить размер вмещающих поровокапиллярных пространств, в пределах

которых перекрываются граничные слои воды, и ее состояние поэтому становится неадекватным задаваемым извне  $PT$ -параметрам.

Разберем подробнее соответствие состояния воды в микропорах упомянутым требованиям к диссипативным структурам.

1. Вода микропространств представляет собой термодинамически открытую систему, находящуюся в непрерывном процессе обмена энергией с вмещающим субстратом. Это, в частности, подчеркивается отсутствием у каждой молекулы воды нужного числа соседей той же сортности (что не обеспечивает устойчивого существования ее объемной структуры) и проявлением избыточного по сравнению с заданным извне, так называемого расклинивающего давления. Пребывание молекул воды в таком необычном для нее состоянии поддерживается фактом малости вмещающего пространства, препятствующего формированию структуры воды в объеме. Если удалить воду из вмещающего пространства, которое обеспечивает своим существованием дефицит в соседях и расклинивающее давление, ее состояние немедленно релаксируется с возвратом через точку критического значения  $\lambda_{\text{крит}}$  на термодинамическую ветвь решений.

2. Нелинейный характер изменения функций термодинамических сил системы по сравнению со стандартными условиями, очевидно, проявляется в изменении всех физических свойств воды микропространств и в ее высокой структурной упорядоченности. Одним из следствий структурной упорядоченности воды (что в терминологии теории диссипативных структур может рассматриваться как переход в режим с пониженной пространственной симметрией, когда поведение различных пространственных областей не независимо) является разрыхленность ионно-ковалентной связи  $O-H$  молекул воды и их протонизация, не отвечающая задаваемой извне температуре среды. В итоге ассоциаты молекул воды, неустойчивые в объеме, могут приобрести устойчивость близ твердой поверхности поры, поскольку силовое поле поверхности в состоянии гасить термические флуктуации.

В качестве примера нелинейных соотношений в системе порода — вода может служить несогласованность величины избыточного сжатия, испытываемого во-

дой в микропорах, и ее плотности. При отмечаемых величинах расклинивающего давления плотность воды микропор должна быть на 10—20 % выше, чем плотность воды в объеме. Между тем первая не превосходит плотности объемной фазы, а для синтетических цеолитов оказывается даже ниже [86]. Этот факт, парадоксальный с точки зрения линейной термодинамики, легко понимается при оценке явления на молекулярном уровне как результат стерических несоответствий между геометрией молекул и размерами и формой пор.

3. Нахождение воды микропространств вдали от равновесия вытекает из упомянувшейся выше неприменимости к двухфазной микропористой системе порода — вода основного понятия «термодинамическая фаза». Добавим к этому экспериментальные данные сопоставительного изучения глины, частично обезвоженных разными способами — путем отпрессования и термическим воздействием. Хотя выбранные модельные системы глина — вода внешне отвечали условиям существования изотермо-изобарической системы и в соответствии с фундаментальными представлениями линейной термодинамики должны были характеризоваться равенством факторов состояния по всем параметрам, этого равенства при их сопоставлении обнаружить не удалось [37].

4. Кооперативность процессов изменения на молекулярном уровне для воды в микропорах вытекает из кооперативной природы водородной связи, которая определяет межмолекулярное взаимодействие и тем самым — структуру воды. Это связано с тем, что каждый протон водородного мостика в структуре воды испытывает равнозначное воздействие со стороны соединяемых им молекул. Нарушение состояния любой из молекул неизбежно приводит к перераспределению ее электронного облака и сразу же вызывает соответствующее изменение в состоянии ее соседей той же сортности.

Важно подчеркнуть, что изложенное справедливо лишь для состояния воды в микропространствах вмещающего субстрата отдельно от системы порода — вода в целом. Сама система, если ее рассматривать как единое целое, является вполне законным объектом описания в рамках линейной термодинамики. Ее состояние как единого целого характеризуется равенством интенсив-

ных параметров по всем частям при минимуме внутренней энергии и потому при фиксированных  $PT$ -условиях в ней не происходит никаких самопроизвольных изменений.

Однако если поставить конкретную геологическую задачу по оценке особенностей термодинамического состояния жидкой фазы в микропорах и влияние этих особенностей на состав и свойства поровых вод, а также на формирование за их счет природного раствора, ситуация существенно изменится. При такой формулировке задачи уже нельзя подходить к микропористой системе порода — вода как к единому целому, коль скоро состояние и последующая история воды интересуют нас отдельно от состояния субстрата. Но это неизбежно приводит к необходимости рассматривать систему как двухфазную, а в качестве таковой она перестает быть равновесной. Термодинамическое равновесие в такой двухфазной системе становится недостижимым, поскольку жидкую фазу нельзя отделить от субстрата без одновременного изменения факторов состояния обеих выделяемых фаз.

Недостижимость термодинамического равновесия в микропористой системе порода — вода, если рассматривать систему как двухфазную, можно проиллюстрировать на примере следующего опыта.

Имеющиеся в литературе материалы по изучению с помощью ИК-спектроскопии процесса обезвоживания глины при нагревании свидетельствуют о том, что с удалением воды максимум ее полос поглощения смещается в коротковолновую область [302, 338]. Такие же результаты были получены и в нашем опыте: при обезвоживании бентонитовой глины постепенным нагреванием до 500 °С максимум полосы поглощения воды смещался от 3400—3450 к 3500  $\text{см}^{-1}$ .

Для сопоставления изучавшиеся глины обезвоживались также путем отпрессовывания порового раствора под давлением. Обе пробы, обезвоженные разными способами, при последующем сопоставлении в среде с равными величинами температуры и давления, несомненно, удовлетворяют условиям существования изотермо-изобарической системы и в соответствии с фундаментальными представлениями линейной термодинамики должны характеризоваться равенством факторов состояния по всем параметрам. Единственным их отличием

Таблица III.11. Смещение ИК-полос поглощения воды в глинах, обезвоженных под давлением

Образец	Исходная порода		Порода после отпрессовывания при $p = 150$ МПа	
	влажность, %	положение полос, $\text{см}^{-1}$	влажность, %	положение полос, $\text{см}^{-1}$
Паста бентонитовой глины (Огланлинское месторождение)	419,6	1630 и на плече 1700; 3450	22,0	1655; 3400
Ленточная глина гидрослюдистого состава (район г. Ленинград)	35,9	1645; 3450	10,0	1630; 3400
Иольдиевая глина гидрослюдистого состава (Карельская АССР)	33,3	1640; 3430	11,5	1630; 3385

Примечание: аналитик Б. П. Солнцева.

явилось бы разное заполнение поровых пространств: полное после отпрессовывания и неполное при термическом обезвоживании; это само по себе не могло влиять на равновесие фаз в системе.

Тем не менее равенства факторов состояния для проб глин, обезвоженных двумя разными способами, обнаружить не удалось. Если при обезвоживании путем нагревания максимум полос поглощения воды смещается в коротковолновую область, что свидетельствует об ослаблении межмолекулярных водородных связей, то при отпрессовывании наблюдается обратная картина [37].

Из табл. III.11 видно, что обе полосы поглощения воды при обезвоживании путем отпрессовывания смещаются в длинноволновую область. Это свидетельствует о том, что по мере удаления воды из поровых пространств энергия

водородных связей между молекулами воды усиливается. Хотя внешняя среда в обоих случаях предусматривала равенство температуры и давления (ИК-спектры снимались в комнатных условиях), а одинаковый минеральный состав глин и одинаковое содержание в них порового раствора предполагало равенство химических потенциалов, влияние интенсивных параметров на состояние воды во вмещающих микропространствах породы оказывалось неадекватным. Температура внешней среды при таком сопоставлении предстает не в качестве независимого интенсивного параметра, а как параметр, задаваемый внутренними факторами состояния системы.

Впервые отмеченное в описанном опыте смещение максимума полос поглощения на ИК-спектрах глин в длинновол-

Таблица III.12. Температура фазового перехода в микропористой системе порода — вода при разном влагосодержании по данным дифференциального термического анализа

Образец	Содержание фракции < 1 мкм, %	Исходная проба		Проба после отпрессовывания при $p = 150$ МПа	
		влажность, %	температура перехода, $^{\circ}\text{C}$	влажность, %	температура перехода, $^{\circ}\text{C}$
Паста бентонитовой глины (Огланлинское месторождение)	77,4	119,6	-4	22,0	-34
Паста каолина (Просвяньское месторождение)	79,0	62,4	-3	8,6	-6
Паста палыгорскита (Черкасское месторождение)	71,2	95,7	-3	29,9	-28
Современная иольдиевая глина гидрослюдистого состава (Карельская АССР)	82,0	72,5	-3,5	11,5	-28
Кембрийская глина гидрослюдистого состава (район г. Ленинград)	85,0	14,0	-4	11,6	-7
Паста аэросила	—	250	-2	25,4	-6

Примечание: аналитик А. А. Назаров.

новую область в дальнейшем подтверждено опытами с тонкими пленками воды в зазорах разного размера между кварцевыми пластинками [108]. Еще одним подтверждением иного состояния воды в микропорах при разном заполнении являются результаты изучения системы цеолит — вода [315]. С помощью импульсного ЯМР была отмечена меняющаяся подвижность молекул воды в зависимости от заполнения микропоростей цеолита: максимальная — при среднем заполнении и меньшая — при малом и большом. Природа этого явления — сугубо микроскопическая и связана с разным окружением данной молекулы воды при разных заполнениях, т. е. с факторами, не подлежащими описанию в терминах линейной термодинамики.

Свидетельством измененного состояния воды в микропространствах вмещающих пород (как следствие ее неравновесности по отношению к задаваемым

извне величинам интенсивных параметров) может служить также смещение точки фазовых переходов порового раствора. Исследования проводились с помощью дифференциального термического анализа проб глин, а также дисперсного синтетического кремнезема — аэросила; образцы предварительно подвергались давлению до 150—300 МПа. Температура замерзания поровой воды определялась по положению эндотермического эффекта на термографической кривой при нагревании пробы от  $-196$  до  $+20$  °С, так как при охлаждении пробы на положении точки фазового перехода заметно сказывается эффект переохлаждения воды в порах.

Как видно из табл. III.12, со снижением влагосодержания, что отвечает уменьшению размеров вмещающих пор, температура фазового перехода раствора снижается, т. е. его состояние в мелких порах неадекватно состоянию в более крупных.

### Изменение физических свойств воды в микропространствах земных недр как следствие ее диссипативного состояния

Состояние воды в микропорах вмещающих пород, неравновесное относительно задаваемых извне температур и давлений, естественным образом подразумевает изменение ее физических свойств. Комплексом многочисленных экспериментальных данных подтверждается существование таких изменений.

Плотность воды в микропорах оказывается выше плотности ее в объеме. Как показал П. П. Олодовский [195], в дисперсных системах по мере заполнения активных центров поверхности происходит постепенный переход от жестко закрепленных молекул воды, сорбирующихся на двух центрах, к молекулам, адсорбированным через одиночные связи, и далее к димерам. Перераспределение электронной плотности на димерах молекул воды под воздействием обменных катионов или ОН-групп дисперсных минералов приводит к усилению водородной связи в нем по сравнению с изолированным димером, т. е. к уменьшению межмолекулярных расстояний. В итоге плотность адсорбированной воды оказалась: для монтмориллонита 1060, для глуховецкого каолинита 1220 кг/м<sup>3</sup>. Определена также более высокая плотность воды в тонких кварцевых капиллярах.

Увеличение плотности воды в микропространствах пористого стекла, мусковита, а также в микроэмulsionах в неполярных растворителях фиксировали по данным ИК-спектрометрии А. В. Карякин и др. [133]. «Сверхплотное» состояние такой воды интерпретировалось появлению полосы поглощения с максимумом при 4650 см<sup>-1</sup>, которая относится к первому обертопу ОН-колебаний молекул воды. Рассчитанная ими энергия водородной связи в воде микропространств 84 КДж/связь против 21 в объеме.

Обращает на себя внимание аномальный характер теплового расширения воды в микропорах и тонких капиллярах. Максимум плотности, проявляющийся у воды в объеме при 4 °С, сдвинут в область более низких температур. Для водных пленок толщиной до 0,6 мкм на кристаллах мусковита температура минимума объема фиксируется в интервале от  $-10$  до  $-20$  °С, а при толщинах более 1 мкм соответствует 4° [199]. Аналогичные определения проведены для капилляров [328, 343], причем чем меньше диаметр капилляра, тем сильнее сдвиг температуры. При давлении 120 МПа температура максимума плотности воды в капиллярах падает на 33°, а форма максимума становится пологой [282].

Не зафиксирован минимум удельного объема при  $4^{\circ}\text{C}$  для воды в порах дисперсного диоксида титана размером до  $3 \cdot 10^{-8}$  м [94].

Многочисленными экспериментальными данными отмечается существенно более высокая вязкость воды во вмещающих микропространствах. З. М. Зорин и др. [122] в капиллярах диаметром 0,1 мкм обнаружил повышение вязкости воды на 30—35 %. В слоях толщиной от 0,03 до 0,09 мкм, возникающих в зазоре между тщательно отполированными поверхностями кварцевого стекла, вязкость воды микропор превышает таковую в объеме в несколько раз [333], и только при толщине 0,16 мкм вязкость приобретает величину ее в объеме. С повышением температуры разница в вязкости воды в капилляре и в объеме становится меньшей. Зависимость между толщиной слоя воды и ее вязкостью прослежена на примере незамерзающих прослоек между льдом и поверхностью кварцевых капилляров. При температуре  $-9^{\circ}\text{C}$ , при которой толщина водной незамерзающей прослойки составляет  $(10-15) \cdot 10^{-10}$  м, величина вязкости воды достигает 150—200 Па·с, на два порядка превышая вязкость воды в объеме, а при  $-4,3^{\circ}\text{C}$  и толщине прослойки  $25 \cdot 10^{-10}$  м она падает до 30 Па·с.

При экспериментальных определениях разница между вязкостью воды в поровых пространствах вмещающих пород и вязкостью воды в объеме достигала нескольких порядков. Так, при качественных оценках ее в увлажненных породах кварца, кальцита и флюорита по ширине линии поглощения в спектре ЯМР она даже при толщине пленок до 0,1 мкм оказывалась на два порядка выше, чем в объемных условиях [40]. Увеличение вязкости на пять порядков удавалось достигать для воды в объеме при экспериментальном формировании ударных волн, воздействие которых отвечало давлениям в 300 и 8000 МПа [2]. Исследователи объяснили это формированием при высоких давлениях в жидкой фазе взаимодействующих молекулярных ассоциатов, т. е. возникновением сильных водородных связей.

Об экспериментальном снижении температуры замерзания воды в микропорах природных глин говорилось выше (табл. III.12). Аналогичные результаты получаются и на модельных системах. На наборе пористых стекол с диаметром

пор от  $6 \cdot 10^{-9}$  до  $1 \cdot 10^{-7}$  м и влажностью от 0,220 до 1,210 г/г температура замерзания воды меняется от  $-7,5^{\circ}$  при диаметре  $6 \cdot 10^{-9}$  до  $-2^{\circ}$  при диаметре  $3 \cdot 10^{-8}$  м и  $-1^{\circ}$  при диаметре  $6 \cdot 10^{-8}$  м,  $0,7^{\circ}\text{C}$  при диаметре  $6 \times 10^{-7}$  м [284].

Существенно понижена во вмещающих микропространствах диэлектрическая постоянная воды, которая обычно рассматривается как один из важных структурно-чувствительных параметров жидкой воды. Для водных пленок между пластинками мусковита при комнатной температуре установлена следующая зависимость диэлектрической постоянной от толщины пленки: при толщине 0,19 мкм она равна 5 против 80 для воды в объеме, при 0,24 мкм — 8, при 0,34 мкм — 12, при 0,4 мкм — 13 и при 0,5 мкм — 16. Кривые зависимости диэлектрической постоянной от температуры в интервале  $20-70^{\circ}\text{C}$  имеют характерный минимум, который с утонением водной пленки сдвигается в область высоких температур [200]. В глинах величина диэлектрической постоянной приближается к значениям, характерным для воды в объеме, лишь при влажностях более 90—100 % [292].

Во вмещающих микропространствах наряду с отмеченными меняются и другие физические свойства воды. Сопоставительный анализ, проведенный на основании имеющихся в литературе экспериментальных данных, показал, что свойства воды микропространств меняются в том же направлении (за малым исключением), в каком это имеет место у воды в объеме при увеличении температуры среды [35]. Однозначная направленность изменений отмечена для удельной электропроводности, степени диссоциации, диэлектрической постоянной, теплоемкости и теплопроводности, величины рН нейтральной точки и т. д. Много общего в характере плотностных изменений, особенно в температурном смещении точки максимальной плотности. Только тесно связанные друг с другом величины вязкости, упругости пара и поверхностного натяжения меняются в обратном направлении; это вполне соответствует специфическим особенностям пребывания молекул воды в микропорах, которые определяют свойственный диссипативным структурам высокий уровень самоорганизации молекул и иной надмолекулярный порядок.

Исследования, проведенные для системы глина — вода, показали, что изменения физических свойств воды в микропорах по сравнению со свойствами воды в объеме обусловлены не природой межслоевого катиона, а влиянием поверхностных сил глинистых частиц [316]. Естественно, это относится и ко всем другим водосодержащим минеральным системам.

С учетом отмеченной выше направленности изменения физических свойств воды в микропорах и уравнения Вант — Гоффа, которое определяет зависимость между константой равновесия реакции и температурой ее прохождения, С. Л. Шварцев рассчитал ряд констант для связанной воды. Величина рН нейтральной точки составила для нее 3,6, константа диссоциации  $10^{-7,15}$  против соответственно 7 и  $10^{-14}$  для воды в объеме, и т. д. Тем самым подчеркивается близость физических характеристик воды в микропорах к характеристикам сильных кислот.

Повышенные кислотные функции молекул воды в минеральных системах, особенно в кристаллогидратных формах, неоднократно отмечались и ранее. Первым обратил на это внимание В. Коссель, который показал способность иона  $H^+$  отщепляться в процессе комплексобразования от координационно связанных молекул воды. В дальнейшем это подчеркивали В. И. Семишин [223], В. Н. Макагун и Л. Н. Щегров [165], В. Ф. Чуваев [267] и др. При сопоставлении кислотность молекул воды, поляризованных близ поверхности Na-каолинита, близка к кислотности 50 %-ного раствора  $H_2SO_4$ , а при координации ионами  $Mg^{2+}$ , тем более  $Al^{3+}$ , превышает кислотность 70 %-ного раствора [243].

Механизм возбуждения кислотных свойств молекул воды — как связанных в кристаллогидратах или координированных в межслоевых пространствах слоистых силикатов, так и находящихся в микропорах и вследствие стерических ограничений не могущих организовать равновесную (относительно задаваемым извне величинам температуры и давления) структуру воды — одинаков. Во всех этих случаях происходит поляризация ОН-связей в молекулах воды и как следствие — изменение их геометрии в направлении разрыхления ионно-ковалентной связи О — Н, увеличения расстояния Н — Н, т. е. угла

НОН, и формирование более сильных водородных связей [267, 281].

Взаимосвязь изменений геометрии молекул воды и энергии межмолекулярных взаимодействий можно проиллюстрировать следующим образом.

С позиций теории донорно-акцепторных взаимодействий систему молекул воды можно изобразить в виде системы  $A — H...B$ , где А и В — электроотрицательные атомы кислорода. Левая часть системы характеризует ковалентную связь между атомом А и атомом водорода, а правая — более слабую и по расстоянию более длинную водородную связь между атомом водорода, принадлежащим левой молекуле, и электроотрицательным атомом В, относящимся к правой молекуле. Систему можно рассматривать как единое квантовомеханическое формирование с общим сдвигом электронной плотности от В к А, что обеспечивает ей минимум свободной энергии. Роль донора электронов здесь принадлежит молекуле В, а перенос заряда на молекулу А акцептора происходит через неподеленную пару электронов молекулы В, непосредственно контактирующую с мостиковым атомом водорода связи А — Н. Увеличение электронной плотности на связи А — Н акцептора в результате частичного заполнения электронами соответствующей разрыхляющей орбитали ведет к ослаблению этой связи, к ее удлинению. Тем самым рост расстояния в связи О — Н между атомами кислорода и водорода, или, что то же самое, увеличение протонизации молекулы воды, является прямым следствием возникновения водородной связи. Чем короче водородная связь  $H...O$ , тем разрыхленнее должна быть ковалентная связь О — Н.

Предрасположенность молекул воды во вмещающих микропространствах к протолитической диссоциации, т. е. к более высокой протонизации, позволяет ожидать повышенную степень диссоциации воды в микропорах, что и подтверждается экспериментальными данными. Константа диссоциации и удельная электропроводность воды в микропространствах монтмориллонита, определявшиеся двумя независимыми физическими методами и отвечающие друг другу, соответственно составили  $10^{-2}$  моль/л [351] и  $10^{-5}$  моль/см [302]; для объемной воды в стандартных условиях они равны  $10^{-8}$  ом<sup>-1</sup>/л и  $5 \times 10^{-8}$  ом<sup>-1</sup>/см. Константа ионизации

в каплях воды в неводном растворителе становится более высокой, чем таковая воды в объеме (при диаметре менее 10 мкм) и возрастает с уменьшением величины капель; это является прямым следствием кооперативных процессов на уровне межмолекулярных связей в условиях микроразмеров вмещающих пространств [309].

Таким образом, протонизация молекул воды, связанная с изменениями в геометрии молекулы при формировании в условиях вмещающих микропространств более сильных межмолекулярных связей, не отвечает температуре среды. Она определяется нелинейными регуляторными взаимодействиями на молекулярном уровне и тем самым является элементом диссипативной структуры. По этим же причинам молекулы воды в микропорах испытывают более высокую степень сжатия по сравнению с давлением, приложенным извне.

Экспериментальным подтверждением сжатого состояния воды в микропорах служат ставшие классическими опыты Б. В. Дерягина с тонкими пленками воды, позволившие ему еще в 30-х годах обнаружить для них избыточное давление. Это давление, не связанное с нагрузкой, задаваемой системе извне и названное Б. В. Дерягиным расклинивающим, особенно велико в микропорах размером до  $3 \cdot 10^{-9}$  м. Оно достигает десятков и сотен мегапаскалей [86], но становится заметным уже при размерах вмещающих пространств  $10^{-7}$ — $10^{-6}$  м [90]. Как показали теоретические расчеты, это давление увеличивается обратно пропорционально кубу толщины пленки  $h$  и если при  $h = 10^{-6}$  м оно составляет около  $1000 \text{ кг/м}^3$ , то при  $h = 10^{-8}$  м увеличивается до  $100 \text{ МПа}$  [204].

Теоретическая сторона формирования расклинивающего давления в микропространствах заключается в том, что в условиях перекрытия граничных слоев воды близ поверхности вмещающего субстрата возникают сильные взаимодействия. Они оказываются равнозначными изменению давления в плоскопараллельной прослойке по сравнению с той объемной фазой, частью которой является прослойка. Непосредственной причиной возникновения избыточного давления является изменение свободной энергии Гиббса (свободной энтропии), происходящее при изотермическом сближении объемов двух фаз [91].

Это давление в зоне перекрытия граничных слоев анизотропно и описывается тензором давления, т. е. изотропный характер гидростатического давления здесь исчезает.

Одним из следствий искажения структуры воды в микропорах, благодаря протонизации ее молекул, с одной стороны, и избыточному сжатию при перекрытии граничных слоев — с другой, является то, что это искажение может иметь место даже без непосредственного воздействия активных центров поверхности вмещающей поры на ее молекулы. Как отмечалось, механизм возникновения протолитической диссоциации одинаков для молекул воды, координированных на активных центрах минералов и находящихся в условиях микропор. Но если в первом случае к этому приводит участие молекул воды в водородных связях с поверхностными кислородными, в специфических взаимодействиях с обменными катионами слоистых силикатов, в координации с катионами-комплексообразователями кристаллогидратов и т. д., то во втором поляризация молекул воды происходит в результате малости размеров вмещающих пространств, не допускающих формирования структуры воды в объеме.

Сказанное можно проиллюстрировать результатами следующего эксперимента. По данным измерения времени релаксации протонов молекул воды на пористом и непористом кремнеземе в порах, структурная характеристика воды меняется сильнее, чем на открытой поверхности того же субстрата [291]. Аналогичный результат получил М. М. Дубинин [102] при анализе изотерм адсорбции паров воды на микропористом углеродном адсорбенте и непористой саже.

Естественно ожидать, что неравновесное состояние воды в микропространствах вмещающих пород, определяющее возбуждение кислотных свойств воды, должно определять аномальную способность к растворению компонентов по сравнению с водой в объеме при тех же  $PT$ -параметрах. Несоответствие ее растворяющих свойств задаваемым извне величинам температуры и давления представляется очевидным уже при теоретическом рассмотрении, учитывающем экспериментально установленный факт ее сжатого состояния в микропорах.

Как показал Д. С. Коржинский [144], в условиях, когда можно пренебречь

размерами вмещающих пространств, повышение химических потенциалов компонентов минерала в воде повышает его кристаллизационное давление. При равенстве давления минерала  $p_m$  давлению раствора  $p_{ж}$  соответствующая концентрация минерала в растворе рассматривается как концентрация насыщения. Если давление на минерал превышает давление на поровый раствор, то раствор оказывается пересыщенным. Отсюда

$$p_m - p_{ж} = \sum_a^h i\mu_i - \sum_a^h i\mu_i^H,$$

где  $\mu_i^H$  — величина химического потенциала компонента  $i$ -го минерала, находящегося под давлением порового раствора, а  $\mu_i$  — то же для минерала, находящегося под избыточным давлением.

Состояние, при котором давление  $p_m > p_{ж}$  раствора превышает давление минерала и отвечает состоянию жидкой фазы в микропоре, Д. С. Коржинский не рассматривал. Он подчеркивал, что заведомо ограничивает свою задачу оценкой взаимоотношений минерал — раствор такими обстановками, при которых можно пренебречь влиянием размера вмещающих пор на минеральные равновесия, т. е. обстановками, допускающими существование в системе порода — вода природных вод со стандартными структурными характеристиками. Если же таким влиянием не пренебрегать, то равенство приобретает вид

$$p_{ж} - p_m = \sum_a^h i\mu_i^H - \sum_a^h i\mu_i.$$

Как следует из полученного равенства,  $\mu_i^H > \mu_i$ , т. е. пересыщения в поровом растворе микропористой системы порода — вода нет, как нет и насыщения.

Примеры высокой растворяющей способности воды порово-капиллярных пространств получены также при многочисленных экспериментальных и фактических наблюдениях.

Самые первые сведения об аномальной способности воды минеральных систем к растворению компонентов были получены для кристаллогидратных аквакомплексов. В. И. Семишин [223] обобщил имевшиеся к тому времени данные по реакциям взаимодействия металлических магния, алюминия, цинка и ряда других компонентов с 34 кристаллогидратами. Было показано, что кристалли-

зационная вода способна реагировать с такими соединениями, с которыми вода в объеме при стандартных условиях не реагирует. При этом аквакомплексы с пониженным числом молекул воды оказывались значительно активнее высших гидратов.

В дальнейшем более высокая растворяющая способность отмечалась для поровых растворов глинистых минералов, и она была тем больше, чем ниже влажность глины [47] для растворов в порах по сравнению с насыщенными фильтрами [110]. Как правило, минерализация поровых вод в более мелких по размеру закрытых порах осадочных пород бывает намного большей, чем в открытых порах, а в порах дольных илов большей, чем в соприкасающихся с осадками слоях придонной воды. Так, в поровом растворе из осадков Тихого океана, отобранных с глубины 4178 м, концентрация тория и радия на один — три порядка превышала таковую в придонной воде [347]. К таким же фактам можно отнести высокое содержание в связанной воде, по сравнению с водой в объеме, трития, которому вообще свойственно концентрироваться в фазах с более сильной водородной связью [348]. Интересные наблюдения над включениями в жильном кварце провела группа французских исследователей [283], отметивших фундаментальные отличия в составе жидкой фазы из макро- и микро-включений.

О повышенной растворяющей способности воды в микропространствах вмещающего субстрата свидетельствует также ряд экспериментов, проведенных на модельных системах. Двумя методами (путем измерения с помощью радиоактивной метки  $^{35}\text{S}$  и по замеру электропроводности) определено шестикратное возрастание растворимости кристаллов  $\text{SrSO}_4$  в воде пористого стекла [298]. Фиксировалось увеличение содержания растворенного  $\text{SiO}_2$  в отжатом фильтрате из системы аэросил — вода по мере увеличения прилагавшегося давления, т. е. по мере снижения размеров пор в уплотнявшемся аэросиле [41].

Ценную информацию о повышенных концентрациях растворенного кремния в граничном слое раствора вокруг аморфного  $\text{SiO}_2$  дали опыты В. Г. Гогишвили. Было установлено, что в гидротермальной системе с кремнеземом

низкремнистый алюмосиликат натрия гидроксил-канкринит преобразуется в высококремнистый морденит лишь при непосредственном контакте с аморфным кремнеземом. В остальном объеме кристаллизуется альбит или анальцит, хотя рабочий раствор в достаточной степени насыщен частицами аморфного  $\text{SiO}_2$ . Тем самым для кристаллизации морденита необходима среда, значительно пересыщенная аморфным  $\text{SiO}_2$ , что достигается только в условиях граничного слоя раствора. Аналогично синтез бейделлита осуществляется только при контакте кремнистых частиц с каолинитом [73].

Непосредственное измерение концентрации растворенных компонентов

в воде из вмещающих микропространств было проведено для свежего конденсата в известных опытах Б. В. Дерягина и сотрудников при пульсационных условиях конденсации недосыщенных паров воды в тонких кварцевых капиллярах. По данным нейтронно-активационного анализа, содержание кремния за счет выщелачивания из стенок капилляра достигало огромных величин — до  $900 \text{ кг/м}^3$  [235]. Процесс выщелачивания кремния микроколличествами воды моделировался Пфеффером и др. [334] в опыте с проникновением воды через сухую тонкую пленку  $\text{SiO}_2$  толщиной  $0,26 \text{ мкм}$ , получавшуюся при термическом окислении кремнистой поверхности в сухом кислороде.

### Геологические данные и экспериментальные свидетельства формирования сверхвысококонцентрированного раствора при метаморфогенных преобразованиях в земных недрах

Проблема существования сверхвысококонцентрированного раствора в условиях земных недр для геологии не нова. Практика геологических наблюдений уже давно наталкивала исследователей на мысль о массопереносе в поровом пространстве пород в сверхвысоких концентрациях, не отвечающих величинам растворимости элементов в открытых трещинах. Достаточно вспомнить концепцию «рудной магмы» Сперра, а также представления о коллоидном переносе, широко дебатировавшиеся в геологической литературе 30—40-х годов.

Успешному распространению взглядов, которые могли бы ликвидировать

многие узкие места в теории рудообразования, мешали, казалось бы, непреодолимые физико-химические запреты на существование в земных недрах подобных растворов. Как следует из изложенного, многие препятствия могут отпасть, если рассматривать воду в микропространствах вмещающих пород как диссипативную структуру.

Вероятность концентраций рудных элементов в описываемых растворах, генерируемых при метаморфогенных преобразованиях вмещающих толщ, подтверждается также данными непосредственных геологических реконструкций. Для таких реконструкций в пределах изученных зон дислока-

Таблица III.13. Реконструкции выноса элементов на единицу объема

Компонент	Периферия зоны дислокационного метаморфизма				Зона	
	Количество анализов	Плотность вмещающих пород, $\text{т/м}^3$	Содержание			Количество анализов
			%	$\text{кг/м}^3$		
					Аргиллиты	
$\text{Na}_2\text{O}$	20	2,66	1,41	37,51	44	
$\text{TiO}_2$	19	2,66	0,82	21,81	21	
					Аляскитовые	
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	26	2,60	0,41	10,66	31	
$\text{Na}_2\text{O}$	26	2,60	3,24	84,24	31	
F	26	2,60	0,41	10,66	31	
$\text{Li}_2\text{O}$	26	2,60	0,0065	0,169	31	
$\text{Rb}_2\text{O}$	26	2,60	0,0673	1,79	31	
$\text{Cs}_2\text{O}$	26	2,60	0,0013	0,034	31	
$\text{Nb}_2\text{O}$	26	2,60	0,0083	0,083	31	
U	26	2,60	0,0053	0,138	31	

ционного метаморфизма, как уже отмечалось, наряду с количественными оценками процессов обезвоживания проводились определения элементов-примесей. Зная объем удаленной воды и дефицит в содержаниях отдельных элементов в породах зоны дислокационного метаморфизма, нетрудно подсчитать их вынос за пределы толщи на единицу объема генерированной воды (табл. III.13).

В приведенной таблице учитывались только те элементы, для которых уровень значимости равенства полученных средних величин их дефицита в зоне дислокационного метаморфизма не превышал 1 %, т. е. ошибка определения значимой величины дефицита в их содержании не могла быть более чем в одном случае из ста.

Представительность такого подхода к подсчету выноса элементов в генерированном метаморфогенном растворе определяется тем, что процессы минеральных изменений, одним из следствий которых был вынос элементов-спутников и воды, проявились по всей массе породы и не связаны с ее трещиноватостью. Поэтому в выносе элементов могла участвовать только та вода, которая связана в решетке и газожидких включениях вмещающих минералов и мобилизовывалась при дислокационном метаморфизме.

Как подчеркивалось ранее, обезвоживание вмещающих минералов сопряжено во времени с удалением из них элементов-примесей, а односторонне направленные тектонические напряжения, т. е. дифференциальный стресс, харак-

теризующий обстановку зон дислокационного метаморфизма, интенсифицируют процесс генерации. Совместное удаление гидроксильной воды и элементов-примесей из силикатных минералов ранее экспериментально наблюдалось на примере радиогенного аргона [4, 279]. Нами подобные наблюдения проведены для ордовикских аргиллитов с периферии зоны дислокационного метаморфизма.

Вместе с К. С. Агоповой мы для имитации стрессовых воздействий применяли методику ультразвуковой обработки. Под воздействием ультразвука в результате кавитационных явлений частицы озвучиваемого продукта испытывают точечные перегрузки, достигающие 1000 МПа, и температурные превышения в несколько сотен градусов [280], т. е. эти воздействия качественно соответствуют перегрузкам, испытываемым породами при тектонических подвижках [197]. Материал в виде жидкой пульпы, при соотношении твердое — жидкое от 1 : 10 до 1 : 5, озвучивался при частоте ультразвуковых колебаний 18—24 кГц и интенсивности  $3,5 \cdot 10^4$  Вт/м<sup>2</sup>. Продолжительность обработки составляла 20 мин.

Из пробы, предварительно раздробленной до 1 мм, отсеивался класс — 0,06 мм, который из дальнейших исследований исключался, а класс +0,06 мм подвергался озвучиванию. Образующаяся благодаря ультразвуковой эрозии тонкодисперсная фракция пропускалась через сито с размером отверстий 0,038 мм и подвергалась с помощью седиментационного метода даль-

генерированной воды в зонах дислокационного метаморфизма

дислокационного метаморфизма			Дефицит содержания, кг/м <sup>3</sup>		Вынос элементов (в г) на 1 л вынесенной воды
Плотность вмещающих пород, т/м <sup>3</sup>	Содержание		оксида	металла	
	%	кг/м <sup>3</sup>			
<b>ордовика</b>					
2,78	0,79	21,96	15,55	11,54	350
2,78	0,78	21,68	0,13	0,10	3
<b>граниты</b>					
2,60	0,26	6,76	3,90	2,73	360
2,60	3,08	80,08	4,16	3,09	400
2,60	0,26	6,76	—	3,90	520
2,60	0,0017	0,044	0,125	0,053	0,7
2,60	0,0496	1,29	0,46	0,42	5,6
2,60	0,0008	0,021	0,013	0,012	0,16
2,60	0,0059	0,153	0,063	0,044	0,59
2,60	0,0037	0,096	—	0,042	0,56

Таблица III.14. Расчет количества молибдена, вынесенного из

Проба	Плотность, г/см <sup>3</sup>	Исходная проба		Продукт класса — 0,5 мкм		Количество		
		вес, г	объем, см <sup>3</sup>	вес, г	объем, см <sup>3</sup>	в исходной		
						%	г/см <sup>3</sup>	
1346	2,60	9,85	3,80	2,20	0,85	2,94	0,0751	
1659	2,68	11,20	4,18	1,19	0,44	4,50	0,1206	
2/217	2,88	20,20	7,00	1,43	0,50	1,30	0,0374	
2/276	2,80	13,80	4,93	1,52	0,91	0,70	0,0196	

нейшему разделению на классы частиц соответствующих величин. Самый тонкий класс — 0,5 мкм получался при выпаривании воды, участвующей в процессе озвучивания, после 7 сут отстаивания в стаканах. Тем самым все элементы, так или иначе попавшие в водный раствор, оказывались на самом тонком выделенном продукте. Соответственно до седиментационного разделения аналогичное обогащение элементами, переходящими в раствор, можно было бы фиксировать на тонкодисперсном продукте класса — 0,038 мм.

Последующие исследования показали, что озвученный тонкодисперсный продукт существенно обогащен многими элементами. Чтобы убедиться в ультразвуковой природе эффекта обогащения, проводились сравнительные оценки тонкодисперсного материала, получавшегося при озвучивании и при механическом оттирании в твердых пулпах с соотношением твердое — жидкое 1 : 1. Оттирание происходило в камере флотационной машины или в специальной мешалке при скорости вращения импеллера 2100—2500 об/мин. Сопоста-

вительные определения показали, что многие элементы, отмечаемые в заметных количествах после ультразвуковой обработки минерала, отсутствовали в продукте после оттирки. Тем самым эффект концентрации следует связывать не с обогащением тонкодисперсных частиц при их растирании, а со специфическим воздействием ультразвука на перераспределение элементов-примесей в озвучиваемых пробах, т. е. с воздействием, которое является следствием стрессовых перегрузок, развивающихся при ультразвуковой обработке.

В качестве элемента, вынос которого из вмещающих пород рассматривался одновременно с их обезвоживанием, был выбран молибден, присутствующий в ордовикских аргиллитах в кларковых количествах. Этот выбор был обусловлен существованием прецезионного полярографического метода определения его малых количеств при пределе чувствительности  $0,3 \cdot 10^{-4}$  % [156].

Сопоставительный анализ продуктов озвучивания показал, что содержание молибдена в озвученных пробах по сравнению с исходными уменьшается, и что он концентрируется на наиболее тонких продуктах класса — 0,5 мкм. На более грубых продуктах разделения, снявшихся с фильтров, его содержание оказывается ниже исходного; это следует рассматривать как свидетельство накопления металла в классе — 0,5 мкм преимущественно за счет того его количества, которое при ультразвуковой обработке перешло из вмещающих пород в водный раствор.

Из табл. III.14 видно, что вынос молибдена из аргиллитов периферии зоны дислокационного метаморфизма (пробы 1346 и 1659) оказался существенно большим, чем из пород, претерпевших метаморфизм (пробы 2/217 и 2/276). Если принять средний (по двум пробам) вы-

Таблица III.15. Содержание воды, удаляющейся при температуре более 200 °С, в исходных и озвученных пробах ордовикских аргиллитов

Место отбора проб	Исходная проба	Озвученная проба	На сколько снизилось содержание воды после озвучивания
Периферия зоны дислокационного метаморфизма	4,25	2,35	47
	5,15	3,09	40
	4,70	3,14	33
	4,58	2,68	40
Зона дислокационного метаморфизма	3,52	3,23	10
	2,95	2,24	8
	3,76	3,17	15
	3,51	3,24	9
	3,53	2,91	18

молибдена, $10^{-4}$				Количество молибдена			
пробе		в продукте класса —0,5 мкм		исходного в продукте класса —0,5 мкм, $10^{-4}$ %	вынесенного из исходной пробы		
г	%	г/см <sup>3</sup>	г		$n \cdot 10^{-4}$ г	г/м <sup>3</sup>	
0,29	12	0,3120	0,265	0,065	0,200	5,3	
0,50	34	0,9112	0,401	0,053	0,348	8,3	
0,26	15	0,4320	0,216	0,019	0,197	2,8	
0,10	4	0,1120	0,102	0,018	0,084	1,7	

нос молибдена из исходных аргиллитов  $6,75 \cdot 10^{-3}$  и из серицитизированных  $2,25 \cdot 10^{-3}$  кг/м<sup>3</sup>, то разность  $4,5 \times 10^{-3}$  кг/м<sup>3</sup> составит то приблизительно количество молибдена, которое было вынесено из вмещающих пород района под воздействием стрессовых перегрузок, имевших место в зоне дислокационного метаморфизма.

Одновременно с выносом молибдена для изученных проб был зафиксирован процесс обезвоживания (табл. III.15). Содержание воды в пробах определялось с помощью прямого метода анализа с поглотельными трубками, при котором навески нагревались до 1000 °С, т. е. до температуры полного удаления воды.

По количеству удаленной воды в аргиллитах четко выделяются две группы проб. В пробах, отобранных с периферии зоны дислокационного метаморфизма, в минеральном составе которых преобладают гидрослюда модификации 2M<sub>1</sub>, относительный вынос воды при озвучивании не опускается ниже 33 %. В одновозрастных же аргиллитах, претерпевших стресс, который сопровождался замещением первичных гидрослюд серицитом с одновременной потерей части структурной воды, этот вынос не превышал 18 %.

Пересчет данных обезвоживания аргиллитов с помощью ультразвуковой обработки проб показал близкое соответствие экспериментальных значений величинам, которые определены по фактическому геологическому материалу. Тем самым метод озвучивания оказался достаточно подходящим для экспериментальной реконструкции мобилизующих возможностей стрессовых воздействий в зоне дислокационного метаморфизма на обезвоживание.

К сожалению, методика опыта не позволяет подсчитать концентрацию молибдена в водных растворах, генерируемых при опыте. Озвучивание пробы про-

исходило в водной среде, и в вынос металла принимала участие также вода, вносимая в систему по условиям эксперимента. Для оценки такой концентрации мы воспользовались величиной объема воды, удалившейся из вмещающих аргиллитов в процессе дислокационного метаморфизма, которую ранее определили геологическими методами.

Как отмечалось, эта величина составила для изученного района 33 л/м<sup>3</sup>. В свою очередь, вынос молибдена из тех же аргиллитов, реконструированный при ультразвуковой обработке, равен  $4,5 \cdot 10^{-3}$  кг/м<sup>3</sup>. Отсюда концентрацию молибдена в генерированных растворах можно принять равной примерно  $0,1 \cdot 10^{-3}$  кг/л.

Эти концентрации, как и концентрации других элементов (табл. III.13), свидетельствуют о том, что в генерированных водных растворах могут находиться очень высокие содержания элементов по сравнению со стандартными величинами их растворимости. С позиций здравого смысла подобные концентрации, казалось бы, вообще невозможны. Между тем с каждым годом появляется все большее количество прецизионных экспериментальных результатов, свидетельствующих о том, что в условиях микропространств формируются сверхвысококонцентрированные растворы, качественно отличные от наблюдаемых в объемных условиях.

Близкие концентрации ряда элементов были установлены Ф. Г. Рейфом и Ю. М. Ишковым [215] в природных включениях рудообразующих флюидов с помощью лазерного микроанализатора (см. табл. III.16). Исследования проводились для достаточно больших включений (размером около 20 мкм) и тем не менее содержания, например, железа достигали 0,1 кг/л, т. е. оказывались всего в 3,5 раза ниже, чем при наших реконструкциях для вмещающих прост-

Таблица III.16. Концентрация элементов в жидкой фазе включений в породах по данным лазерного микроанализатора [215]

Местоположение и вмещающие породы	Законсервированный раствор	Температура анализа, °С	Концентрация, г/л				Элементы, присутствие которых установлено качественно
			W	Mo	Fe	Mn	
Джидинское рудное поле (Бурятская АССР), рудные прожилки	Молибденоносный, продуктивной стадии	20	333	35	28	<0,8	Mg, Ca, Al
		230	333	87	87	38	Sn, B, Mg, Ca, Al
То же	Вольфрамоносный, продуктивной стадии	220	53	<4	<0,2	76	Cu, Mg, Ca, Al
		20	30	<3	7	47	Cu, Mg
		220	125	<3	11	112	Mg, Cu, Ca, Al, B
		20	<26	<3	<0,2	<0,1	Cu, Ti, Al, B
		220	<62	<7	6	14	Cu, Ti, B, Ca, Mg, Al
Мариктиканский массив (Бурятская АССР), граниты	Магматический дистиллят	500	<7	<0,8	96	185	Sn, Cu, Zn, Ti, Ca, Mg, Al

ранств величиной в  $10^{-8}$  м. Отмечавшиеся Ф. Г. Рейфом и Ю. М. Ишковым концентрации молибдена, напротив, на три порядка превысили наши, реконструированные при опытах с ультразвуком. Следует иметь в виду, что мы экспериментировали с породами, содержащими молибден в кларковых количествах, а при лазерной спектроскопии исследовались включения растворов из молибденитовых прожилков.

Ранее Т. Ф. Цуй и Х. Д. Холланд [355] провели аналогичные исследования жидкой фазы с помощью лазерного микроанализатора по включениям кварца. Они изучали включения размером не менее 100 мкм, т. е. на порядок больше тех, которые изучали Ф. Г. Рейф и Ю. М. Ишков. При этом концентрации элементов оказались на два-три порядка ниже, чем для вакуолей в 20 мкм, хотя и там концентрации, например, меди достигали  $0,05 \cdot 10^{-3}$ , а без учета влияний возможных загрязнений даже  $0,3 \cdot 10^{-3}$  кг/л.

Таким образом, приведенные результаты прямых экспериментальных определений минералообразующего раствора, законсервированного в пустотах вмещающих руд и пород, свидетельствуют о реальности существования

в природе сверхвысоких концентраций элементов, адекватных по величине реконструированным (по геологическим данным) концентрациям их в метаморфогенном растворе. С другой стороны, наметившиеся существенные различия в концентрациях законсервированных природных растворов в пустотах до 20 и более 100 мкм можно рассматривать как одно из свидетельств зависимости этих концентраций от размера вмещающих пространств, т. е. как экспериментальное подтверждение роста растворяющих свойств жидкой фазы в неравновесных условиях микропор.

В качестве дополнительного подтверждения различного характера жидкостей, заполняющих макро- и микропоры, можно привести данные группы французских исследователей [283], изучавших видимые (0,  $n-n$  мкм) и невидимые (менее 0,  $n$  мкм) включения в жильном кварце. На участках без видимых включений надавливанием иглой на поверхности шлифа создавалась микротрещиноватость. В дальнейшем в возникших микротрещинках фиксировалась буровато-желтая прозрачная жидкость с органическими соединениями, существенно отличавшаяся от жидкой фазы микровключений.

### Экспериментальное воспроизведение метаморфогенного выноса металлов на натуральных блоках пород

Все экспериментальные оценки выноса металлов из вмещающих толщ основываются на результатах изучения

отдельных проб пород. В противоположность этому уникальный эксперимент осуществили А. Н. Дударев и др.

Таблица III.17. Содержание элементов в лессовидных породах в зоне максимального нагревания [103]

Расстояние от нагревателя, м	Содержание, $n \cdot 10^{-4}$						Суммарное, кг/м <sup>3</sup>
	Mo	Pb	Cu	Zn	Ni	Co	
0—5·10 <sup>-2</sup>	2,2	18	60	50	45	9	0,184
5—10·10 <sup>-2</sup>	3,0	30	40	35	42	9	0,159
10—15·10 <sup>-2</sup>	2,2	12	25	30	30	7	0,106
15—20·10 <sup>-2</sup>	1,8	12	20	30	38	7	0,108
20—25·10 <sup>-2</sup>	1,9	12	25	30	32	6	0,106
25—30·10 <sup>-2</sup>	1,6	14	20	30	30	6	0,101

[103], когда в качестве модельных объектов исследования были взяты блоки пород в естественном залегании объемом в несколько тысяч кубических метров.

Исследования проводились на рыхлых лессовидных осадках и на сиенит-диоритах Алмалыкского района Узбекской ССР. В первом случае на блоке площадью  $20 \times 10$  м было пройдено 67 скважин глубиной до 5 м, две из которых были нагревательными, по пяти закачивался буровой раствор, что обеспечивало высокую влажность осадков и высокий уровень зеркала подземных вод, а в остальных скважинах размещались измерительные датчики. На коренном выходе сиенит-диоритов, в пределах которого располагается Кальмакырское медно-молибденовое месторождение, была заложена экспериментальная площадка длиной 20 м; в ее пределах пройдено девять скважин глубиной до 4 м (из них четыре нагревательные) и 29 шурфов глубиной до 1,7 м. Нагревание пород в скважинах осуществлялось спиральным нагревательным устройством; в первом случае достигалась температура 700° и во втором 900 °С. Длительность нагрева доходила до 14 сут.

После завершения эксперимента пробы для анализов отбирались в вертикальной плоскости, проходившей через середину экспериментального блока. В ее пределы попали все стволы скважин с нагревателями. На участке рыхлых осадков такая плоскость вскрывалась с помощью экскаватора, а на изверженных породах — путем взрывных работ.

Таким образом экспериментаторам удалось создать полузамкнутую объемную термоконвекционную флюидную

систему, чего невозможно достичь при работе с отдельными образцами. Воздействие искусственно созданного термоградиентного поля проявлялось на существенном перераспределении рассеянных элементов. В качестве элементов-индикаторов, по содержанию которых в разных частях экспериментальных блоков оценивалось их поведение в искусственном тепловом потоке, были взяты никель, кобальт, медь, цинк, свинец и молибден; концентрация их во вмещающих породах определялась методом количественного спектрального анализа.

В общем концентрации всех элементов изменялись в зависимости от интенсивности прогрета вмещающей толщи. В зоне максимального нагревания толщи рыхлых осадков, непосредственно прилегающей к оси скважин с нагревателями, где температуры вмещающих пород во время эксперимента составляли 200—700 °С, зафиксировано увеличение содержания всех анализировавшихся элементов.

Как видно из табл. III.17, область заметного увеличения концентраций описываемых элементов имеет мощность 10 см. При этом самые высокие содержания свинца и молибдена отмечаются на некотором удалении от ствола скважин с нагревателем, не выходя, однако, за пределы общей зоны повышенных концентраций элементов-индикаторов.

Более сложный спектр перераспределения элементов формируется в теле сиенит-диорит, что связано со структурными особенностями интрузивного массива (наличием многочисленных тектонических нарушений, являющихся локальными участками разгрузки расщелин, и т. д.) и неоднородностями

искусственного теплового поля. Однако и там, если рассматривать уровни с глубины 1,25 м от дневной поверхности, и ниже для области наибольшего нагрева пород установлен привнос всех изученных элементов, т. е. формирование на участках подтока подземных вод массива повышенных концентраций металлов.

В проведенном натурном эксперименте при перераспределении элементов участ-

вовала в основном свободная вода, т. е. вода крупных поровых и трещинных пространств. Тем не менее эти результаты можно рассматривать как имитацию процесса мобилизации вещества вмещающих толщ в градиентных полях, которые возникают при стрессовых воздействиях. В этом несомненная ценность проведенных исследований для понижения общей обстановки метаморфогенного массопереноса.

### Представление о сверхвысококонцентрированном растворе как растворе-расплаве

О высокой концентрации гидротермальных растворов неоднократно писалось в литературе, и такие концентрации связывались с коллоидной природой растворов [29, 152, 270]. Однако роль коллоидных растворов в формировании эндогенных месторождений вызвала сомнения в связи с их термодинамической неустойчивостью при высоких температурах. Эти сомнения рассеиваются, если рассматривать сверхвысококонцентрированные рудоносные растворы как расплавы электролитов со структурой, искаженной присутствием молекул воды, т. е. как раствор-расплав.

Известно, что в концентрированных растворах роль основного растворителя переходит к ионам растворенного электролита, поскольку при более чем двунормальной концентрации ионные растворы по структуре ближе к расплавленным солям, чем к разбавленным водным растворам [339]. Основные структурные отличия ионного расплава от молекулярной жидкости, включая воду, заключаются в специфическом распределении частиц, при котором ближайшими соседями оказываются не молекулы той же сортности, а противоположно заряженные ионы. Это обуславливает формирование особого типа ближнего порядка, проявляющегося в образовании ионно-ассоциированных групп и некоторого свободного объема между ними. Например, в расплавах галогенидов щелочных металлов размеры таких квазикристаллических ионных группировок из 8—15 ионов, по данным рентгеноструктурных исследований, составляют  $(6-10) \cdot 10^{-10}$  м при величине разделяющих их областей до  $0,8 \cdot 10^{-10}$  м. В расплаве LiCl предпологаются, в частности, короткоживущие сферические группировки величиной  $10^{-9}$  м с числом ионов 11—12, окруженные

шестью ближайшими соседями, причем каждые две соседние группировки имеют один общий ион [135].

Переход металлов в расплавленную солевую фазу впервые был обнаружен французским химиком Деви еще в начале XIX в. Долгое время этот экспериментальный факт наукой не признавался, поскольку возможность растворения в расплаве металлов, которые не имеют общих катионов с расплавленной солью, заведомо отвергалась. В настоящее время растворение металлов в расплавленных солях общепризнано и широко используется во многих технологических процессах. Многие соединения, которые практически не растворяются в воде даже при очень высоких температурах, легко растворяются в расплавах солей и соответственно в их концентрированных водных растворах. Оксиды никеля, незначительно растворяющиеся в воде даже при температуре 500 °С и давлении до 100 МПа [350], легко растворялись в расплавах метафосфатов щелочей, составляя 17,3—28,5 мол. % [8]. Малорастворимый в воде флюорит хорошо растворяется как в расплавах, так и в концентрированных водных растворах хлоридов лития и кальция [5].

Таким образом, законы растворимости металлов в растворе-расплаве, который представляет собой ионную систему с внедренными молекулами воды, определяются их химическим взаимодействием с ионными ассоциатами, стерически не соответствующими элементам структуры разбавленных водных растворов. Именно поэтому в растворе-расплаве могут растворяться соединения, считающиеся нерастворимыми или малорастворимыми в воде. Подход к высококонцентрированному водному раствору как к ионной

жидкости со структурой расплава позволил, в частности, найти удовлетворительное объяснение многим особенностям состава природных подземных рассолов [275].

Формирование в микропространствах метаморфизируемых осадочных и изверженных пород сверхвысококонцентрированного раствора-расплава тем самым рассматривается как прямое следствие неравновесного состояния воды в микропористой системе порода — вода. Понятие «раствор-расплав» при этом не уподобляется обычным представлениям о высокотемпературном расплаве. В физико-химическом смысле расплав — это жидкая фаза со структурой, более близкой к структуре электролита, чем к структуре разбавленного водного раствора. При таком подходе для существования расплава любые температуры среды, включая комнатные, не являются преградой.

Экспериментальной моделью природных растворов-расплавов может служить сверхвысококонцентрированный раствор кремния, получавшийся при комнатных температурах в условиях динамической конденсации воды в тонких кварцевых капиллярах размером 2—5 мкм за счет выщелачивания кремния из их стенок [235, 93]. Содержание кремния при этом составляло от 2 до 360 % веса водного растворителя, т. е. раствор феноменологически соответствовал густым водным растворам кремния [270]. Вода выступала не как ионизирующий растворитель, а как донор ионов, обеспечивающих гидролитическое разрушение кремнекислородных связей.

Для сопоставления в капилляры путем капиллярного всасывания вводился гель кремнекислоты и ее золь с концентрацией твердой фазы около 0,01 кг/л [95]. Набранная жидкость состояла из хлопьев геля и не меняла внешнего вида даже при концентрации путем выпаривания воды. Она никак не напоминала ту жидкость, которая возникала при динамической конденсации паров воды и по внешнему виду ничем не отличалась от чистой воды.

О неколлоидной природе жидкости свидетельствовало также существование в ней двупреломления [289], свойственное лишь формированиям с дальним порядком. При нагревании до 320 °С двупреломление не исчезало, чего бы не происходило, если бы жи-

дность являлась коллоидом; в противном случае при столь больших температурах неизбежно произошли бы полимеризация и отделение жидкой фазы, чего на самом деле также не происходило.

По поводу природы необычно высокой активности свежего конденсата воды по отношению к стенкам капилляра, что приводит к формированию раствора-расплава явно неколлоидного состава, существует множество гипотез. По мнению О'Брайна, рассматривающего жидкость как смесь молекул и вакансий, первостепенное значение имеет особое состояние воды в условиях тонкого капилляра. Оно проявляется в изменении удельной значимости вакансий на поверхности раздела жидкость — твердое тело, благодаря чему возникает состояние, при котором свежий конденсат воды оказывается химически значительно активнее, чем обычная вода.

Предполагается, что при взаимодействии конденсирующихся молекул воды с поверхностью кварца последний преобразуется в силикагель, который затем разбавляется последующими порциями конденсата вплоть до формирования кремнистого раствора-расплава.

Гипотеза М. Пригожина и Ж. Фришья [336] основывается на установленном экспериментально факте об увеличении протолитической диссоциации воды в зависимости от характера ее упорядоченности близ поверхности кварца. Степень диссоциации молекул воды, адсорбированных на соседних ОН-группах гидротированных кремнеземистых поверхностей, аномально высока и, например, для поверхности силикагеля на шесть порядков превышает коэффициент диссоциации воды в объеме [302]; это придает такой воде кислотный характер. Специфические свойства в ее поверхностных высокоупорядоченных слоях создают условия для деструкции кремниевого скелета стенок капилляров с выносом кремния и его непосредственным растворением в кислой водной среде за счет электрофильного взаимодействия с протонами. Количество растворенного кремния определяется начальными условиями: степенью диссоциации воды в ее первых адсорбированных слоях и состоянием выщелачиваемой поверхности кварца. Во всяком случае, резюмируют авторы, необычность растворяющих свойств воды, конденсирующейся в тонких капиллярах на поверх-

ности кварца или стекла, очевидна и сомнений не вызывает.

Естественно ожидать, что такой раствор-расплав не будет соответствовать ничему, что наблюдается в макроскопических обстановках, поскольку в макропространствах его существование в равновесии со средой исключено. Интуитивно это предсказывал еще Дж. Сперр, рассматривая сверхвысококонцентрированные жилообразующие растворы типа рудных магм как нечто, не имеющее себе аналога. Одним из свидетельств необычного для макроскопических условий характера раствора-расплава являются данные масс-спектроскопического изучения сверхвысококонцентрированного раствора кремния, возникающего в тонких кварцевых капиллярах.

Группа итальянских исследователей [330] обнаружила в конденсате положительные ионы с массовыми числами 207, 208 и 209. Отвечающей им формой существования кремния в растворе являются ионы  $H_{11}Si_3O_7^+$ , которые ранее в химии кремния не отмечались. Масс-спектроскопические исследования [346] свидетельствуют о формировании в конденсате воды соединений формула ортокремневодорода и кремниевой кислоты с карбонильными группами. Эти соединения, несущие гидроксильные группы, имеют повышенную термоустойчивость благодаря тому, что могут образовывать кластеры с более высокими температурами распада и испарения, чем соединения, не содержащие этих групп. Отсюда понятна необычная устойчивость сверхвысококонцентрированного раствора кремния в капиллярах к высоким температурам. Нагревание до 700 °C не влекло за собой потери его аномальных свойств, и лишь при более высоких температурах происходило термическое разрушение раствора-расплава [335].

Вязкость раствора-расплава должна быть очень высокой. В частности, для раствора кремния в кварцевых капиллярах она в 20 раз превышала вязкость обычной воды [95]. Тем не менее это не мешает его перемещению по системе микропор. В литературе описаны многочисленные факты экспериментального введения в микрополости вмещающего субстрата таких вязких жидкостей, как жидкий расплав металлов. Это было сделано, например, для цеолитов с размером микрополостей  $(5-10) \cdot 10^{-10}$  м, хризотил-асбеста —  $(15-50) \cdot 10^{-10}$  м,

пористых стекол —  $(30-70) \cdot 10^{-10}$  м [42]. Расплавы металлов, вводимые под давлением в систему микропор методами обычной порометрии, беспрепятственно перемещались там и при снятии нагрузки самопроизвольно высачивались из вмещающего субстрата.

Скорость перемещения раствора-расплава по микропространствам земных недр в направлении зон разгрузки, возникающих при активизации региона, в геологическом смысле может быть очень большой, т. е. она имеет макроскопические величины. Об этом, в частности, свидетельствуют уже упоминавшиеся перемещения в микрополостях цеолитов под давлением расплавов металлов, а также наблюдения над временем заполнения водой доступного адсорбционного объема микрополостей цеолитов [150]. Для клиноптилолита это время составило 220–240, для морденита 120, для шабазита и цеолита 250 ч и т. д.

Еще одной специфической особенностью состояния раствора-расплава в условиях микропор, вытекающей из его неравновесности по отношению к заданным извне интенсивным параметрам среды, является сохранность тех или иных его свойств при более низких температурах, чем это характерно для макропор. Экспериментальным подтверждением таких несоответствий являются температуры плавления ряда металлов, вводимых в жидком состоянии под давлением в микрополости и каналы цеолитов или конденсировавшихся в виде тонких слоев или дисперсных частиц на нейтральных подложках. В условиях микропространств цеолитов по сравнению с условиями в объеме эта температура снижалась на 80–100 °C [43].

Высокодисперсные частицы свинца, конденсированные в вакууме на аморфной подложке, при линейных размерах  $5 \cdot 10^{-8}$  плавилась при температуре на 7 °C и при размерах  $50 \cdot 10^{-10}$  м — на 41° ниже, чем металл в условиях объема [349]. Еще более резкие различия фиксировались для тонких пленок. Точка плавления тонкого слоя серебра на угольной подложке при толщине  $150 \times 10^{-10}$  м составляла 800, при  $70 \times 10^{-10}$  м снижалась до 740 и при  $15 \times 10^{-10}$  м до 670 °C [306].

В геологическом смысле одним из следствий такого особого состояния раствора в микропорах могут быть более низкие температуры минералообразо-

вания по сравнению с теми, которые фиксируются при экспериментах с раст-ворами, находящимися в объемах аналогичного состава или которые определяются по расчетным данным для термодинамически равновесных систем. В качестве примера приведем результаты изучения процесса калиевого метасоматоза по неметаморфизованным нижнеюрским угленосным отложениям Пристанового прогиба на юге Алданского щита [39].

Калиевые метасоматиты локализуются в базальных отложениях юрской угленосной толщи, залегающей на карбонатных породах нижнего кембрия или непосредственно на архейском фундаменте Алданского щита. Они слагают нижнюю часть метасоматической колонки, сменяясь кверху или по латерали двуполевошпатовыми метасоматитами, в которых наряду с калиевым полевым шпатом появляются альбитовые новообразования. Концентрация  $K_2O$  в калиевых полевых шпатах в среднем составляет около 8, достигая местами 15 %, что отвечает 90 %-ному содержанию новообразованного калиевого шпата; в неизмененных породах содержание  $K_2O$  не превышает 3—3,5 %. Одновременно с увеличением калия резко снижается содержание  $Na_2O$  — с 2—2,5 в породах, не затронутых калишпатовыми изменениями, до 0,1—0,2 % в калишпатах. Количество калишпатовых новообразований тем выше, чем больше в породе тонкозернистой цементирующей массы.

Изометрично-зернистый, реже лучистый пелитизированный агрегат калиевого полевого шпата со специфическим рябым угасанием развивается в межзерновых пространствах песчаников, корродирует обломочные зерна кварца, замещает зерна полевых шпатов или образует вокруг них каймы иной оптической ориентировки. При наличии условий для свободного роста новообразованный калиевый полевой шпат имеет тенденцию к формированию ромбических сечений, на основании чего по морфологическим признакам его можно отнести к адуляру. По данным рентгеноструктурных определений, метасоматический калиевый полевой шпат представлен преимущественно промежуточным ортоклазом.

Вместе с ортоклазом в виде идиоморфных зерен, линз и гнезд размером до 1 мм почти постоянно развивается ново-

образованный мелкозернистый кварц, иногда имеющий полигонально-зернистую структуру. О почти одновременной их кристаллизации свидетельствуют, в частности, гранофировые вроски кварца в краевых частях отдельных калиевых полевошпатовых индивидов. В местах наиболее мощного проявления калишпатовый метасоматоз захватывает угленосные отложения на мощность до 130—150 м, проявляясь также по крутопадающим тектоническим зонам в подстилающих архейских гнейсах кристаллического фундамента щита.

По минеральному парагенезису изученные калишпатовые метасоматиты близки к гумбеитам. Они также имеют тенденцию к образованию существенно ортоклазовых пород с примесью железистых карбонатов и пирита, приурочены к ослабленным зонам во вмещающих толщах, которые трассируют блоковые перемещения в кристаллическом фундаменте Пристанового прогиба. Абсолютный возраст калиевого метасоматоза, по данным калий-аргонового метода, составил  $160 \pm 30$  млн. лет [138], отвечая тем самым этапу посленижнеюрской активизации Алданского щита с характерной для него калиевой направленностью метасоматических замещений.

Как явствует из известных диаграмм фазовых равновесий  $Al_2O_3-SiO_2-H_2O-HCl-KCl$ , построенных по результатам экспериментальных исследований, температура гумбеитизации достигает  $370^\circ C$  (по данным В. А. Жарикова). В связи с проявлением гумбеитового метасоматоза по породам угленосной толщи появилась уникальная возможность оценить температурные условия калишпатализации с помощью независимого параметра, который для таких целей еще не применялся. Имеется в виду степень карбонатизации органического вещества углей, залегающих среди метасоматически измененных пород; как известно, температура — главный фактор изменения гумусового материала угольных пластов.

Метаморфизм юрских углей Южно-Якутского каменноугольного бассейна, располагающегося в пределах Пристанового прогиба, носит аномальный характер. Он меняется по латерали от стадии газовых и даже длиннопламенных углей до стадии тощих. Интервал температур, обеспечивающих изменение карбонатизации углей от газовых до то-

Таблица III.18. Отражательная способность витринита углей из калишпатизированных пород юры на западе Пристанового прогиба

Скважина	Глубина отбора угля, м	Содержание K <sub>2</sub> O во вмещающих породах, %	Величина отражательной способности витринита в масле, R <sup>ср</sup>	Стадия метаморфизма углей по ГОСТ 21489—76	Палеотемпература метаморфизма углей, °C [33]
145	107	8,40	0,68	I—II	70
147	287	9,00	0,76	II	110
149	188	10,00	0,77	II	110
154	164	Не опр.	0,61	I	< 70
184	210	8,38	0,73	I—II	110
187	112	8,88	0,68	I—II	70
187	125	8,00	0,75	II	110

Примечание: аналитик Т. Н. Зуева.

щих, составляет 110—240 °C [3]. Причиной столь резких изменений по латерали качественных характеристик углей в прогибе являются вариации тепловых палеопотоков по его площади.

Сопоставление характера и интенсивности проявления щелочного метасоматоза в юрских осадках региона, с одной стороны, и положения зон разной карбонатизации углей, с другой, показало, что наиболее интенсивное развитие гумбейтового метасоматоза приходится на западную часть Пристанового прогиба, где развиты газовые угли — самые слабометаморфизованные угли в бассейне. Определения, проведенные для углей из мелких пропластков, которые вскрывались там среди калишпатизированных пород базальных отложений юры, подтвердили их низкую карбонатизацию. Отмечаясь для них величины отражательной способности витринита соответствовали для Южно-Якутского бассейна уровню карбонатизации газовых углей (табл. III.18), для которых палеотемпература изменений не могла превысить 110 °C [3]. Отсюда и сам ортоклазовый метасоматоз в регионе не мог проходить при более высоких температурах. В противном случае гумусовое вещество из метасоматизированной толщи пород неизбежно подверглось бы большим изменениям.

Следует подчеркнуть корректность реконструкции палеотемператур наложенных изменений во вмещающих породах по степени карбонатизации органического вещества. Органическое вещество быстрее меняется в условиях повышающихся температур, чем минеральные компоненты пород. Поэтому термогенетические преобразования гумусового материала пригодны для реконструкций даже одномоментных повыше-

ний температуры в толще пород, связанных, например, с внедрением интрузий.

Описанный пример реконструкции палеотемпературы наложенных минеральных преобразований пород полностью соответствует приводившимся выше экспериментальным материалам о низких температурных параметрах состояния вещества во вмещающих микропространствах или при их микроразмерах по сравнению с условиями наблюдений в объеме. С другой стороны, очевидные расхождения между наблюдаемыми геологическими фактами и экспериментальными или расчетными реконструкциями на основании параметров, полученных в термодинамически равновесных условиях опыта с макроскопическими объемами реагирующих растворов, показали принципиальную неприменимость таких параметров для обстановок микропористых сред, для которых равновесие в двухфазной системе порода — вода недостижимо [37].

Все это должно подтвердить особое состояние метаморфогенного раствора, генерируемого в микропористых толщах метаморфизованных пород. Такое особое состояние, проявляющееся, прежде всего, в мобилизации и переносе сверхвысоких концентраций вещества, создает возможность для метаморфогенного рудообразования даже при изначально небольших содержаниях воды в метаморфизирующихся толщах пород. Существованием таких растворов-расплавов можно объяснить широкое проявление процессов метаморфогенного рудообразования, несмотря на малые возможности вмещающих пород генерировать воду — основной агент массопереноса в земных недрах.

## ФИЛЬТРАЦИЯ РУДООБРАЗУЮЩИХ РАСТВОРОВ В ПОРОДАХ РАЗЛИЧНЫХ ФАЦИЙ МЕТАМОРФИЗМА И ЕЕ РОЛЬ В РУДООТЛОЖЕНИИ

Основными процессами, определяющими геохимическую подвижность компонентов в породах, являются фильтрация и диффузия. Перемещение рудных и нерудных компонентов в горных породах связано с ионным обменом, реак-

циями, приводящими к образованию комплексных ионов, сорбцией, действием физических полей и т. д. При благоприятных физико-химических условиях и температурах формируются рудные месторождения.

### IV.1. ХАРАКТЕРИСТИКА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ И ПРОНИЦАЕМОСТИ ПОРОД

Известно, что движение растворов в горных породах осуществляется по системе полостей разного размера, формы и происхождения. Все горные породы, в том числе и плотнокристаллические, обладают пористостью. Пористость пород изменяется в очень широких пределах — от 1 до 10, в отдельных случаях достигая 25—35 %. Пористость пород — это обычно крупные и мелкие полости, очень мелкие поры, кливаж и межзерновые пространства. Она обуславливает не только фильтрацию растворов, но и процессы рудообразования, так как растворы, проникая внутрь породы и минерала, вызывают химические взаимодействия.

В настоящее время сформировался новый аспект исследования процессов рудообразования, связанный с изучением физико-механических особенностей пород. Это, в частности, проницаемость горных пород, позволяющая выявлять участки, благоприятные для фильтрации рудоносных растворов и концентрации рудного вещества. Она обуславливает подвижность компонентов в геохимическом процессе и, следовательно, является одним из основных параметров, определяющих динамику или отложение полезных компонентов.

Нами описана фильтрация по микроультратрещинам и поровым системам, поскольку мы считаем, что такой способ движения был основным в транспортировке минералообразующих и рудных компонентов. Фильтрация растворов

при этом происходит по линейному закону Дарси

$$v = \frac{k_{\Phi}}{\gamma} \cdot \frac{\Delta p}{\Delta l}, \quad (IV.1)$$

где  $v$  — скорость фильтрации,  $k_{\Phi}$  — коэффициент фильтрации,  $\gamma$  — вес единицы объема жидкости,  $\Delta p/\Delta l$  — градиент давления. Из формулы видно, что скорость фильтрации пропорциональна градиенту давления.

Экспериментальные и теоретические исследования закономерностей движения жидкости показали, что существует два режима течения — ламинарный и турбулентный. Ламинарное — это слоистое течение, при котором не происходит перемешивания жидкости и пульсации скорости. Турбулентное характеризуется интенсивным перемешиванием жидкости, пульсацией скоростей и давления. При движении жидкости по поровым системам с большой скоростью вследствие извилистости поровых каналов и различных размеров радиусов пор значительно могут изменяться величина и направление скорости движения. Большие скорости порождают большие силы инерции, что приводит к нарушению закона фильтрации Дарси. Скорость фильтрации, при которой нарушается закон Дарси, является критической. Н. Н. Павловский в 1922 г. сформулировал задачи подземной гидравлики как краевые задачи математической физики. Им был установлен количественный признак ли-

нейности фильтрации и впервые предложено использовать в качестве критерия действия закона фильтрации Дарси число Рейнольдса ( $Re$ ), которое служит мерой отношения сил инерции к силам внутреннего трения.

$$Re = \frac{1}{0,75\bar{m} + 0,23} \cdot \frac{vd_0}{\nu}, \quad (IV.2)$$

где  $\bar{m}$  — пористость,  $v$  — скорость фильтрации,  $d_0$  — эффективный диаметр,  $\nu$  — коэффициент кинематической вязкости.

Критическое значение числа  $Re_{кр} = 7,5-9$ , т. е. если  $Re$  больше верхнего значения  $Re_{кр}$ , то закон Дарси нарушен. Существуют и другие формы определения числа Рейнольдса.

При изучении динамики растворов ламинарный и турбулентный режим течения следует рассматривать во взаимосвязи. При малых скоростях будет устойчив ламинарный режим, а при увеличении скорости — турбулентный. Но опыты Л. С. Линдквиста свидетельствуют, что при нарушении закона фильтрации Дарси ламинарность течения в пористой среде сохраняется, а признаки турбулентности появляются лишь при величинах  $Re$ , значительно превышающих указанные выше. Во всех случаях наблюдается постепенный переход от закона фильтрации Дарси к нелинейности, и только при резком изменении ширины потока возможен скачкообразный переход.

Определение проницаемости пород основано на том, что фильтрующая жидкость не вступает во взаимодействие, и проницаемость в период опыта не изменяется. Проницаемость характеризует динамическую активность растворов. Различают физическую, или абсолютную, проницаемость, эффективную, или фазовую, и относительную. Физической называется проницаемость породы при фильтрации однородной жидкости, эффективной — способность пород проводить отдельные фазы неоднородной жидкости. Относительная проницаемость выражается отношением эффективной проницаемости к абсолютной и численно всегда меньше единицы.

Количественно проницаемость пористой среды определяется коэффициентом проницаемости ( $k_{пр}$ ). Впервые понятие коэффициента проницаемости ввел Нуттинг в 1929 г. С введением параметра динамической вязкости жидкости в формулу Дарси Нуттинг показал, что пара-

метр  $k_{пр}$  является характеристикой среды. Из закона линейной фильтрации Дарси следует:

$$k_{пр} = \frac{\mu v}{\Delta p / \Delta l}. \quad (IV.3)$$

Подставив значение скорости  $v = Q/s$ , градиента давления и времени проведения опыта, получим формулу проницаемости

$$k_{пр} = \frac{\mu Q l}{\tau s (p_1 - p_3)}, \quad (IV.4)$$

где  $\mu$  — динамическая вязкость раствора, спз;  $Q$  — количество фильтрата, мл;  $l$  — длина образца, см;  $\tau$  — время фильтрации, с;  $s$  — площадь поперечного сечения образца, см<sup>2</sup>;  $p_1$  — флюидное давление, МПа;  $p_3$  — противодавление, МПа.

Коэффициент проницаемости показывает, как велика способность пород пропускать через микротрещиноватые и пористые системы жидкость или газ. За единицу проницаемости принимают величину микрометр в квадрате, численно равную расходу жидкости или газа в 1 см<sup>3</sup>/с с вязкостью в 1 спз сквозь поперечное сечение 1 см<sup>2</sup> при перепаде давления в 0,1 МПа на 1 см длины пористой среды при линейном законе фильтрации.

Процессы фильтрации и диффузии определяют скорость высвобождения летучих компонентов из пород и минералов при метаморфизме. Суммарная скорость высвобождения флюида представляет собой функцию скорости образования летучих, использования их в реакциях между минералами, а также интенсивности их концентрации и удаления из участков, где происходит минерало- или рудообразующий процесс.

На ранних стадиях погружения литостатическое давление обычно больше давления флюида, так как плотность горных пород в два с половиной — три раза больше плотности водного флюида. В открытых вертикальных полостях со свободной циркуляцией раствора давление его в силу этих же причин составляет треть величины этого параметра во вмещающей горной породе. Такие соотношения сохраняются при очень большой пористости и проницаемости или когда скорость течения флюида превышает скорость его генерации. Если скорость генерации флюида превышает скорость его течения, то при условии достаточной прочности пород быстро достигаются такие соотношения: давление флюида примерно равно дав-

лению нагрузки или давление флюида меньше давления нагрузки.

Так как фильтрация флюида осуществляется при градиенте давлений, возникновение зон трещиноватости и повышенной пористости пород будет играть решающую роль в определении направления движения флюида.

Проницаемость метаморфических пород прежде всего зависит от исходной сингенетической пористости, которая изменяется под влиянием метаморфизма и тектонических деформаций, вызывающих трещиноватость и кливаж пород. Так, тонкая глина — прекрасный экран, практически непроницаемый для растворов; хорошим экраном является глинистый сланец; аспидный сланец относится к слабопроницаемой породе, филлит — к среднепроницаемой, а кристаллические сланцы и гнейсы, образовавшиеся из того же первичного материала при метаморфизме, — к легко проницаемой.

Однако эта общая закономерность образования проницаемости пород растворами меняется в зависимости от многих условий и прежде всего от наложенных тектонических напряжений и температуры. Часто геологи, изучая условия рудообразования, принимают значения пористости и проницаемости такими же, какие эти породы имеют в поверхностных условиях. Это совершенно неверно, как и сделанные на основании этих данных генетические выводы. Для получения данных о проницаемости в условиях, близких к условиям рудообразования, в лаборатории Отделения металлогении ИГФМ АН УССР выполнены экспериментальные работы [22]. Главной целью их было изучение динамической проницаемости горных пород и влияния на ее величину температуры, давления и состава растворов.

Исследования проводились на материале месторождений Украины, связанных с процессом альбитизации. Изучены главные разновидности пород — гнейсы, граниты, мелкозернистые (апогнейсовые) и крупнозернистые (апогранитовые, апомигматитовые) альбититы.

Полевыми наблюдениями установлено, что между гнейсами, гранитами, микроклинитами и альбититами существуют постепенные переходы, являющиеся следствием ультраметаморфизма и метасоматоза. На тектонически подготовленных участках в результате

метасоматических процессов сформировалась гамма пород, переходных к альбититам. В дальнейшем породы подверглись интенсивному катаклазу, милонитизации с наложенной минерализацией темноцветных минералов, способствовавшей, вероятно, смене геохимического барьера. Этот процесс в некоторых местах привел к отложению рудного вещества.

При моделировании фильтрационных процессов мы исходили из того, что поровое пространство каркаса горных пород имеет весьма сложное строение. Поры, микро- и ультратрещины могут сообщаться по кратчайшему расстоянию, а некоторые из них (при малых градиентах давления) могут быть вообще изолированы.

При движении раствора происходит активный отбор наиболее оптимальных флюидопроводников. На взаимосвязь фильтрационных систем и эффективное поровое пространство влияют многочисленные факторы: тектонические, физико-химические. Действие физических полей, в частности флюида, на поровые системы может вызвать гидрорыв поровых каналов, увеличивая таким образом эффективные контакты. В силу этого фильтрация растворов возможна только с локальными градиентами давления. В определенных структурных положениях уменьшение градиента, а, следовательно, и проницаемости, будет способствовать отложению минерального вещества.

Мы считаем, что интенсивность процесса и его направленность, с точки зрения проницаемости, могут быть охарактеризованы с помощью сопоставления коэффициентов проницаемости.

Коэффициент проницаемости устанавливает функциональную зависимость скорости фильтрации жидкости от градиента давления. При экспериментах мы определяли коэффициенты абсолютной проницаемости. В качестве исходного раствора использовались нейтральные и щелочные растворы с различной концентрацией  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Коэффициенты проницаемости определялись по замеру расхода жидкости в фильтрационной камере за 5 и 7 ч. По всем определениям рассчитаны средние значения коэффициентов проницаемости. Такие исследования способствуют раскрытию термодинамики процесса, не нарушая при этом «порога» статической упругости.

Коэффициенты проницаемости для нейтральных сред определялись при температуре 20 °С, давлении на раствор 1—45 и всестороннем давлении соответственно от 5 до 50 МПа. Проведена серия опытов с температурой до 300 °С нейтральных растворов. Наши данные позволяют сопоставить проницаемость горных пород в зависимости от их минералого-петрографического состава с изменением температуры, давления и состава раствора. Как известно, горные породы в естественном залегании находятся в сложных термодинамических условиях. Проницаемость их изменяется в широком диапазоне. Кроме указанных факторов, на нее будут влиять минеральный состав, структура поровой системы, величина эффективной пористости, степень катаклаза, направление фильтрации относительно слоистости или ориентировки минералов и др. Поэтому величины абсолютной проницаемости мы считаем лишь сопоставительными характеристиками горных пород.

Средние значения коэффициентов проницаемости основных типов пород (в мкм<sup>2</sup>):

гнейсов	$7,0 \cdot 10^{-7}$
гранитов	$8,0 \cdot 10^{-6}$
крупнозернистых альбититов	$5,0 \cdot 10^{-5}$
мелкозернистых альбититов	$2,0 \cdot 10^{-5}$

Из анализа экспериментальных значений коэффициентов проницаемости видно, что проницаемость от гнейсов и гранитов к метасоматитам увеличивается. Естественно, что активная фильтрация растворов будет происходить в зонах альбититов, где создаются для этого благоприятные условия. Таким образом, изменение проницаемости пород показывает направленность развития процесса.

Проницаемость рудных метасоматитов несколько увеличивается по сравнению с проницаемостью безрудных. Увеличение проницаемости хорошо согласуется с увеличением эффективной пористости и степени катаклаза. Следовательно, можно предположить, что более проницаемые рудные альбититы обладали значительно большей катаклазированнойностью к началу оруденения и из-за характера оруденения и недостаточной наложенной минерализации остались более проницаемыми и в

настоящее время. Наряду с этим процессу метасоматоза, простой и сложной (химической) десиликации подготавливают условия для хорошей транспортировки рудного вещества. Увеличивается эффективная поверхность порового пространства, структура минералов и всей породы становится более открытой. Дальнейшее поступление рудных растворов, смена кислотности среды в зонах, где встречаются растворы, а следовательно, и изменение окислительно-восстановительного потенциала с участием минералов-восстановителей — все это создает благоприятные условия для отложения рудного вещества. Установленная анизотропия проницаемости пород и фильтрация за счет локальных градиентов давления позволяют допустить, что растворы встречаются в определенных элементах структуры, где также происходит смена их рН и Eh.

Проницаемость катаклазированных альбититов увеличивается в десятки и первые сотни раз в зависимости от степени катаклаза.

Проницаемость милонитизированных разностей значительно ниже, чем пород, по которым они образовались. Это, видимо, связано с перекристаллизацией минералов, дальнейшим сжатием этих участков и наложенной минерализацией. Несомненно, что зоны милонитизации на начальных стадиях метасоматической деятельности служили подводящими каналами и имели высокую проницаемость. Кроме того, милониты могли уплотниться при диффузионном метасоматозе. Проницаемость рудных пород несколько увеличивается по сравнению с проницаемостью безрудных.

Влияние температуры на фильтрационные свойства горных пород изучалось в нейтральных и щелочных средах. Установлена следующая закономерность: с повышением температуры до 100 °С проницаемость пород несколько уменьшается, а при дальнейшем повышении температуры она интенсивно возрастает. Так, для гранита коэффициент проницаемости при температуре 20 °С равен  $6,1 \cdot 10^{-7}$  мкм<sup>2</sup>, при температуре 100 —  $3,4 \cdot 10^{-7}$ , при 200 —  $5,1 \cdot 10^{-7}$  и при 300 °С —  $5,1 \cdot 10^{-6}$  мкм<sup>2</sup>.

Экспериментально установлено, что для разных пород (гнейсов, гранитов, альбититов) пределы уменьшения и

увеличения проницаемости с повышением температуры будут неодинаковыми для сред с различной щелочностью. В общем случае исследование влияния температуры на фильтрационные свойства пород показало, что проницаемость гранитов и гнейсов увеличивается в два раза при повышении температуры до 300 °С; это же касается рудных альбититов. Примерно, в три-четыре раза она увеличивается в безрудных метасоматитах. Как видим, степень увеличения проницаемости рудных альбититов ниже по сравнению с таковой безрудных. Вероятно, при температурном воздействии проницаемость рудных альбититов уменьшается за счет движения рудных компонентов, которые уменьшают эффективное поровое пространство. Иногда проницаемость рудных альбититов вообще ниже, чем безрудных. В таких случаях проницаемость в период рудоотложения уменьшается.

Следовательно, можно сделать вывод, что температурное воздействие от 150 °С и выше интенсифицирует процессы фильтрации и физико-химические процессы.

Для изучения влияния давления на проницаемость метаморфических и метасоматических пород были проведены опыты, во время которых порода находилась под всесторонним сжатием, отвечающим геостатическому давлению ( $p_2$ ); движущийся раствор испытывал флюидное давление ( $p_1$ ). При этом  $p_2$  было больше  $p_1$ , что также отвечает природным условиям. Полученные данные показали, что с увеличением давления на раствор проницаемость пород возрастает. Это справедливо для всех групп пород. С увеличением геостатического давления проницаемость пород уменьшается, так как с увеличением всестороннего сжатия на горные породы увеличивается и их плотность; это приводит к сужению или даже закрытию поровых и межзерновых полостей. При очень высоких давлениях происходит полное или почти полное закрытие пор, и фильтрация раствора прекращается; миграция компонентов при таких условиях может происходить за счет диффузии.

По результатам определений в зависимости от геостатического давления выделены два поля проницаемости пород. Поле I с проницаемостью больше  $4 \times 10^{-7}$  мкм<sup>2</sup>, где происходит более или

менее свободное движение растворов, существует по законам открытых полостей и трещин. Надо полагать, что оно мало благоприятно для рудообразования, так как в нем взаимодействие растворов с вмещающими породами ограничено. Поле II с проницаемостью пород меньше  $4 \cdot 10^{-7}$  мкм<sup>2</sup> характеризуется максимально активными процессами взаимодействия растворов с породой, что может привести к изменению физико-химических условий, способствующих рудоотложению. Есть основания считать, что границу раздела поля I и II можно рассматривать как структурно-литологический экран, благоприятный для процессов минерало- и рудоотложения. С повышением всестороннего давления, несомненно, увеличиваются извилистость и прерывность поровых контактов.

Было изучено влияние кислотности и щелочности среды на фильтрацию растворов. Экспериментальные данные показали, что кислые растворы более подвижны по сравнению со щелочными. Установлена зависимость изменения проницаемости пород от величины рН, которая графически выражается ветвью гиперболы, лежащей в первом углу координат.

На основании исследований можно сделать такие выводы.

С увеличением геостатического давления (иначе говоря, с увеличением глубины) проницаемость горных пород будет уменьшаться. Повышение температуры (выше 100 °С) способствует увеличению проницаемости.

Проницаемость метасоматически измененных гранитов и гнейсов значительно выше проницаемости исходных пород. Породы с одинаковой общей пористостью имеют различную проницаемость, так как не все поровое пространство участвует в фильтрации растворов. Проницаемость пород является функцией градиента давления (рис. IV.1).

Учитывая влияние термодинамических параметров на динамику растворов, можно считать, что наиболее благоприятной для рудоотложения будет область глубин свыше 1 км, отвечающая полю II. Вертикальное распределение оруденения зависит от минерального состава и физико-механических свойств вмещающих пород. В свою очередь, как уже было показано, физико-механические свойства пород зависят

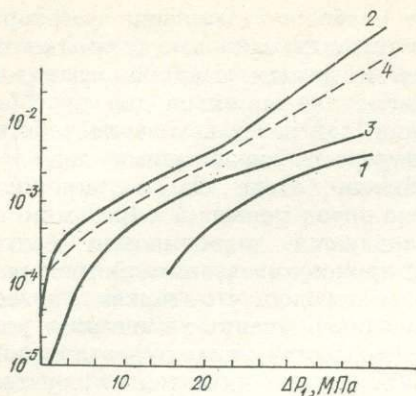


Рис. IV.1. Зависимость проницаемости от градиента давления:

1 — гнейсов, 2 — апогранитовых альбититов, 3 — гранитов, 4 — апогнейсовых альбититов

от термодинамических условий. Одним из решающих факторов для формирования протяженного по вертикали гидротермального оруденения является минимальный температурный градиент по пути миграции растворов [153]. В. И. Смирнов [227, 228] считает, что при высоких всесторонних давлениях (200—300 МПа) горные породы уплотняются в 3—10 раз и более. Следовательно, открытые пустоты и трещины в земной коре могут существовать до глубин 15—20 км.

В настоящее время еще очень мало фактического материала по изучению влияния глубины залегания пород на проницаемость. Для получения экспериментальных данных проведены опытные исследования по определению общей пористости и проницаемости пород месторождения натрий-урановой формации.

Таблица IV.1. Средние значения пористости и проницаемости пород в участках зоны высокой проницаемости

Порода	Интервал, м	Общая пористость, %	Проницаемость, мкм <sup>2</sup>
Скважина 1537			
Граниты, мигматиты, гнейсы	65—140	2,4	$2,3 \cdot 10^{-5}$
Мигматиты	176—182	3,6	$3,5 \cdot 10^{-5}$
»	215—220	1,6	$2,0 \cdot 10^{-6}$
Скважина 9			
Апогранитовые и апогнейсовые альбититы	86—150	2,3	$4,0 \cdot 10^{-5}$
Апогранитовые и апомигматитовые альбититы	170—262	2,1	$2,0 \cdot 10^{-5}$
Апомигматитовые альбититы	286—376	2,6	$2,2 \cdot 10^{-5}$
Граниты, апогранитовые альбититы	382—400	1,4	$8,0 \cdot 10^{-6}$
Мигматиты, граниты	435—447	1,2	$1,0 \cdot 10^{-6}$

Изучение указанных свойств проводилось на специально выбранном профиле, по породам которого определялось изменение пористости и проницаемости с глубиной. Профиль проходил по центральной части месторождения, породы вскрыты четырьмя скважинами до глубины 959 м. Отбор проб по скважинам проводился через 5, в отдельных случаях через 10 м. Всего по профилю проведено 480 определений общей пористости и 390 определений проницаемости. На профиле четко выделяются зона высокой проницаемости и зона менее проницаемых, более плотных пород. Первая проходит в таком интервале: скв. 1537 — от поверхности до глубины 220, скв. 9 — от глубины 32 до 447, скв. 81 — от 122 до 490, скв. 35 — от 576 до 903 м. Средние пористость и проницаемость по этой зоне распределяются так: в скв. 1537 соответственно 2,9 и  $2 \cdot 10^{-5}$ ; скв. 9 — 2,3 и  $1,7 \cdot 10^{-5}$ ; скв. 81 — 2,0 и  $1,4 \cdot 10^{-5}$ ; скв. 35 — 2,0 % и  $1,0 \times 10^{-5}$  мкм<sup>2</sup>. Изменение проницаемости и пористости пород внутри зоны высокой проницаемости показано в табл. IV.1.

Внутри выделенных зон выявлено относительно частое чередование небольших участков плотных пород с участками низкой пористости и проницаемости. Пористость в них достигает 0,4 %, а проницаемость уменьшается до  $1 \cdot 10^{-8}$  мкм<sup>2</sup>.

Чтобы выявить зоны для оптимальной фильтрации растворов и изучить изменение проницаемости пород в зависимости от глубины залегания, определялась проницаемость гранитоидных

Порода	Интервал, м	Общая пористость, %	Проницаемость, мкм <sup>2</sup>
Скважина 81			
Граниты, микроклиниты, гнейсы	122—244	2,6	$1,0 \cdot 10^{-5}$
Граниты, гнейсы, апогранитовые и апогнейсовые альбититы	286—490	2,0	$1,8 \cdot 10^{-5}$
Скважина 35			
Апомигматитовые альбититы, мигматиты, апогнейсовые альбититы	576—756	2,0	$1,5 \cdot 10^{-5}$
Мигматиты, граниты	833—903	1,7	$5,0 \cdot 10^{-6}$

пород и их метасоматитов по ядрам многих скважин. На основании таких замеров установлено уменьшение проницаемости пород с увеличением глубины залегания (табл. IV.2). Но эта закономерность присуща только определенной разновидности пород при одинаковой степени их изменения и катаклаза (рис. IV.2).

При наложении интенсивного катаклаза и микротрещиноватости на участки проявления метасоматоза проницаемость пород местами увеличивается на один-два порядка, а пористость достигает 8 %. В связи с этим проницаемость сложной гетерогенной толщи (даже при наличии переходных разностей от неизмененных гранитов к апогранитовым альбититам) различна.

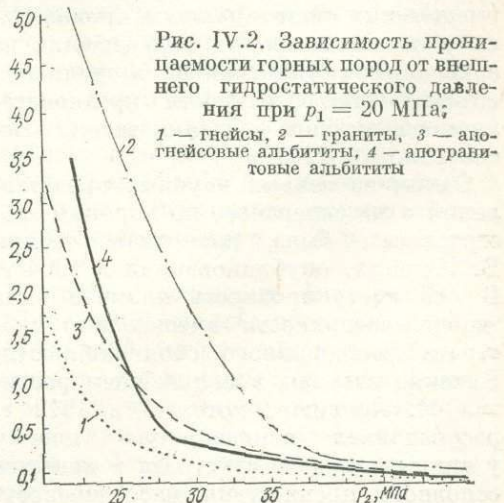
Фильтрация растворов по сложным гетерогенным комплексам пород способствует образованию рудных концентраций. Проведенными нами экспериментами была установлена зависимость динамики растворов от главных факторов, определяющих данный

процесс, — давления, температуры, кислотности. Фильтрация растворов зависит от минералого-петрохимического состава пород, структурно-текстурных особенностей и эффективных поровых систем, обуславливающих предрасположение пород к рудообразованию, поскольку позволяют проникать раствору и взаимодействовать с минералами. Как следует из аналогичных работ, проницаемость находится в сложной зависимости от пористости пород. По данным пористости и проницаемости видно, что породы, залегающие на больших глубинах, могут иметь значительно большую проницаемость, чем таковые на меньших глубинах. В зонах высокой проницаемости растворы движутся с относительно большими скоростями. По таким зонам можно выявить направления движения растворов и миграции рудного вещества. Следовательно, эти данные можно использовать для изучения процессов рудообразования.

Насыщение поровых пространств раствором существенно влияет на проч-

Таблица IV.2. Изменение проницаемости пород с глубиной, мкм<sup>2</sup>

Глубина, м	Граниты	Гнейсы	Количество определенных
0—200	$1,0 \cdot 10^{-5}$	$4,0 \cdot 10^{-6}$	25
200—300	$7,0 \cdot 10^{-6}$	$2,0 \cdot 10^{-6}$	25
300—400	$6,7 \cdot 10^{-6}$	$5,0 \cdot 10^{-7}$	25
400—500	$6,0 \cdot 10^{-6}$	$3,2 \cdot 10^{-7}$	18
500—600	$5,8 \cdot 10^{-6}$	$2,0 \cdot 10^{-7}$	17
600—700	$4,2 \cdot 10^{-6}$	$1,0 \cdot 10^{-8}$	17
700—800	$3,0 \cdot 10^{-6}$	—	10
900—1000	$1,0 \cdot 10^{-6}$	—	10



ность горных пород. Прочность многих пород в водонасыщенном состоянии составляет около 45 % прочности пород, которые были высушены при высокой температуре и подверглись одностороннему сжатию. Этим, по-видимому, объясняется локализация тектонических нарушений в зонах повышенной проницаемости растворов, так как поровые флюиды оказывают физико-химическое и чисто механическое влияние на прочность и пластичность горных пород.

Эффект Ребиндера, связанный с адсорбцией флюида на внутренних поверхностях пор, что приводит к уменьшению свободной энергии на границе фаз, понижает параметр прочности в связи с пластической деформацией, обусловленной скоплениями дислокаций на поверхности раздела кристалл — флюид, и увеличивает вероятность выхода дислокаций на межзерновые флюиды. Этот эффект, в свою очередь, усиливает процессы, связанные с растворением под давлением и миграцией неорганического вещества.

Рассмотренные соотношения между пористостью, насыщающим поры раствором, давлением флюида, литостатическим давлением и зонами тектонических нарушений касаются случая, когда литостатическое давление больше давления флюида или равно ему. Такие условия характерны для метаморфиче-

ских процессов, происходящих в связи с погружением пород, а как следствие этого погружения — с ростом температуры и давления.

В областях полиметаморфического преобразования пород, в осевых частях сводовых поднятий, могут возникать условия, когда всестороннее давление будет меньше давления порового флюида. Это связано с возникновением горизонтальных напряжений, составляющих около 80 % величины вертикального напряжения. В таком случае проницаемость коренным образом изменится. В породах возникают латеральные напряжения растяжения, проницаемость горной массы возрастает на несколько порядков, резко сокращается время, необходимое для удаления летучих с повышением температуры. В силу этого сводовые поднятия и растущие гнейсовые купола становятся структурами, редуцирующими огромные массы флюида.

При увеличении давления флюидов до значений, превышающих латеральные напряжения в породе на величину ее прочности при растяжении, образуется серия вертикальных трещин гидравлического разрыва, стимулирующих перераспределение флюида, возникновение геохимических барьеров, а также процессы рудоотложения восходящей миграции метаморфического раствора.

#### IV.2. ОСОБЕННОСТИ МАССОПЕРЕНОСА ВОДНЫХ РАСТВОРОВ В ПОРИСТЫХ СРЕДАХ

Особенности состояния воды и водных растворов в условиях возмущающего влияния поля поверхностных сил вмещающих систем должны проявляться и в характере их перемещения по сравнению с фильтрацией в условиях объема. Эти особенности предполагались еще на заре создания теории массопереноса [218].

Одним из первых научных представлений о массопереносе по поровым пространствам была пленочная теория В. Нернста, опубликованная в 1904 г. В ней постулировалось наличие близ твердой поверхности вмещающего субстрата неподвижного слоя жидкости. Близкие взгляды в дальнейшем развивал И. Ленгмюр, который в 1912 г. рассматривал неподвижную пленку у стенок твердого субстрата в качестве основного препятствия массопереносу.

Однако еще Л. Прандтль в 1910 г. высказал мнение о наличии в этом неподвижном слое участков ламинарно движущейся жидкости. С развитием техники наблюдений А. Фогу и Х. Тауненду в 1932 г. при изучении движения частиц турбулентного потока удалось с помощью ультрамикроскопа показать, что в пределах слоя жидкости, прилегающего к твердой поверхности, вообще нет участков, свободных от пульсационных перемещений.

Все это позволило при расчетах скорости фильтрации воды в пористых средах рассматривать воду как жидкость, подчиняющуюся закону жидкостного трения Ньютона, и использовать уравнение скорости  $v = kJ$ , где  $v$  — скорость фильтрации,  $k$  — коэффициент фильтрации,  $J$  — градиент давления. Это уравнение, известное под названием

закона Дарси, хорошо описывает характер фильтрации при больших величинах градиента давления. Однако при малых их значениях на единицу пути фильтрации (что и соответствует условиям метаморфогенного массопереноса) появляются существенные отклонения от закона Дарси — следствие упомянутых особенностей состояния воды в поле поверхностных сил вмещающего субстрата. Экспериментально определенные величины коэффициента фильтрации оказываются меньше расчетных, причем разница тем больше, чем меньше перепад в напорах и размерность частиц среды фильтрации. Одновременно намечается существование определенного начального градиента давления, без достижения которого фильтрации вообще не происходит. Указанные фильтрационные аномалии экспериментально отмечались при изучении проникающих свойств воды в тонкодисперсных глинистых [147] и песчаных [92] осадках, в системе стеклянных и кварцевых капилляров радиусом до 165 мкм [44] и т. д.

Величина таких фильтрационных аномалий зависит от минерального состава вмещающего субстрата, концентрации фильтрующегося раствора, температуры и давления среды фильтрации и т. д.

Минеральный состав фильтрующей среды влияет на скорость фильтрации воды прежде всего через изменение ее вязкости [92, 246]. Для качественной оценки степени изменения ее вязкости в поле фильтрации можно воспользоваться результатами определения среднего времени корреляции молекул воды  $\tau_c$ , которое получают методом ЯМР. Эта величина связана с вязкостью соотношением Эйнштейна  $\tau_c = (4\pi\eta a^3)/(3kT)$ , где  $a$  — радиус молекулы воды и  $\eta$  — коэффициент вязкости жидкости.

Данные такой оценки (табл. IV.3) при всей их приблизительности, тем не менее, показывают, что даже в области влажностей, где толщина смазывающей пленки измеряется  $10^{-7}$  м, вязкость воды существенно отличается от величины ее в объеме. При сопоставлении установлено, что вязкость воды больше изменяется у поверхности кварца и кальцита, меньше — у поверхности флюорита. Это означает, что через порошок кварца и кальцита вода будет фильтроваться с большими отклонениями от закона Дарси, чем через порошок флюорита.

Таблица IV.3. Количественная оценка вязкости воды в пристеночном слое системы минерал — вода по данным определения методом ЯМР среднего времени корреляции

Система	Число монослоев воды в системе, $n \cdot 10^3$	Вязкость воды * в системе, Па·с	
		при комнатной температуре	после нагревания (в скобках — температура опыта, °C)
Кварц — вода	2,0	0,14	0,11 (108)
	3,3	0,13	0,09 (128)
	5,0	0,12	0,11 (87)
	6,6	0,10	0,08 (154)
Кальцит — вода	0,8	0,16	0,06 (95)
	3,7	0,14	0,08 (90)
	5,0	0,10	0,08 (105)
	7,3	0,07	0,06 (100)
Флюорит — вода	0,3	0,15	0,09 (95)
	0,6	0,14	0,09 (100)
	1,2	0,13	0,10 (90)
	1,5	0,12	0,10 (85)
	2,3	0,09	0,09 (112)

\* Вязкость воды в объеме при 20° составляет 0,001 Па·с и при 100 °C — 0,003 Па·с

Примечание: аналитик Н. Д. Милюдова

Близкие наблюдения имеются также для природных объектов. Так, через натриевый каолинит вода проникает с большим трудом, чем через натриевый монтмориллонит, т. е. для фильтрации в каолиновой среде требуется более высокий начальный градиент давления. Это связывается с кристаллохимическими особенностями глинистых минералов, благодаря которым связанная вода в каолините ориентирована жестче, чем в монтмориллоните с тем же составом обменных катионов, и образует пристеночный слой большей толщины [285].

Зависимость фильтрационных аномалий от поверхностных сил вмещающих систем можно продемонстрировать на примере такого опыта. Фарфоровый тонкопористый фильтр был обработан гидрофобизирующим раствором. После этого скорость фильтрации дистиллированной воды из-за уменьшения тормозящего влияния пристеночного слоя резко возросла.

Снижению величины фильтрационных аномалий способствует рост концентрации фильтрующегося раствора. Растворенные компоненты разрушают пленку на толщину пристеночного слоя связанной воды и благодаря этому увеличивают эффективность сечения поровых пространств.

Таблица IV.4. Проницаемость водного раствора NaCl разной концентрации через природную каолинит-гидрослюдистую глину [297]

Концентрация, г/л	0,7 МПа		2 МПа		6 МПа	
	Пористость	Проницае- мость, н · 10 <sup>-6</sup> мкм <sup>2</sup>	Пористость	Проницае- мость, н · 10 <sup>-6</sup> мкм <sup>2</sup>	Пористость	Проницаемость, н · 10 <sup>-6</sup> мкм <sup>2</sup>
1	0,618	6,73	0,596	2,8	0,546	0,99
5	0,603	10,19	0,534	3,5	—	—
10	—	—	0,531	5,2	—	—
15	0,626	14,83	0,578	5,4	0,608	2,69
20	0,628	16,11	0,600	6,8	—	—
25	0,646	17,66	0,621	7,3	—	—
30	0,666	21,02	0,624	8,3	0,632	3,46

В качестве фильтрующей среды (табл. IV.4) использовалась нижнемеловая каолинит-гидрослюдистая глина из района Ганновера (ФРГ). Фильтрация осуществлялась при перепадах давления от 0,7 до 6 МПа в течение 60 мин. Как видно из табл. IV.4, проницаемость растворов с концентрацией соли 30 возрастает в три раза по сравнению с концентрацией 1 г/л.

Об увеличении на порядок проницаемости глин при переходе от пресных вод к хлоридным растворам и с ростом концентрации хлоридов писали В. М. Гольдберг и Н. П. Скворцов [76]. При этом 70—80 % прироста проницаемости приходилось на интервал минерализации

от 1—3 до 20—30 г/л. Монтмориллонит, как и следовало ожидать, более проницаем, чем каолинит. Растворы NaCl при прочих равных условиях фильтруются лучше, чем CaCl<sub>2</sub>, что связано с гидратационными свойствами катионов.

При увеличении температуры среды фильтрационные аномалии не исчезают. При росте температуры от 20 до 90 °С проницаемость монтмориллонита возрастает на порядок, а каолинита — в три-пять раз. На проницаемости глин больше сказывается совместное влияние температуры и минерализации фильтрующейся жидкости, чем только одна температура.

### IV.3. ОСОБЕННОСТИ МАССОПЕРЕНОСА В МИКРОПОРИСТЫХ СРЕДАХ

Изложенные особенности фильтрации в пористых средах касаются поровых пространств любых размеров, вплоть до макроскопических. Микропористые среды, в пределах которых происходит метаморфогенный массоперенос, имеют, конечно, свои особенности. Эти особенности прежде всего определяются тем, что процесс массопереноса происходит в условиях перекрытия граничных слоев молекул воды; поэтому понятие о пристеночном слое теряет физический смысл.

Имеющийся экспериментальный материал позволяет предполагать для вмещающих микропространств так называемый стержневой механизм течения раствора, близкий к скольжению по стенкам. В частности, было установлено, что скорость капиллярного всасывания для капилляров размером менее 0,1 мкм во много раз превышает расчетную [259, 269]. Скорость термоосмотического перемещения в очень узких порах по сравнению с широкими уве-

личивается более чем в 100 раз [56], что при вязком течении, естественно, было бы невозможным.

В качестве одной из движущих сил для растворов микропористых сред обычно рассматривают явление термоосмоса [104, 268]. Оно связано с возникновением дополнительного давления внутри раствора за счет градиента температур по направлению движения потока. Существуют экспериментальные свидетельства о термоосмотическом течении воды в пористых стеклах в холодную сторону. В широкопористых фильтрах, где граничные слои не перекрываются, направление термоосмотического движения меняется на обратное [56]. Аналогичный эффект экспериментально наблюдался в глинах [295].

А. Д. Ракчеев [211] предложил механизм термоэлектроосмотической фильтрации метаморфизующих растворов, обеспечивающий, по его мнению, массоперенос через тончайшие и межзерновые пространства вмещаю-

щих пород. В основе механизма лежит экспериментальный факт возникновения при температуре более 300 °С и наличии температурного градиента явления термоэдс. При увеличении температур знак термоэдс может меняться на обратный. В частности, у некоторых осадочных и метаморфических пород при температурах 300—400 °С фиксировался отрицательный знак термоэдс, который при более высоких температурах становился положительным. Тем самым в условиях стресса в метаморфизирующей толще могут возникать термоэлектрические поля, обеспечивающие электроосмотическую фильтрацию метаморфогенных вод.

Неравновесное состояние растворов, циркулирующих по микропространствам земных недр, должно сохраняться до тех пор, пока они не испытают структурного скачка [37], под которым понимается перепад физических свойств раствора при его попадании из микропористой среды вмещающих пород в зоны с размерами трещин и пустот, обеспечивающих существование термодинамически равновесных фаз. При этом  $PT$ -параметры, соответствующие дис-

сипативному состоянию раствора в микропорах, скачкообразно уравниваются с параметрами внешней среды. Такие скачкообразные перепады будут иметь место даже при отсутствии резкого изменения температуры, кислотности и других параметров равновесной системы, которые обычно вкладывают в понятие геохимического барьера. Возможность циркуляции водных растворов по микропространствам земных недр в направлении областей разгрузки с сохранением их неравновесного состояния подтверждена рядом экспериментов.

Так, одним из следствий структурных искажений для полярной жидкости является снижение ее удельной энтальпии по сравнению с объемным состоянием. При циркуляции такой жидкости по микропространствам следует ожидать, что за счет тепла, поглощенного и выделенного на границах поры или капилляра, должны проявиться соответствующие различия в температуре. Прямыми измерениями, проведенными при тчении полярной жидкости через пористое стекло, такие различия были зафиксированы [268].

#### IV.4. ТЕПЛО- И МАССОПЕРЕНОС В ПОДЗЕМНОЙ ГИДРОСФЕРЕ

Количественная палеорекострукция процессов метаморфогенного рудообразования с помощью решения задач тепломассопереноса является научно обоснованным способом воссоздания этих процессов.

Формирование метаморфогенных месторождений обычно характеризуется сложными гидродинамическими условиями, значительными градиентами температур и давлений, специфической геохимической обстановкой. Поэтому при воссоздании взаимосвязанных гидродинамических, геотермических и геохимических процессов, обуславливающих рудообразование, следует на основе системного подхода оценить удельный вклад каждого из них с тем, чтобы сделанные упрощения в математиче-

ском и физико-химическом обосновании моделей этих процессов носили корректный характер и соответствовали природной обстановке.

При этом следует учитывать определяющую роль конвективного переноса вещества и тепла движущимися растворами в разломных зонах повышенной трещиноватости по сравнению с их перемещением кондуктивно-диффузионным путем [157, 159].

Для количественных палеорекострукций метаморфогенного рудообразования наиболее перспективен метод математического моделирования на ЭВМ. Однако для упрощенных схем прогнозная картина может быть получена и аналитическими методами.

#### Общие сведения о процессах тепло- и массопереноса в недрах

Как известно, в недрах нашей планеты, сложенных в верхних частях горными породами, насыщенными водой, с глубиной закономерно увеличиваются температура и давление. Эти па-

раметры обуславливают соответствующие термодинамические обстановки, которые в геологической эволюции Земли привели к переносу вещества и тепла в процессе дифференцированной зон-

ной плавки и созданию современных сложных геосфер планеты [54].

Взаимосвязанные процессы переноса тепла и вещества в недрах под действием гравитационного, теплового и концентрационного полей могут осуществляться молекулярно-конвективной диффузией и кондуктивно-конвективным теплопереносом. В общем виде они описываются уравнениями (IV.5) — (IV.7) при соответствующих начальных и граничных условиях [158]

$$\operatorname{div} (D_i \operatorname{grad} C_i) + \operatorname{div} (D_i^u \operatorname{grad} u) + \operatorname{div} (D_i^p \operatorname{grad} p) - \operatorname{div} (C_i v) + A = \frac{\partial C_i}{\partial \tau}, \quad (\text{IV.5})$$

$$\operatorname{div} (\lambda \operatorname{grad} u) - \operatorname{div} (c_v \rho_v \bar{v} u) + B = c_p \frac{\partial u}{\partial \tau}, \quad (\text{IV.6})$$

$$\operatorname{div} (k \operatorname{grad} H) + \epsilon = \beta \frac{\partial H}{\partial \tau}, \quad (\text{IV.7})$$

где  $C_i$  — концентрация  $i$ -го вещества,  $D_i$ ,  $D_i^u$ ,  $D_i^p$  — средние коэффициенты концентрационной, термической и барической диффузии  $i$ -го вещества в флюидсодержащей среде (породе),  $u$  и  $p$  — температура и давление,  $A$  — внутренний источник  $i$ -го вещества,  $v$  — средняя скорость движения подземных флюидов,  $\lambda$  — средний коэффициент теплопроводности флюидсодержащей среды (породы),  $c_v$ ,  $\rho_v$  и  $c$ ,  $\rho$  — соответственно флюида и флюидсодержащей среды,  $B$  — внутренний источник тепла,  $\epsilon$  — внутренний источник флюида,  $\beta$  — упругость среды,  $H$  — напор,  $\tau$  — время,  $k$  — коэффициент фильтрации.

Источниками тепла в земной коре и мантии Земли в основном являются долгоживущие радиоактивные изотопы U, Th и  $^{40}\text{K}$ , генерирующие тепло при распаде; около  $4,5 \cdot 10^9$  лет назад их в Земле было в восемь-девять раз больше, чем теперь [54].

Тепловые потоки, образующиеся в результате этих процессов, определенные по замерам температур и теплопроводностей пород в верхних слоях земной коры на глубинах 1—7 км, коррелируются с геолого-тектоническими структурами и глубинными процессами в верхней мантии и являются важной энергетической характеристикой тектонических зон Земли. Они в областях древних щитов в пять раз ниже, чем в геосинклинальных зонах молодой

складчатости и современной вулканической активности. Для внесения поправок, учитывающих влияние факторов, нарушающих естественные тепловые потоки (неровности рельефа, влияние водных бассейнов, остывающих интрузий, ледниковых периодов, осадконакопления и движения подземных вод), предложен ряд методик [159].

Плотность тепловых потоков на континентах и океанах в среднем одинакова. Температурные разрезы земной коры и мантии, рассчитанные по данным о тепловых потоках, а также о распределении теплопроводностей пород и радиоактивных источников тепла в недрах, свидетельствуют о резком уменьшении геотемпературных градиентов с глубиной от  $30^\circ$  вблизи поверхности Земли до  $2^\circ\text{C}/\text{км}$  в основании верхней мантии. Сейсмическая, вулканическая и гидротермальная активность является следствием разогрева земных недр, благодаря которому возникают термоупругие напряжения и регулируется скорость процессов массопереноса при зонной плавке вещества в условиях высоких температур и давлений. При этом в расчетах процессы переноса масс учитываются весьма формально, путем введения эффективного коэффициента теплопроводности и преобразования функции источников.

Согласно гипотезе А. П. Виноградова [54], первичным материалом мантии Земли было вещество, отвечающее по составу каменным метеоритам. В процессе разогрева при зонной плавке происходил процесс дифференциации этого вещества на две фазы: легкоплавкую, соответствующую базальтам земной коры, и тугоплавкую, соответствующую породам мантии (дунитам и перидотитам). Образование легкоплавкой фазы сопровождалось дегазацией из расплава соединений, образовавших впоследствии гидросферу и атмосферу Земли ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{HF}$ ,  $\text{NH}_3$  и др.). Выделившаяся вода вместе с остальными газами выносилась к поверхности Земли, растворяя и выщелачивая горные породы и образуя гидротермальные растворы.

Под преобладающим влиянием тех или иных физических полей определяющую роль в массопереносе в недрах по мере углубления могут приобретать такие процессы: конвективной диффузии (преимущественно при фильтрации подземных вод под действием градиента

давления), молекулярной диффузии (в горных породах сухих или водосодержащих при отсутствии движения подземных вод под действием градиента концентрации), термо- и бародиффузии (в водосодержащих горных породах при отсутствии движения воды под действием повышенных градиентов температуры и давления), концентрационной и тепловой конвекции (в силикатных расплавах верхней мантии под действием градиентов концентрации (плотности) и температуры).

Следует отметить, что в целом интенсивность массопереноса существенно уменьшается с глубиной. При этом максимальные скорости массопереноса (порядка  $10^{-1} - 10^{-5}$  см/с) обеспечиваются механизмом конвективной диффузии в зоне интенсивного водообмена, содержащейся в верхних слоях земной коры. Гораздо меньшие скорости массопереноса ( $10^{-7} - 10^{-11}$  см/с) обеспечиваются механизмами молекулярной термо- и бародиффузии в водосодержащих породах глубоко залегающих зон замедленного и весьма замедленного водообмена. Действие этих же механизмов переноса в твердых телах (сухих горных породах) может обес-

печить интенсивность массопереноса, на несколько порядков меньшую, чем для водонасыщенных пористых сред (горных пород). Процессы массопереноса со скоростью порядка  $10^{-7} - 10^{-10}$  см/с, обусловленные концентрационной и тепловой конвекцией, могут осуществляться в силикатных расплавах верхней мантии [6, 54].

Как известно [266], при рассмотрении геотермических моделей литосферы следует учитывать источники теплогенерации в коре и верхней мантии, а также механизмы переноса тепла, которые в совокупности обеспечивают (и обеспечивали в прошлые геологические эпохи) геотермический режим недр различных регионов. К сожалению, в таких геотермических моделях литосферы не обращается должного внимания на конвективный перенос тепла, оказывающий в разломных зонах гидротермальной активности определяющее влияние на тепловой режим недр.

Выполненные нами расчеты показали, что, например, для Криворожья неучет конвективного фактора равнозначен ошибке в определении мощности литосферы до 50 %.

### Гидрофизическая зональность литосферы

Общее количество всех видов вод подземной гидросферы, согласно расчетам В. Ф. Дерпгольца, составляет 1,07 млрд. км<sup>3</sup> или 3,56 % по весу к породам. При этом значительная их часть (190 млн. км<sup>3</sup>) приурочена к верхней пяти-десятикилометровой толще [158, 164].

Основные свойства воды — плотность, вязкость, а следовательно, фильтрационная способность, диэлектрическая проницаемость и связанная с ней растворяющая способность, а также скорость диффузии молекул и ионов — зависят от ее структуры. Особенности структуры обусловлены также все известные аномалии ее физических свойств. Определенным температурам и давлениям соответствуют специфическая структура воды. Поэтому при выделении гидрофизических зон литосферы структуру водных растворов следует считать одним из главных определяющих факторов.

Различают льдоподобную структуру (с пустотами, не занятыми молекулами воды) и разупорядоченную (соответ-

ствующую структуре льда, пустоты которой заполнены молекулами воды). В воде существует структурное равновесие между льдоподобной и разупорядоченной структурами, смещающееся в ту или иную сторону в зависимости от температуры и давления.

С повышением температуры усиливается колебание молекул около временных положений равновесия, вследствие чего эффективный радиус молекул растет и водородные связи между ними нарушаются. Это приводит к нарушению ближней упорядоченности расположения молекул, свойственной воде.

К аналогичному результату приводит вначале и увеличение давления, поскольку в таком случае ажурная структура воды ломается. При этом водородные связи нарушаются и молекулы заполняют пустоты. Разрушение структуры воды приводит к тому, что дальнейшее усиление давления будет препятствовать воздействию температуры и ослаблять трансляци-

онное движение молекул воды. Это, в частности, выражается в увеличении вязкости воды с ростом давления. При очень высоких давлениях из отдельных молекул с разорванными водородными связями образуются димерные ассоциаты и даже в надкритической области создается возможность существования ассоциаций, характерных не только для газа, но и для жидкости. Лишь выше температур 650—700 °С химически чистая вода может находиться исключительно в газообразном состоянии.

С учетом сказанного можно выделить несколько характерных граничных точек, разделяющих подземную гидросферу на зоны с различным структурным состоянием воды [164]. Первой является точка замерзания воды, ниже которой вода находится в твердой фазе, ее молекулы образуют строго упорядоченную решетку, а их положение фиксируется водородными связями. Второй — точка кипения воды, когда 20 % водородных связей порвано и вода при давлениях, меньших давления насыщенного пара, будет вскипать. Третья точка — критическая температура, выше которой в воде все молекулы становятся свободными, и вода должна переходить в газообразное состояние.

В надкритических условиях, как уже говорилось, при высоких давлениях (в закрытых и полузакрытых системах) плотность флюида может увеличиваться, взаимодействие между молекулами воды усиливаться и образуются нестойкие димерные ассоциаты. Вследствие этого в надкритических растворах можно ожидать возрастание диэлектрической постоянной, а вместе с ней и способности к растворению и переносу ионов. Лишь при температурах выше 650—700 °С вода будет находиться исключительно в газообразном состоянии. Поэтому температура 700 °С принята за четвертую граничную точку.

Таким образом, с увеличением температуры и давления с глубиной водные растворы подземной гидросферы закономерно изменяют структуру от льдоподобной до парообразной, что сопровождается увеличением фильтрационной способности и уменьшением растворяющей способности воды. Рост давления препятствует разупорядочению структуры воды, обуславливаемому ростом температуры. Поэтому при выде-

лении гидрофизических зон в подземной гидросфере целесообразно ориентироваться на перечисленные выше особенности — граничные температуры, при переходе через которые (с учетом пластовых давлений в недрах конкретного региона) существенно изменяются структура и фазовое состояние растворов и, следовательно, в определенной мере — движущие силы, механизм и интенсивность процессов тепло- и массопереноса.

Основываясь на исследованиях сотрудников Геологического института АН СССР Ф. А. Макаренко, В. П. Зверева, В. В. Кононова, Б. Г. Поляка, Я. Б. Смирнова (1970 г.) и Института геологических наук АН УССР В. И. Лялько (1974 г.), можно выделить такие основные гидрофизические зоны подземной гидросферы со специфическими особенностями тепло-массопереноса:

I — преимущественно твердой фазы — криолитозона, или зона вечной мерзлоты (с температурой ниже 0 °С)

II — преимущественно газообразной фазы — зона аэрации, или неполного водонасыщения (с температурой выше 0 °С)

III — преимущественно жидкой фазы — зона полного водонасыщения (с температурой первой подзоны от 0° до 100 °С и второй подзоны — от 100° до 374 °С); 374 °С — критическая температура, выше которой пресная вода может существовать только в газообразном виде

IV — «газообразной воды», или переуплотненного водного флюида (с температурой первой подзоны от 374 до 700 ° и второй — выше 700 °С); 700 °С — абсолютная критическая температура, выше которой вода любой минерализации может существовать только в виде переуплотненного водного флюида

V — жидко-пластичного водного раствора силикатов и алюмосиликатов (с температурой порядка 1000 °С).

Глубина распространения этих зон в различных тектонических областях земной коры неодинакова и зависит от конкретных температуры и давления, существующих в пределах земной коры, а также от состава растворов.

Работами сотрудников ГИН АН СССР показано [203], что значения геотермического градиента варьируют по площади и глубине в зависимости от особенностей геологоструктурных регионов — величины теплового потока, гидродинамических условий и теплофизических свойств пород. Вблизи дневной поверхности величина геотермического градиента меняется от 8—12 °С/км в областях древних кристаллических

щитов до 100 °С/100 м вблизи неглубоких магматических очагов или на участках разгрузки термальных вод.

О температурах, существующих в глубинных зонах Земли, нет единого мнения. Расчеты показали, что температуры в недрах различных тектонических структур различны и зависят от строения, мощности и времени консолидации коры. Проведенные исследования теплового потока с учетом генерации радиогенного тепла в осадочной толще, гранитном и базальтовом слоях земной коры показали, что температуры на уровне раздела Мохоровичича составляют в докембрийских структурах 200—400, в палеозойских 400—700, в мезозойских 550—1000 °С. Более подробное распределение температур характерно для областей кайнозойской складчатости: в миогеосинклинальных зонах на разделе Мохоровичича они составляют в краевых прогибах и впадинах 300—500, в горноскладчатых сооружениях в эвгеосинклинальных зонах более 1000 °С. С этими цифрами в общем согласуются данные магнитометрии и глубинного электромагнитного зондирования, а также сведения о положении первичных расплавленных магматических очагов под вулканами.

Изменение температуры в породах (ниже первых двух-трех десятков метров) происходит достаточно плавно и лишь на сравнительно ограниченных участках вблизи локальных тепловых очагов температуры могут резко увеличиться до 1200 °С.

Увеличение давления горных пород с глубиной происходит пропорционально мощности толщ и их объемному весу. Обычно для верхнего слоя континентальной коры принимают плотность 2—2,7, а для нижнего «базальтового» слоя 2,9 г/см<sup>3</sup>. Давление нагрузки, возникающее под влиянием веса перекрывающих пород, на глубинах свыше 5 км становится всесторонним. В пределах земной коры оно изменяется от десятков до сотен мегапаскалей, достигая на глубине 30 км около 900, а на глубине 70 около 2000 МПа.

Давление воды может быть как меньше, так и больше литостатического. Свободные воды, участвующие в подземном стоке, в большинстве случаев испытывают гидростатическое давление, в два-три раза меньше давления нагрузки горных пород. Давление же воды, изолированной в замкнутых пус-

татах внутри пород, будет примерно равно литостатическому.

В I гидрофизической зоне вода находится преимущественно в твердой фазе. Глубина распространения этой зоны почти не зависит от тектонического строения участков земной коры. Она определяется главным образом величиной инсоляции и геологической историей района, в зависимости от которых мощность этой зоны колеблется от 0 до 1 км. Граница устойчивости твердой фазы непостоянна и может перемещаться в небольшом интервале, отклоняясь от изотермы 0 °С в зависимости от величины минерализации подземных вод и давления.

Во II и III гидрофизических зонах воды находятся преимущественно в жидкой фазе. Ограничивающие ее температуры колеблются от точки замерзания до критической, а давление от 0,1 до 850 МПа. Зона «жидкой воды» охватывает почти всю литосферу. Она начинается в самых верхних слоях земной коры (ниже зоны аэрации) и распространяется в зависимости от тектонического строения участков земной коры на различную глубину, в отдельных случаях достигая даже раздела Мохоровичича. При этом точка кипения в пределах этой зоны теоретически достигается на глубинах от 2 до 10 км. Однако практически из-за высокого давления вода в земной коре не вскипает, пока ее температура не превышает критическую. Лишь вокруг локальных термоаномалий и на участках разгрузки высоконагретых терм она может кипеть в верхних слоях земли. Напомним, что и точка кипения воды также несколько изменяется в зависимости от минерализации и давления. Например, в насыщенном растворе при концентрации 407 г/кг воды ( $p = 0,1$  МПа) точка кипения достигается при 108,8 °С. Если давление меньше 1 атм, то точка кипения маломинерализованной воды не достигает 100 °С. Для многих кипящих источников областей активного вулканизма она составляет 97—99 °С, меняясь в зависимости от атмосферного давления. С ростом давления и минерализации точка кипения воды будет соответственно перемещаться вверх. При этом для концентрированных растворов и критическая температура, и давление будут значительно выше, чем для чистой воды.

Таким образом, граница между жидкой и газообразной фазой воды в при-

родных условиях не является постоянной, а может сдвигаться в широком интервале в зависимости от температур, давления и состава растворов. В областях докембрийской складчатости изотерма 100 °С пройдет на глубинах 4—5 (в пределах плит) и около 10 км (в пределах щитов). На этих тектонических участках температура на раздэле Мохоровичича нигде не превышает критической, а одновременное увеличение с глубиной давления (от 40 до 850 МПа) значительно превосходит давление насыщенного пара при данной температуре. Поэтому на таких участках подземные воды всюду находятся в жидкой фазе.

В областях палеозойской и мезозойской складчатости подземные воды с температурой 100 °С встречены на глубине 2,5 км; воды с температурой 374 °С в областях с палеозойской складчатостью должны по расчетам находиться на глубинах 20—25, а с мезозойской — на глубинах 15—20 км.

В областях кайнозойской складчатости в пределах миогеосинклинальных зон (в прогибах и впадинах, например, в Рионо-Куруинской впадине) температура кипения воды может достигаться на глубине 4 км, однако из-за высоких давлений (30—850 МПа) подземные воды и здесь до глубин 25—30 км остаются в жидком состоянии. В горно-складчатых сооружениях (например, на Кавказе) воды с температурой 100 °С зафиксированы на глубине 3, а критическая температура, согласно расчетам, должна быть достигнута на глубине 15 км. Наконец, в эвгеосинклинальных зонах (например, в районах активного вулканизма Камчатки) вода с температурой кипения должна быть встречена на глубинах 2—3, а с температурой 374 °С — на глубинах более 10 км. Таким образом, нижняя граница распространения зоны «жидкой воды» в различных тектонических областях земной коры неодинакова. Она проходит на глубине 10 в эвгеосинклинальных зонах, опускаясь до 30—35 км под докембрийскими сооружениями (т. е. уже в верхней мантии).

В пределах III зоны водные массы так или иначе перемещаются в земной коре, участвуя в общем круговороте природных вод. При этом с глубиной активность участия подземных вод в циклах большого круговорота замедляется.

В процессе метаморфизма с увеличением температуры и давления происходит переход связанных вод в свободное состояние. Экспериментальные исследования, проведенные Д. К. Семеновым и И. А. Турчаниновым, показали [158], что по мере нагревания образцов глины «синика» до 120 °С происходит испарение влаги; при дальнейшем нагреве минералы, составляющие глину, начинают терять кристаллизационную воду, а при температурах 400—500 °С из глинистого вещества уходит конституционная вода. Поэтому в глубинных частях литосферы все многообразие видов воды сводится, по-видимому, лишь к конституционным водам и свободным, существующим в виде перегретого пара.

IV гидрофизическая зона «газообразной воды» может быть как в самых верхних, так и в самых нижних слоях земли. Насыщенный водяной пар содержится в почвенной и подпочвенной зоне аэрации, а в недрах палеозойских, мезозойских, кайнозойских структур находится перегретый водяной пар. Температуры, превышающие критические, как уже отмечалось, будут встречены на глубинах 20—25 в палеозойских структурах и 15—20 км в мезозойских. В миогеосинклинальных зонах в прогибах и впадинах газообразные воды могут появиться на глубинах свыше 25, а в недрах горноскладчатых сооружений — несколько ближе к дневной поверхности — на глубине 15 км. В пределах эвгеосинклинальных зон газообразные воды проникают через большую часть литосферы, поднимаясь до глубины 10 км, а на отдельных локальных участках, в так называемых термических окнах, достигают дневной поверхности. При этом столб перегретого пара может проткнуться жидкую водную оболочку и вырваться наружу, как, например, в Лардерелло, или же, сконденсировавшись в мощных горизонтах инфильтрационных вод, образовать гидротермальную систему с температурой часто выше точки кипения.

На участках разгрузки происходит вскипание таких высоконагретых гидротерм выше определенного уровня, где существующие давления уже меньше давления насыщенного пара. Отделившийся от них пар может вновь сконденсироваться в грунтовых водах и нагреть их до точки кипения. Поэтому под глубокими эрозионными врезами,

где давление понижается, может произойти так называемое вторичное вскипание гидротерм.

Выделяющийся на поверхности пар имеет низкую вязкость и плотность, растворимость вещества в нем сравнительно невелика. При температурах и давлениях, ниже критических, величины плотности, вязкости и диэлектрической проницаемости воды и пара различны, и переход воды из одного фазового состояния в другое характеризуется резким скачком в их значениях.

В надкритических условиях на глубине более 20 км, где давления превышают 600 МПа, газообразный флюид имеет плотность около 1 г/см<sup>3</sup>. Можно было бы предположить, что и другие свойства воды и сжатого надкритического флюида в этих условиях сближаются. Действительно, возникновение в надкритическом паре под воздействием высоких давлений водородных связей между отдельными парами молекул воды приводит к появлению дипольного момента, поляризации этого парораствора и увеличению его растворяющей способности. Как отмечалось, образование димерных ассоциатов молекул воды невозможно лишь при температурах выше 650—700 °С. Надкритический пар с такой температурой может быть встречен лишь в самых нижних частях литосферы в областях кайнозойской складчатости.

### Модели тепло- и массопереноса в различных гидрофизических зонах литосферы

Для исследования законов сохранения и превращения массы и энергии необходимо взаимосвязанное количественное описание процессов переноса тепла и вещества в различных гидрофизических зонах подземной гидросферы с учетом существенно различных механизмов и преобладающих движущих сил этих процессов в каждой из зон. С помощью теории тепло- и массопереноса можно количественно описать основные формы переноса тепла и вещества для каждой гидрофизической зоны.

В I гидрофизической зоне (криолитозоне), или зоне вечной мерзлоты, вода содержится преимущественно в виде льда. Мощность этой зоны (до 1 км) почти не зависит от тектонического строения земной коры и обус-

ловлена в основном современным климатом и палеоклиматическими условиями. Закономерности тепло- и массопереноса в трехфазной системе лед—вода—пар детально изложены в ряде обстоятельных работ по мерзлотоведению.

Здесь в миогеосинклиналильных зонах горно-складчатых сооружений перегретый пар, согласно расчетам, должен находиться на глубине более 45, а в эвгеосинклиналильных зонах — глубже 20 км. На локальных участках термоаномалий и в том числе в «термических окнах», пар с энтальпией 2940 КДж/кг может оказаться и в верхних горизонтах земной коры. Растворяющая способность такого пара и количество переносимых им химических элементов (из-за отсутствия в нем водородных связей) должны быть сравнительно меньше, чем у гидротермальных парорастворов, сохранивших в какой-то степени льдоподобную структуру.

Перегретый плотный пар имеет значительно более высокую фильтрационную способность, чем жидкая вода, и может двигаться по таким мельчайшим порам и трещинкам, которые в обычных условиях непроницаемы для воды.

На глубинах ниже 70 км, где давление превышает 2000 МПа, плотность флюида может достигнуть 1,84 г/см<sup>3</sup>, что соответствует плотнейшей упаковке молекул воды. Свойства такого сверхсжатого флюида неизвестны.

Нижняя граница зоны газообразных вод теряется в магматических породах верхней мантии, пребывающих в пластическом состоянии. Здесь вода находится в растворе с силикатами и алюмосиликатами (V зона).

преобладания тех или иных движущих сил различают следующие виды движения воды.

*Миграция* — передвижение связанной и парообразной воды под влиянием внутренних и тепловых движущих сил. Этот вид движения возможен в породах, степень увлажнения которых ( $w_e$ ) находится в пределах существования так называемой рыхлосвязанной воды: нижний предел, согласно физико-химической классификации акад. Н. А. Ребиндера [158], — влага полимолекулярной адсорбции ( $w_{па}$ ), верхний — максимальное влагосодержание ( $w_{мгв}$ ), т. е.

$$w_{па} < w_e < w_{мгв}.$$

*Просачивание* — передвижение свободной (гравитационной) воды в основном под воздействием гравитационного поля Земли в условиях, когда породы не полностью насыщены свободной водой. Нижним пределом водосодержания при этом является  $w_{мгв}$ , а верхним — полное водосодержание породы ( $w_{п}$ ), т. е.

$$w_{мгв} < w_e < w_{п}.$$

*Фильтрация* — передвижение свободной (гравитационной) воды под воздействием гравитационного поля Земли и сил давления в условиях, когда породы полностью насыщены свободной водой, т. е.

$$w_e = w_{п}.$$

Обычно время, когда породы зоны аэрации полностью насыщены водой, очень коротко (например, при весеннем переувлажнении). Вследствие этого процессы фильтрации в этой зоне, как правило, имеют неустановившийся режим.

Теплоперенос в зоне аэрации осуществляется двояко: по кондуктивному механизму в системе порода — вода — пар и путем конвекции при перемещении воды и пара.

Уравнения влаго- и теплопереноса в зоне аэрации, осуществляемых преимущественно в вертикальном направлении, могут быть записаны при соответствующих граничных и начальных условиях в таком виде:

уравнение влагопереноса

$$k_w(z) \frac{\partial H}{\partial z} + a'(z) \frac{\partial w'}{\partial z} + a'(z) \delta(z) \frac{\partial u}{\partial z} = \frac{\partial w}{\partial \tau}; \quad (IV.8)$$

$$H(z, 0) = H(z), \quad H(0, \tau) = H_0(\tau);$$

$$w'(z, 0) = w'(z), \quad w(l, 0) =$$

$$= w(l, \tau) = w'_n, \quad w(0, \tau) =$$

$$= w'(\tau), \quad \tau > 0, \quad (IV.9)$$

где  $k_w$  — коэффициент просачивания свободной воды в породах неполного водонасыщения;  $\partial H/\partial z$  — градиент напора свободной просачивающейся воды;  $a'$  — коэффициент потенциалопроводности переноса воды в породах неполного водонасыщения;  $\partial w'/\partial z$  — градиент изменения содержания пленочной (рыхлосвязанной) воды в породах неполного водонасыщения;  $\delta$  — коэффициент термовлагопроводности неполностью водонасыщенных пород;  $du/dz$  — градиент температуры;  $l$  — глубина залегания первого горизонта грунтовых вод;  $\partial w/\partial \tau$  — общий влагоперенос за единичный интервал времени  $\tau$ .

В уравнении (IV.8) первый член описывает просачивание свободной воды под действием внешних сил (давления и гравитации), второй — перенос пленочной (рыхлосвязанной) воды под влиянием внутренних сил (молекулярных, сорбционных и др.) и третий — перенос парообразной воды под воздействием тепловых полей;

уравнение теплопереноса

$$\frac{\partial^2 u}{\partial z^2} - w(z, \tau) \frac{c_3(z)}{\lambda_3(z)} \frac{du}{dz} + Q(z, \tau) = \frac{c_3(z)}{\lambda_3(z)} \frac{\partial u}{\partial \tau}; \quad (IV.10)$$

$$u(z, 0) = u(z), \quad u(0, \tau) = u_0(\tau), \quad \tau > 0,$$

$$u(l, 0) = u(l), \quad u(l, \tau) = u(\tau), \quad (IV.11)$$

где  $u$  — эффективная температура в системе порода — вода — пар;  $w$  — эффективная скорость суммарного влагопереноса (жидкости и пара);  $c_3$  и  $\lambda_3$  — эффективные коэффициенты теплоемкости и теплопроводности для системы порода — вода — пар;  $Q$  — внутренний источник тепла, обусловленный фазовыми превращениями воды;  $\partial u/\partial \tau$  — изменение температуры системы порода — вода — пар за единичный интервал времени  $\tau$ .

В уравнении (IV.10) первый член описывает кондуктивный теплоперенос в системе порода — вода — пар, второй — конвективный перенос тепла в

этой же системе движущимися жидкостью и паром, и третий — тепловые эффекты, сопровождающие фазовые переходы воды.

В III гидрофизической зоне, охватывающей почти всю литосферу, воды находятся преимущественно в жидкой фазе. Ограничивающие ее температуры — от точки замерзания до критической, а давление от 0,1 до 850 МПа. Верхняя граница зоны контактирует с зоной аэрации (и поверхностными водами) [158].

В зависимости от тектонического строения участков земной коры нижняя граница зоны (т. е. глубина залегания изотермы 374 °С) распространяется вплоть до раздела Мохоровичича — от глубин порядка 10 км в эвгеосинклинальных зонах (в районах активного вулканизма), где в отдельных «термических окнах» газообразные воды даже выходят на поверхность, 15—20 в мезозойских и 20—25 в палеозойских структурах, опускаясь до 30—35 км под докембрийские сооружения (т. е. уже в верхней мантии).

Результаты экспериментальных исследований свидетельствуют, что в интервале температур 70—120 °С происходит переход связанных с породами и кристаллизационных вод в свободное состояние [158]. В описываемой гидрофизической зоне основную роль в процессах переноса тепла и вещества играют механизмы кондукции (молекулярной диффузии) и конвективно-тепло- и массопереноса в системе свободная вода — порода. Основной формой движения воды является фильтрация. В общем виде трехмерный нестационарный тепло- и массоперенос в зоне полного водонасыщения<sup>2</sup> можно описать системой уравнений фильтрации (IV.12), конвективно-кондуктивного теплопереноса (IV.13) и молекулярно-конвективной диффузии с фазовыми переходами (IV.14) в неоднородных средах при соответствующих граничных и начальных условиях, характеризующих распределение напоров, температур и концентраций компонентов в рассматриваемой водонапорной системе в момент времени, условно принимаемый за нулевой, и на ее границах [158]:

уравнение фильтрации

$$\operatorname{div} (k \operatorname{grad} H) = \beta \frac{\partial H}{\partial \tau}; \quad (\text{IV.12})$$

уравнение теплопереноса

$$\operatorname{div} (\lambda \operatorname{grad} (u) - c_{ж} \rho_{ж} \operatorname{div} (vu) - c_{п} \rho_{п} \varepsilon \operatorname{div} (\bar{v}p)) = c_{п} \rho_{п} \frac{\partial u}{\partial \tau}; \quad (\text{IV.13})$$

уравнение массопереноса

$$\operatorname{div} (D_i^* \operatorname{grad} C_i) - \operatorname{div} (\bar{v}C_i) = n \frac{\partial C_i}{\partial \tau} + \frac{\partial N_i}{\partial \tau}; \quad (\text{IV.14})$$

$$\frac{\partial N_i}{\partial \tau} = \frac{\partial N_{ai}}{\partial \tau} + \frac{\partial N_{ki}}{\partial \tau} + \sum_{s=1}^{r_i} \frac{\partial N_{pis}}{\partial \tau}, \quad (\text{IV.14, а})$$

$$\frac{\partial N_{ai}}{\partial \tau} = \varphi_{ai} (C_i, C_{i0}, N_{ai}, N_{ai0}, \gamma_{ai}), \quad (\text{IV.14, б})$$

$$\frac{\partial N_{ki}}{\partial \tau} = \varphi_{ki} (C_i, C_{i0}, N_{ki}, N_{ki0}, \gamma_{ki}), \quad (\text{IV.14, в})$$

$$\frac{\partial N_{pis}}{\partial \tau} = \varphi_{is} (C_i, C_{i0}, N_{pis}, N_{pis0}, \gamma_{is}, k_{is}), \quad (\text{IV.14, г})$$

$$D_i^* = f_1 (u, C_i, p, v), \quad (\text{IV.14, д})$$

$$\gamma_{ai} = f_2 (u, C_i, p), \quad (\text{IV.14, е})$$

$$\gamma_{ki} = f_3 (u, C_i, p), \quad (\text{IV.14, ж})$$

$$\gamma_{is} = f_4 (u, C_i, p), \quad (\text{IV.14, з})$$

$$k_{is} = f_5 (u, C_i, p), \quad (\text{IV.14, и})$$

где  $\tau$  — время;  $H$  — приведенный напор;  $k$  — коэффициент фильтрации водосодержащих пород;  $\beta$  — упругость водосодержащих пород;  $u$  — эффективная температура в системе вода — порода;  $p$  — давление;  $\varepsilon$  — усредненный коэффициент Джоуля — Томпсона;  $\lambda$  — эффективный коэффициент теплопроводности в системе вода — порода;  $c_{п}$ ,  $\rho_{п}$  и  $c_{ж}$ ,  $\rho_{ж}$  — теплоемкость и плотность водосодержащих горных пород и подземных вод соответственно;  $v$  — скорость фильтрации подземных вод;  $C_i$ ,  $N_i$  — массовые концентрации  $i$ -го компонента в жидкой (на единицу объема раствора) и твердой (на единицу объема пористой среды) фазах;  $C_{i0}$ ,  $N_{i0}$  — то же, в условиях равновесия;  $D_i^*$  — суммарный коэффициент дисперсии  $i$ -го вещества в водосодержащей породе, учитывающий явления молекулярной диффузии, конвективной диффузии и гидродинамической дисперсии;  $N_{ai}$ ,  $N_{ki}$  — концентрация  $i$ -го

<sup>2</sup> Нами не рассматриваются процессы термомолекулярной диффузии в зоне полного водонасыщения, ибо их роль в массопереносе мала по сравнению с молекулярно-конвективной концентриционной диффузией [158].

компонента в адсорбированном состоянии и в осадке;  $N_{pis}$  — концентрация  $s$ -го вещества (в твердой фазе), получающегося в результате химических реакций  $i$ -го компонента с породами и другими компонентами растворов подземных вод (всего  $r_i$ -реакций). Все концентрации выражаются в г/см<sup>3</sup> пористой среды горных пород.

Уравнения (IV.14, а — г) являются уравнениями кинетики адсорбции, кристаллизации и химических реакций. При этом последние могут быть следствием воздействия на движущиеся подземные воды целого ряда природных факторов — геохимических барьеров (аномалии содержания органики, сероводорода, растворенного кислорода, CO<sub>2</sub>), изменения температуры и давления, смешивания вод различного химического состава и т. д.

Скорости процессов адсорбции, кристаллизации и химических реакций зависят от концентрации веществ в жидкой и твердой фазах, констант скоростей адсорбции  $\gamma_{ai}$ , кристаллизации  $\gamma_{hi}$ , химических реакций  $\gamma_{is}$  и от констант равновесия химических реакций  $k_{is}$ . Эти константы, в свою очередь, зависят от температуры, концентрации и давления, а суммарный коэффициент дисперсии  $D^*$  — еще и от скорости фильтрации (IV.14, д — и).

Обычно для разбавленных растворов рассматриваются изотермы адсорбции, кристаллизации и химических реакций в виде явных функций типа ливевой изотермы Генри

$$\frac{\partial N_i}{\partial \tau} = -\gamma_i \left( C_i - \frac{C_{0i}}{N_{0i}} N_i \right). \quad (IV.15)$$

Скорость химической реакции зависит от температуры, согласно уравнению Аррениуса

$$\gamma_i = \gamma_{i0} \exp \left( -\frac{E_i}{Ru} \right), \quad (IV.16)$$

где  $\gamma_{i0}$  — константы,  $R$  — универсальная газовая постоянная,  $E_i$  — энергия активации реакции с участием  $i$ -го компонента.

Для суммарного коэффициента дисперсии  $i$ -го вещества в водосодержащей породе принимается зависимость его от скорости фильтрации вида

$$D_i^* = D_{mi} + a_i \bar{v} + b_i \bar{v}^2, \quad (IV.17)$$

где  $D_{mi}$  — коэффициент молекулярной диффузии в водосодержащей породе,

$a_i$  и  $b_i$  — параметры конвективной диффузии и макродисперсии соответственно.

Первые два члена в формуле (IV.17) могут оказаться пренебрежимо малы по сравнению с третьим членом в случае движения воды с большой скоростью в существенно неоднородных средах; при движении воды со средней и малой скоростями  $D_i^*$  зависит от скорости линейно.

Следует подчеркнуть, что использование уравнений кинетики гетерогенных процессов (вместе с уравнениями баланса вещества) является единственным способом изучения процессов массопереноса в подземных водах во времени для случая необратимых реакций между подземным раствором и породой, так как не представляется возможным написать уравнения равновесия, связывающие состав жидкой и твердой фаз и, следовательно, применить равновесный термодинамический метод. Если же реакции между подземным раствором и породой обратимы, то гетерогенные процессы при малых скоростях фильтрации могут протекать термодинамически равновесно, и в решениях задач динамики таких процессов отсутствует координата времени (как и во всех уравнениях равновесной термодинамики), а концентрационные динамические фронты реагирующих веществ будут существенно размыты.

Наиболее сложной из задач, описываемых системой уравнений (IV.12) — (IV.14), является задача неизотермического массопереноса с фазовыми переходами (IV.14). Для нее предварительно требуется решить фильтрационную (для определения скорости фильтрации, обеспечивающей конвективный массоперенос) и тепловую задачи (для определения зависящих от температуры констант скорости адсорбции, кристаллизации, химических реакций с коэффициентом дисперсии); в тепловой задаче, в свою очередь, используется скорость фильтрации, найденная при решении фильтрационной задачи.

В пределах III гидрофизической зоны отчетливо выражена гидродинамическая и гидрогеохимическая зональность. Она отражает характер изменения водообмена и связанных с ним состава и минерализации подземных вод в природных водонапорных системах

с глубиной, а также геологическую историю водонапорных систем. По направлению сверху вниз, от зоны интенсивного водообмена к зоне весьма замедленного, минерализация подземных вод увеличивается (в случае прямой зональности) от десятков миллиграммов до сотен граммов на литр, а скорости движения подземных вод уменьшаются от сотен метров до миллиметров в год. Это обуславливает возрастание удельного веса процессов молекулярной диффузии и кондуктивного теплопереноса с глубиной.

В общем виде система уравнений (IV.12) — (IV.14) аналитически неразрешима. При введении ряда упрощающих предпосылок известны решения аналитические и с применением ЭВМ для частных случаев некоторых задач тепло- и массопереноса.

Поскольку тепло- и массоперенос в подземных водах (III гидрофизическая зона подземной гидросферы) представляет наибольший практический интерес, детальнее он рассматривается ниже.

В IV гидрофизической зоне «газобразной воды», или переплотненного водного флюида, распространяющейся на глубинах свыше 20 км в эвгеосинклиналиях (до 0 км в районах современной вулканической активности, где иногда перегретый водный пар вырывается на дневную поверхность) и

вплоть до глубин более 45 км в миогеосинклиналиальных зонах горно-складчатых сооружений, растворяющая способность водного флюида понижена из-за отсутствия в нем водородных связей, а фильтрационная способность повышена; в результате такой флюид может передвигаться по микропорам и трещинам, непроницаемым для обычной воды.

В описываемой зоне в процессах переноса тепла и вещества, по-видимому, существенную роль продолжают играть конвективно-кондуктивный теплоперенос и молекулярно-конвективная диффузия с фазовыми переходами, описываемые системой уравнений (IV.12) — (IV.17). Кроме того, здесь, вероятно, определенное значение в суммарном теплопереносе приобретают термо- и бародиффузия, а также гравитационная и тепловая конвекция [158].

V гидрофизическая зона, содержащая воду в составе своеобразного жидко-пластичного водного раствора силикатов и алюмосиликатов, находится на глубинах, превышающих 70 км (верхняя мантия), и характеризуется температурами порядка 1000 °C и выше. Для расчета теплопереноса в этой зоне применимы методы термодинамики сплошных гетерогенных сред.

### Решения задач подземного теплопереноса

Уравнения (IV.12) — (IV.17), дополненные краевыми условиями, представляют собой замкнутую систему и могут рассматриваться как математическая модель гидротермальной системы. Однако решить подобную систему уравнений в трехмерной постановке довольно трудно даже с использованием современной вычислительной техники. Поэтому следует рассматривать модель после некоторых, иногда значительных, упрощений, что, тем не менее, позволяет изучить интересующие нас процессы.

В последнее время в Институте геологических наук АН УССР разработана программа, которая дает возможность решить нестационарную задачу кондуктивно-конвективного теплопереноса в трехмерной постановке [46, 163] на 1000 расчетных узлов. Для изучения процессов конвективно-кондуктивного тепло- или массопереноса рас-

смотрена математическая модель, включающая двумерные уравнения фильтрации [158, 162]

$$\begin{aligned} \beta m \frac{\partial H}{\partial t} &= \frac{\partial}{\partial x} \left( km \frac{\partial H}{\partial x} \right) + \\ &+ \frac{\partial}{\partial y} \left( km \frac{\partial H}{\partial y} \right) + w + \\ &+ \sum_1^{N_s} \int_s Q_i \delta (M - M_i) ds \end{aligned} \quad (IV.18)$$

и тепло- или массопереноса

$$\begin{aligned} &\frac{\partial}{\partial x} \left( \lambda m \frac{\partial T}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left( \lambda m \frac{\partial T}{\partial y} \right) + \\ &+ c \rho k m \left( \frac{\partial H}{\partial x} \frac{\partial T}{\partial x} + \frac{\partial H}{\partial y} \frac{\partial T}{\partial y} \right) - \\ &- c \rho T \left\{ \sum_1^{N_s} \int_s Q_i \delta (M - M_i) ds - \beta m \frac{\partial H}{\partial t} \right\} + \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& + v_1 \frac{\exp \left[ \frac{c\rho v_1}{\lambda_1} (z_1 - z_0) \right]}{\exp \left[ \frac{c\rho v_1}{\lambda_1} (z_1 - z_0) \right] - 1} \left. + \right. \\
& + c\rho v_1 T_0 \frac{\exp \left[ \frac{c\rho v_1}{\lambda_1} (z_1 - z_0) \right]}{\exp \left[ \frac{c\rho v_1}{\lambda_1} (z_1 - z_0) \right] - 1} - \\
& - q \exp \left[ \frac{c\rho v_2}{\lambda_2} (z_2 - z_3) \right] + mA = \\
& = mc_{\text{нп}} \frac{\partial T}{\partial \tau}, \quad (\text{IV.19})
\end{aligned}$$

где  $T$  — температура (или концентрация);  $w = v_1 + v_2$ ;  $v_1$  и  $v_2$  — соответственно скорости протекания через кровлю и подошву водоносного пласта;  $Q_i$  — дебит на  $i$ -й скважине;  $M_i$  — точка расположения скважины, заданной дебитом;  $\delta(M - M_i)$  — двумерная  $\delta$ -функция Дирака;  $\lambda_1$  и  $\lambda_2$  — коэффициенты теплопроводности (или дисперсии) пород кровли и подошвы;  $T_0$  — температура на координате  $z_0$  (выше водоносного горизонта);  $z_1$  и  $z_2$  — координаты кровли и подошвы пласта;  $z_3$  — координата определения кондуктивного теплового потока  $q$ ;  $A$  — плотность источников тепла.

Для решения задачи (IV.18) — (IV.19) с помощью конечно-разностной замены уравнений и локально-одномерного метода составлена программа для ЭВМ БЭСМ-6, которая может быть использована для решения не только плановых, но и профильных задач тепло- и массопереноса.

Если в течение рассматриваемого времени поле скоростей фильтрации не изменяется, то модель может быть описана только уравнением тепло- или массопереноса.

В некоторых случаях процесс теплопереноса можно рассматривать как одномерный и стационарный. Для решения этих упрощенных моделей получены аналитические решения, с помощью которых можно изучать влияние различных параметров на тепловой режим гидротермальной системы. Допущение о стационарности в каждом случае следует проверять, сопоставляя полученное решение с фактическим полем температур.

При вертикальной фильтрации, которая часто встречается в термальных районах, можно выделить участки, где тепловой поток совпадает по направлению со скоростью фильтрации. Про-

цесс теплопереноса в однородной области можно описать с помощью уравнения

$$\frac{\partial^2 T}{\partial z^2} - \frac{c\rho v}{\lambda} \frac{\partial T}{\partial z} = 0. \quad (\text{IV.20})$$

Полученные решения [159] использованы для определения кондуктивного теплового потока

$$q = q_1 \exp \left[ \frac{c\rho v}{\lambda} (z - z_2) \right], \quad (\text{IV.24})$$

где  $q_1 = \lambda \left. \frac{dT}{dz} \right|_{z=z_2}$  (кондуктивный тепловой поток) и

$$q = c\rho v (T_2 - T_1) \frac{\exp \left[ \frac{c\rho v}{\lambda} (z - z_1) \right]}{1 - \exp \left[ \frac{c\rho v}{\lambda} (z_2 - z_1) \right]}, \quad (\text{IV.22})$$

где

$$T_1 = T(z_1), \quad T_2 = T(z_2). \quad (\text{IV.23})$$

Как видно из уравнений (IV.24) и (IV.22), кондуктивный тепловой поток и вертикальный градиент температур зависят от величины и направления скорости вертикальной фильтрации подземных вод и глубины измерения. Это явление отмечается при исследованиях термальных систем.

Поправку, учитывающую влияние движения подземных вод на термограмму и конечно-разностную замену градиента, можно ввести с помощью выражения [159]

$$\text{grad } T = \frac{T_2 - T_1}{z_2 - z_1} \frac{\frac{c\rho v}{2\lambda} (z_2 - z_1)}{\text{sh} \left[ \frac{c\rho v}{2\lambda} (z_2 - z_1) \right]}, \quad (\text{IV.24})$$

где  $\frac{T_2 - T_1}{z_2 - z_1} = (\text{grad } T)_{\text{эксп}}$  — экспериментально определенный градиент температур.

Результаты расчетов показали, что при скорости фильтрации больше 10 см/год поправка достигает заметных величин. Значение найденного экспериментально градиента температур соответствует середине интервала глубин измерения температуры. Движение подземных вод перераспределяет энергии между конвективным и кондуктивным потоками.

При отсутствии источников тепла в рассматриваемом интервале и горизонтального притока воды суммарный вертикальный тепловой поток — вели-

чина постоянная и может быть записана так:

$$q_{\text{сум}} = c\rho v T_1 - q_1 \exp \left[ \frac{c\rho v}{\lambda} (z_1 - z_2) \right] \quad (\text{IV.25})$$

при

$$T_1 = T(z_1) \text{ и } q_1 = \lambda \left. \frac{dT}{dz} \right|_{z=z_2}, \quad (\text{IV.26})$$

$$q_{\text{сум}} = c\rho v \left( T_1 - \frac{T_2 - T_1}{\exp \left[ \frac{c\rho v}{\lambda} (z_2 - z_1) \right] - 1} \right) \quad (\text{IV.27})$$

при граничных условиях (IV.23).

При восходящем движении подземных вод с увеличением глубины кондуктивный поток уменьшается, конвективный — увеличивается, а при нисходящем — наоборот. Сумма этих потоков постоянна.

Используя решение уравнения теплопереноса, по термограмме определяем скорость вертикальной фильтрации

$$v = \frac{\lambda}{c\rho (z_2 - z_1)} \ln \frac{T_3 - T_2}{T_2 - T_1}, \quad (\text{IV.28})$$

где  $T_3 = T(z_3)$ ,  $T_2 = T(z_2)$ ,  $T_1 = T(z_1)$  при  $z_3 - z_2 = z_2 - z_1 > 0$ .

Предложена также методика, которая позволяет учитывать слоистость пластов и изменение теплофизических свойств с глубиной [159].

Описанные модели, кроме указанных приложений, целесообразно использовать для изучения нестационарного массопереноса. Один из основных путей количественного решения задач гидрогеохимического прогнозирования состоит в ограничении этих задач определенными моделями, рассматриваемыми при заданных начальных и граничных условиях, поскольку гидрохимические процессы достаточно сложны и зависят от большого количества факторов. Наиболее общим подходом при количественном прогнозировании гидрохимических процессов является использование математических моделей этих процессов, построение которых осуществляется на основе принципов физико-химической гидродинамики, зависимостей теории массопереноса и химической кинетики.

Рассматривается в общем случае неравновесная гидрогеологическая система, потоки вещества в которой обусловлены наличием градиентов напора

(фильтрации) и градиентов химических потенциалов (диффузия и процессы взаимодействия). Если система изолирована, она стремится к термодинамически равновесному состоянию, если открыта — к неравновесному стационарному состоянию. Принимается, что массоперенос растворенных веществ осуществляется потоком воды, фильтрующейся через трещиновато-пористую непрерывную среду, и диффузионным перемещением под действием градиентов концентраций, а также взаимодействием как в растворе, так и на границах раздела вода — порода, вода — газовая фаза. Схематизируя природные условия, при определенных допущениях такую модель в общем виде можно выразить уравнением типа (IV.14).

Распределение концентраций веществ в изучаемой системе в заданный момент времени в определенном месте находится решением уравнения (IV.14), дополненного уравнениями кинетики или какими-либо другими уравнениями, определяющими в явной форме величины, входящие в систему уравнений. Как следует из теории дифференциальных уравнений с частными производными, для решения такой системы уравнений необходимо задать определенные начальные и граничные условия рассматриваемой задачи. Они определяются геолого-гидрогеологическими и гидрогеохимическими данными. Граничным условием концентрации вещества в растворе может служить равновесный химический состав вод. Поэтому первым этапом гидрогеохимического прогнозирования должен в определенных случаях быть термодинамический расчет (моделирование на ЭВМ) равновесного состава вод в изучаемой гидрогеологической системе в заданных условиях. Этим расчетом определяется распространение химических компонентов, близкое к равновесию, или показывается состояние, к которому стремится система.

Этим этапом можно ограничиться, если в прогнозирование не входит задача проследить путь и время достижения системой равновесия, а только необходима гидрогеохимическая характеристика равновесной системы.

Изменение концентрации вещества в растворе в системе раствор — порода определяется процессами перехода вещества либо из твердой фазы в жидкую

(растворение, выщелачивание, десорбция, ионный обмен), либо из жидкой фазы в твердую (осаждение, сорбция, ионный обмен). Эти гетерогенные процессы, лежащие в основе сложных гидрохимических преобразований, состоят из последовательных стадий физической и химической природы (диффузионные, адсорционные и десорбционные, химические реакции как на поверхности, так и внутри фаз). Взаимосвязь этих стадий и соотношение их скоростей составляют физико-химический механизм процесса, который и определяет вид кинетического члена в уравнении (IV.14). Если скорость стадии массопереноса значительно выше скорости подвода растворенного вещества потоком и достижение химического равновесия в рассматриваемой системе можно принять мгновенным, то взаимодействие между раствором и породой может быть учтено в модели (IV.14) уравнением равновесия, связывающим содержание вещества в растворе с его содержанием в твердой фазе (или на ее поверхности).

Изложенный подход к гидрогеохимическому прогнозированию учитывает реальные физико-химические свойства веществ (определенные экспериментально их реакционную способность, площади поверхности, а также поверхностные свойства твердых фаз, скорости фильтрации, диффузии, химических реакций). Для решения указанных задач применяется динамическое моделирование на ЭВМ. Предварительно необходимо экспериментально изучить физико-химический механизм и кинетику гидрогеохимических процессов и получить численные величины констант, входящих в уравнение модели.

Такая методика в настоящее время получила преимущественно теоретическое развитие. Одним из основных препятствий на пути практического использования количественных моделей гидрогеохимических процессов является недостаток экспериментальных данных о кинетических закономерностях этих процессов и их механизмах. По этой же причине также иногда необоснованно не учитываются кинетические реакции при количественном описании гидрогеохимических процессов либо применяются чрезмерно упрощенные кинетические модели, не отражающие механизмов конкретных процессов.

В то же время все больше данных свидетельствует о том, что механизмы реальных гидрогеохимических процессов, протекающих в гетерогенных системах, очень сложны и разнообразны. Так, недавние экспериментальные исследования кинетики таких распространенных природных процессов, как растворение кальцита, кварца, растворение и осаждение флюорита, выветривание алюмосиликатов, показали, что в верхней части земной коры они могут контролироваться реакциями на поверхности твердой фазы, внешнедиффузионными стадиями, диффузией либо через слой минералов — продуктов реакции, либо через остаточный слой, а также протекать в смешанных областях. В природных условиях большое влияние на механизм и скорость протекания реакций могут оказывать определенные вещества (например, фосфаты, ионы некоторых металлов, поверхностно-активные вещества), которые, находясь в растворе в незначительных количествах, адсорбируются на поверхность твердых фаз и играют роль ингибиторов [160].

Эти пока немногочисленные исследования кинетики и механизма, как правило, проводились вне связи с гидрогеохимическим прогнозированием. Их численные результаты могут использоваться в моделях лишь в соответствующей интерпретации, что часто связано со значительными трудностями. Поэтому одной из первоочередных задач современной гидрохимии является широкое экспериментальное изучение механизмов и кинетики гидрогеохимических процессов, массовое получение кинетических констант, коэффициентов диффузии (дисперсии) и других параметров, необходимых для построения количественных моделей типовых гидрогеохимических процессов.

В качестве примера рассмотрим принципиальную математическую модель динамики выветривания полевых шпатов с замещением их глинистыми минералами, основанную на представлениях об инфильтрационном метасоматозе [144]. Модель описывает поступление атмосферных осадков в кору выветривания гранитов и дальнейшую фильтрацию раствора в качестве подземных вод. Массоперенос растворенных веществ происходит путем конвективной диффузии с учетом растворения поле-

вых шпатов и замещения их гиббситом и каолинитом. Последовательность стадии взаимодействия в случае помещения зерна полевого шпата в раствор схематически представляется следующим образом. Первая, очень быстрая, стадия — ионный обмен водорода на калий. Затем, также относительно быстрые, стадии выхода ионов в раствор и осаждения  $Al(OH)_3$  (гиббсита). Концентрация кремния в растворе увеличивается вплоть до достижения при температуре  $25^\circ C$  предельной величины около 2 мг/л, после чего начинается быстрая реакция между  $H_4SiO_4$  и  $Al(OH)_3$  с образованием каолинита. После формирования на поверхности зерен исходного полевого шпата сплошного слоя продукта реакции общая скорость процесса лимитируется диффузией растворенного вещества через этот слой. Изменение концентрации кремния, выщелачиваемого из полевого шпата в раствор, во времени описывается уравнением

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \gamma t^{-1/2} = kst^{-1/2}. \quad (IV.29)$$

Достижение величины концентрации кремния в растворе ( $C^* = 2$  мг/л) определяется появлением новой фазы — каолинита. Задача перемещения фронта образования гиббсита и замещения его каолинитом рассматривается в следующей математической постановке. В области  $0 < x < vt$  с движущейся границей  $x = vt$  находим распределение концентраций, описываемое уравне-

нием вида

$$D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - v \frac{\partial C}{\partial x} + \frac{\gamma}{\sqrt{t - \frac{x}{v}}} = n \frac{\partial C}{\partial t} \quad (IV.30)$$

с начальными

$$C(x, 0) = C_0 \quad (IV.31)$$

и граничными

$$C(0, t) = C_1, \quad C(x, t)|_{x \geq vt} = C_0 \quad (IV.32)$$

условиями на момент времени  $t = t_1$ , когда  $C(x, t_1) = C^*$  хотя бы в одной точке области  $0 < x < vt$ , и для  $t > t_1$  прослеживаем траекторию точки  $x_1(t)$ , для которой  $C(x_1(t), t) = C^*$ .

Программа численного решения задачи (IV.30) — (IV.32) составлена на языке ФОРТРАН для ЭВМ БЗСМ-6 [98]. Решение задачи показывает распределение концентраций кремния в растворе и содержания первичных и образующихся минералов в породе в любой момент времени на любом расстоянии от поверхности. Анализ моделей, рассчитанных для набора реальных значений скорости фильтрации, пористости, величины плотности минералов, кинетических коэффициентов, определенных экспериментально для различных рН, дает возможность оценить физико-химическую динамику изучаемого процесса и выбрать схему генезиса данного образования, наиболее соответствующую действительной [160].

Для учета неизотермичности режима в гидротермальных системах предварительно следует решить тепловую задачу для получения поля температур.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ ФОРМ ПЕРЕНОСА И ОТЛОЖЕНИЯ МЕТАЛЛОВ В УСЛОВИЯХ РАЗЛИЧНЫХ ФАЦИЙ МЕТАМОРФИЗМА (НА ПРИМЕРЕ УРАНА И ЖЕЛЕЗА)

Ранее на геологическом материале были показаны перенос и концентрация металлов в породах, вызванные динамотермальным метаморфизмом и ультраметаморфизмом. В настоящей главе описываются экспериментальные данные, характеризующие физико-химические условия мобилизации и переноса рудогенных элементов.

Метаморфизм пород вызвал дегидратацию осадков, которая осуществлялась на фоне растворения первичного вещества породы. Метаморфическая перекристаллизация привела к изменению не только минерального, но и элементарного состава исходной породы. Так, из глинистого сланца при метаморфизме образуется кристаллический сланец, затем биотитовый гнейс, а при ультраметаморфизме — мигматит или гранит. При этом происходит значительное изменение элементарного состава породы — выносятся железо, кальций, магний и масса рудных элементов, которые не вошли в кристаллические решетки новообразованных минералов, высвобождаются вода и  $\text{CO}_2$ . Этот процесс во многих случаях сопровождается привнесением щелочей.

Такие глубокие изменения исходных осадков и вулканитов, происходившие на больших пространствах, естественно, приводили к выделению больших масс воды и рудогенных компонентов.

Последние перемещались из зон высоких давлений в места пониженных давлений, нередко приобретая состав рудоудержающих растворов.

Метаморфические растворы формировались: из вод осадочных и вулканических пород, образовавшихся вследствие их дегидратации; вод, поступающих в зону метаморфизма из подкоровых областей (сквозьмагматических), и вадозных вод глубинной циркуляции.

Метаморфические воды приобретали рудные компоненты при выделении из пород в период своего формирования, а также обогащались ими во время фильтрации через породы.

При экспериментальном изучении мобилизации и переноса рудного вещества во время метаморфогенного рудообразования особое внимание обращалось на формы переноса металлов в виде простых и комплексных ионов, на роль  $\text{CO}_2$  как одного из важных компонентов метаморфических растворов и на влияние температуры, давления и кислотно-щелочных условий на миграцию элементов. Для исследований нами выбраны два элемента — уран и железо. Они обладают рядом особенностей, необходимых для выявления общих закономерностей мобилизации рудных элементов при метаморфизме.

### V.1. МОБИЛИЗАЦИЯ И ПЕРЕНОС ЖЕЛЕЗА

В последние годы в Отделении металлогении ИГФМ АН УССР проведены экспериментальные работы и расчетные определения физико-химических параметров, характеризующих процессы мобилизации и переноса железа в гидротермальных условиях [22, 101, 173, 174]. Из-за низкой миграционной способности железа в водных растворах было трудно моделировать мобилизацию и перенос

его в гидротермальных условиях, а отсутствие констант для большей части известных комплексных соединений железа не позволило с достаточной полнотой провести термодинамический анализ возможных форм переноса этого элемента гидротермальными растворами. Тем не менее полученные данные представляют собой ценный материал для интерпретации природных процес-

сов мобилизации и переноса железа в гидротермальных условиях.

Экспериментальные работы, выполненные в лаборатории эндогенного рудообразования, показали (табл. V.1):

1) растворение кумшингтонитового сланца и железистого роговика в чистой воде при температурах 200—400 °С и давлении до 50 МПа не сопровождается значительным переходом железа в раствор; отмечается интенсивный вынос натрия, калия и кремнезема;

2) добавление  $\text{CO}_2$  к воде вызывает значительный вынос в раствор железа (24 и 88 мг/л) при температурах 200 и резко сниженные выносы его при температурах 300 и 400 °С. Добавление  $\text{CO}_2$  к воде значительно увеличивает вынос кальция и магния при температуре 200 и отчасти 300 °С; при температуре 400 °С их вынос резко снижается. Как и для чистой воды, при всех температурах отмечается интенсивный вынос натрия, калия и кремнезема.

Из данных анализа состава включений в минералах железистых пород следует, что распространенной фазой в них является  $\text{CO}_2$ . Количество его различно, во многих случаях оно достигает 75—85 % объема полостей. Вероятно, наличие  $\text{CO}_2$  свидетельствует о значительной роли его в формировании рудных растворов и переносе железа;

3) в сильно щелочных средах (0,5 н. раствор  $\text{NaOH}$ ) при отсутствии комплексообразователей железа мобилизуется весьма незначительное количество (2,0—3,8 мг/л). В этих же условиях кальций и магний практически не выносятся; происходит очень интенсивный вынос кремнезема, особенно из железистых роговиков;

4) в 0,5 н. растворе  $\text{NaOH}$  с добавлением  $\text{CO}_2$  выноса железа не отмечается; кальций и магний также практически не выносятся. Наблюдается значительный вынос калия и кремнезема.

Приведенные данные свидетельствуют о том, что в низкотемпературных гидротермальных условиях (температура 200 °С, давление до 50 МПа) мобилизация железа из железистых пород вероятнее всего происходила при взаимодействии их с растворами  $\text{CO}_2$ , близкими к нейтральным. Щелочные растворы практически железа не выносят. Кремнезем обладает хорошей растворимостью при низко- и среднетемпературных гидротермальных условиях (температуры 200—400 °С, давление до 50 МПа) и выносятся из железистых пород чистой водой, растворами  $\text{CO}_2$  с различными кислотно-щелочными свойствами и особенно высокощелочными растворами в отсутствие  $\text{CO}_2$ .

Параллельно с экспериментальными исследованиями был проведен термодинамический анализ минеральных равновесий в окисных, силикатных и карбонатных железистых породах [101].

Задачей такого анализа было определение соотношений между основными железорудными минералами (гетитом, гематитом, магнетитом, сидеритом, миннесотитом, грюнгеритом) и их растворенными формами в условиях гидротермальных равновесий.

Расчетные определения выполнены для интервала температур от 25 до 300 °С и давлений, соответствующих давлениям насыщенного пара над водой. Такие условия позволяют использовать полученные результаты при интерпретации геологических процессов, протекающих в природных гидротермальных условиях — наложенного (регрессивного) гидротермального метаморфизма, низкотемпературного прогрессивного метаморфизма (начало фации зеленых сланцев), метасоматоза, а также связанного с этими процессами рудообразования.

Все расчетные определения и обработка полученных результатов проводились А. А. Дроздовской с использованием новой характеристики кислотно-щелочных свойств гидротермальных растворов — показателя кислотности  $pR$ . Необходимость замены общепринятого водородного показателя  $pH$  в анализе гидротермальных равновесий показателем кислотности обоснована неспособностью абсолютных значений  $pH$  при разных температурах водных растворов: численно одинаковые значения  $pH$  для разных температур характеризуют различный кислотно-щелочный режим. Такое несоответствие ограничивает возможности анализа гидротермальных равновесий и, в частности, не позволяет сравнивать физико-химические параметры рудообразования в ходе эволюции гидротермальных систем.

Например, при необходимости определить температурное изменение растворимости какого-нибудь минерала в нейтральной среде обычно используют величины  $pH$ , равные отрицательному логарифму половины значения константы диссоциации воды для каждой заданной температуры. Решить аналогичную задачу для любого другого кислотно-щелочного режима невозможно, поскольку еще нет критериев для оценки одинаковых кислотно-щелочных свойств водных растворов при различных температурах.

Предложенный в качестве такого критерия коэффициент кислотности  $R$

Таблица V.1. Вынос элементов из железистых пород в различных средах при температурах 200—400 °С и давлении 50 МПа

Раствор	Твердая фаза	Температура, °С	Содержание оксидов элементов в растворе, мг/л							pH раствора конечное
			Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	CaO	MoO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
Вода	Куммингтонитовый сланец	200	21	11	2	1	110	0,1	Следы	8,65
		300	23	14	Следы	Следы	125	0,4	»	8,48
		400	22	14	»	»	165	1,0	»	8,52
	Железистый роговик	200	15	5	2	1	100	1,0	»	8,67
		300	16	5	Следы	Следы	105	0,2	»	8,40
		400	18	6	»	»	110	0,2	»	8,40
Вода + CO <sub>2</sub>	Куммингтонитовый сланец	200	27	15	42	20	110	Следы	24,0	5,98
		300	26	18	38	10	150	1,0	Следы	6,95
		400	30	20	6	2	115	0,01	»	6,67
	Железистый роговик	200	10	5	46	23	75	0,01	88,0	6,36
		300	15	4	46	13	150	Следы	Следы	6,40
		400	20	4	2	1	130	1,0	»	6,90
0,5 н. раствор NaOH	Куммингтонитовый сланец	200	Не опр.	71	Следы	Следы	956	220,0	2,2	12,70
		300	» »	73	»	»	1280	125,0	3,8	12,80
		400	» »	33	»	»	92	42,0	3,0	—
	Железистый роговик	200	» »	15	»	»	5000	98,0	2,7	12,70
		300	» »	9	»	»	8100	27,0	3,3	12,80
		400	» »	17	»	»	7516	12,0	2,0	12,70
0,5 н. раствор NaOH + CO <sub>2</sub>	Куммингтонитовый сланец	200	Не опр.	Не опр.	Следы	Следы	184	61,0	Следы	8,55
		300	» »	80	»	»	192	7,0	»	8,35
		400	» »	22	»	»	170	1,3	»	8,65
	Железистый роговик	200	» »	Не опр.	4	2	130	45,0	»	8,52
		300	» »	10	4	2	138	4,0	0,3	8,36
		400	» »	8	2	1	154	0,7	0,7	8,11

характеризует соотношение в растворе активностей ионов водорода и гидроксидов, независимо от температуры: в нейтральных средах, как это и принято в физической химии, такое соотношение равно единице, а отрицательный логарифм коэффициента кислотности, или показатель кислотности  $pR$ , равен при любой температуре нулю; в кислых средах величины  $pR$  имеют отрицательный знак и по мере увеличения кислотности абсолютные значения  $pR$  уменьшаются; в щелочных средах величины  $pR$  имеют положительный знак и по мере увеличения щелочности их абсолютные значения также увеличиваются.

Взаимные пересчеты водородного показателя и показателя кислотности в процессе расчетных определений и интерпретации полученных результатов проводятся из уравнения температурной зависимости между этими величинами

$$pR_t = 2pH_t - pK_{w,t},$$

где  $K_{w,t}$  — константа диссоциации воды при данной температуре.

Из термодинамического анализа минеральных равновесий в условиях взаимодействия железистых пород различного состава с гидротермальными растворами вытекает следующее.

Взаимодействие водных минералов железа с гидротермальными растворами вызывает их дегидратацию с образованием устойчивых безводных форм: гидроксиды железа полностью теряют воду при температурах от 100 ( $p$  0,1 МПа) до 180 ( $p$  400 МПа), водные силикаты — от 250 до 280 °С.

В окисных железистых породах при взаимодействии их с гидротермальными растворами практически не изменяется минеральный состав: во всем интервале исследованных температур, давлений,  $Eh$  и  $pR$  ассоциация высших и полуполупроводников оксидов железа остается постоянной. Ни повышение температуры, ни изменение окислительно-восстановительного потенциала или кислотно-щелочного режима гидротермальных растворов не приводят к полному исчезновению этих оксидов.

Высокая устойчивость гематит-магнетитовой ассоциации в гидротермальных условиях с термодинамических позиций объясняется буферными свойствами этой простейшей минеральной системы, обладающей большой окисли-

тельно-восстановительной емкостью. Привнос окислителей или восстановителей будет способствовать окислению магнетита или восстановлению гематита с поглощением или выделением кислорода вплоть до установления в реакции равновесного значения  $pO_2$ .

В окисно-силикатных железистых породах в процессе взаимодействия их с гидротермальными водами состав минеральных ассоциаций изменяется: в низкотемпературных гидротермальных условиях устойчива ассоциация железистых силикатов с высшими оксидами железа — гематитом и гетитом; с повышением температуры в системе появляется магнетит, доля которого увеличивается за счет замещения магнетитом силикатов железа. Именно этим объясняется термодинамическая неравновесность гематита с силикатами двухвалентного железа в средне- и высокотемпературных гидротермальных условиях.

В окисно-карбонатных железистых породах в гидротермальных условиях устойчива ассоциация сидерит — высшие и полуполупроводников оксиды железа. Характерно, что сидерит в этой ассоциации может устойчиво существовать лишь в средах, по окислительно-восстановительному состоянию и кислотно-щелочным свойствам близких к нейтральным. Конкретные величины  $Eh$  и  $pR$ , ограничивающие область устойчивости сидерита, определяются сочетанием нескольких переменных — температуры, карбонатности вод и концентрации в них растворенного железа: в низко- и среднетемпературных гидротермальных условиях сидерит устойчив в средах, по кислотности близких к нейтральным при отрицательных значениях  $Eh$ ; в высокотемпературных гидротермальных условиях область устойчивости сидерита расширяется в сторону кислых сред даже при положительных значениях  $Eh$ .

При взаимодействии с гидротермальными водами железистых пород смешанного (окисно-силикатно-карбонатного) состава соотношения между оксидами и силикатами железа изменяются в соответствии с отмеченными закономерностями. Соотношения между сидеритом и силикатами железа регулируются главным образом карбонатностью гидротермальных вод: равновесия между этими минералами в низкотемпературных гидротермальных условиях

Таблица V.2. Растворимость железорудных минералов (количественные значения величин растворов с повышенной температурой)

Твердая фаза	Ион железа	В кислых средах ( $pR = -12$ )				В слабокислых
		T К 298 pH 1,00	T К 400 pH - 0,06	T К 500 pH - 0,34	T К 600 pH - 0,26	T К 298 pH 4,00
						Окислительные
FeOОН	Fe <sup>3+</sup>	-2,92	-2,38	-2,78	—	-11,92
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sup>3+</sup>	-2,70	-2,48	-3,12	-4,24	-11,70
						Восстановительные
FeOОН	Fe <sup>2+</sup>	—	—	—	—	+1,14
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sup>2+</sup>	—	—	—	—	+1,36
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Fe <sup>2+</sup>	—	—	—	—	+6,04
Миннесотаит	Fe <sup>2+</sup>	—	—	—	—	+1,89
Грюнерит	Fe <sup>2+</sup>	—	—	—	—	+2,61

осуществляются при давлениях CO<sub>2</sub>, равных единицам мегапаскалей, в среднетемпературных — десяткам и в высокотемпературных — сотням мегапаскалей. При высоких давлениях CO<sub>2</sub> по сравнению с равновесными сидерит замещает силикаты железа, при более низких — силикаты железа замещают сидерит.

Устойчивость рассмотренных железорудных минералов в гидротермальных условиях в значительной степени зависит от температуры, окислительно-восстановительного потенциала и кислотно-щелочных свойств водных растворов.

В окислительных средах с постоянным кислотно-щелочным режимом при температурах, соответствующих низко- и среднетемпературным гидротермальным условиям, растворимость высших оксидов железа колеблется в небольших пределах (около полупорядка), и только в высокотемпературных гидротермальных условиях на каждые 100° повышения температуры она падает на 1,3 порядка.

В восстановительных условиях с постоянным кислотно-щелочным режимом растворимость всех рассмотренных минералов железа закономерно уменьшается: на каждые 100° повышения температуры падение растворимости высших оксидов железа, магнетита, силикатов железа и сидерита составляет 2,7; 2,0; 1,3 и 0,3—0,5 порядка.

Изменение кислотно-щелочных свойств гидротермальных растворов также в значительной степени изменяет устойчивость железорудных минералов.

Так, при  $Eh = \text{const}$  уменьшение показателя кислотности на две единицы (в стандартных условиях это соответствует изменению pH на одну единицу), вызывает уменьшение растворимости высших оксидов железа на 3 порядка, магнетита на 2,6, силикатов железа на 2 и сидерита на 1 порядок.

Количественные данные о растворимости железорудных минералов в кислых, слабокислых и нейтральных водных растворах с температурами 298, 400, 500 и 600 К приведены в табл. V.2.

Из анализа зависимости количественного изменения растворимости от температуры и кислотно-щелочных свойств гидротермальных растворов все рассмотренные железорудные минералы можно расположить в ряд, характеризующий уменьшение их устойчивости при повышении температуры и щелочности гидротермальных сред; сидерит — силикаты двухвалентного железа — полуторные оксиды (магнетит) — высшие оксиды и гидроксиды (гетит и гематит). Таким образом, в гидротермальных условиях наиболее устойчив сидерит, наименее — гематит и гетит.

Из полученных расчетных данных можно оценить температурные интервалы устойчивости различных минеральных ассоциаций в гидротермальных условиях для разных по составу железистых пород: для окисных — до температур 100—180 °C устойчива гетит-магнетитовая ассоциация, при более высоких температурах — гематит-магнетитовая; в окисно-силикатных — до 100—180 °C устойчива гетит-

активности растворенного железа (Iг а, моль/л) в равновесии с твердой фазой) в водных

средах (pR = -6)			В нейтральных средах (pR = 0)			
T К 400 pH 2,94	T К 500 pH 2,66	T К 600 pH 2,74	T К 298 pH 7,00	T К 400 pH 5,94	T К 500 pH 5,66	T К 600 pH 5,74
условия						
-11,38	-11,78	—	-20,92	-20,38	-20,78	—
-11,48	-12,12	-13,24	-20,70	-20,48	-21,12	-22,24
условия						
-0,16	-1,71	—	-7,86	-9,16	-10,71	—
-0,25	-2,06	-3,94	-7,64	-9,25	-11,06	-12,94
+3,27	+0,89	-1,31	+0,70	-2,06	-4,44	-6,64
+0,54	-0,71	—	-4,11	-5,46	-6,71	—
+0,88	-0,62	-2,00	-3,39	-5,12	-6,62	-8,00

миннесотаитовая, от 100—180 до 250—280° — гематит-магнетит-миннесотаитовая и при более высоких температурах — гематит-магнетит-грюнеритовая; для окисно-карбонатных — до 100—180° устойчива гематит-магнетит-сидеритовая, при более высоких температурах — гематит-магнетит-сидеритовая; для окисно-карбонатно-силикатных (в условиях силикатно-карбонатного равновесия) — до 100—180° устойчива гетит-миннесотаит-сидеритовая ассоциация, от 100—180 до 250—280° C — гематит-магнетит-миннесотаит-сидеритовая и при более высоких температурах — гематит-магнетит-грюнерит-сидеритовая.

В гидротермальных водах при отсутствии комплексообразователей наиболее вероятной формой переноса железа является ион  $Fe^{2+}$ , равновесные концентрации которого в восстановительных средах, лишенных свободного кислорода, могут быть очень высокими

[173]. Вероятность переноса железа гидротермальными водами в форме иона  $Fe^{3+}$  чрезвычайно мала, поскольку область его устойчивости ограничивается сильно кислыми средами (pR менее -12) при высоких положительных значениях Eh (более +0,8 В).

Приведенные экспериментальные и расчетные данные подтверждают геологические наблюдения о широкой мобилизации железа в период раннего метаморфизма и частично в условиях зеленосланцевой фации метаморфизма. При более высокотемпературных фациях метаморфизма миграция Fe была затруднена, так как сидерит замещался силикатами, а гематит и магнетит приобретали высокую устойчивость.

Таким образом, метаморфические растворы могли обогащаться железом в начальные периоды метаморфизма и удерживать его до температур, отвечающих зеленосланцевой фации.

## В.2. МОБИЛИЗАЦИЯ И ПЕРЕНОС УРАНА

При моделировании природных процессов мы имеем дело с очень сложными многокомпонентными системами, и исследования их в большинстве случаев носят качественный характер. К таковым относятся экспериментальные работы И. В. Александрова [4], изучавшего процессы ощелачивания пород железорудной формации при воздействии на них натриевыми хлоридными растворами, И. П. Иванова [123—126] по экспериментальному воспроизведению зональности при гидро-

термальном метаморфизме амфиболовых сланцев, во время реакции их со сложными хлоридно-карбонатными растворами.

И. П. Иванов вместе с Ф. В. Сыромятниковым впервые показали [196], что замещение куммингтонит-магнетитовых сланцев натриевыми метасоматитами в лабораторных условиях может быть достигнуто при определенных температурах и давлениях воздействием на исходные породы содовых растворов с примесью поваренной соли раз-

личной концентрации. Главным фактором, определяющим интенсивность протекания процесса, является концентрация раствора. При этом, как и в природных условиях, наблюдается последовательность замещения куммингтонита вначале рибекитом, а затем эгирином.

В минеральных парагенезисах куммингтонитовых сланцев сначала происходит образование натриевого куммингтонита, затем псевдоморфное замещение его рибекитом и переотложение последнего в волокнистой форме.

Экспериментальным путем установлено, что для образования щелочных амфиболов парциальная упругость водорода не должна превышать 0,05—0,15 общего давления в системе. При давлениях от 10 до 40 МПа формируются поля эгирина и гематита, при условии, что парциальная упругость  $H_2$  менее 2 МПа. При давлениях выше 40 МПа эти поля сменяются полями родузита и куммингтонита, которые прослеживаются до давления 260 МПа. При давлении свыше 300 МПа появляется поле оливина.

Проведенные экспериментальные работы показали, что процессы щелочного метасоматоза протекают в узком интервале физико-химических условий. Они могут быть индикаторами не только температур, но и окислительно-восстановительных условий.

При концентрации раствора 1—3 н.  $Na_2CO_3$  наиболее благоприятным для процессов щелочного метасоматоза является интервал температур 300—500 °С. В хлоридных растворах той же концентрации этот интервал повышается до 500—600 °С.

Путем экспериментальных исследований И. П. Иванов показал, что процесс альбитизации слюдисто-кварцевых сланцев возможен только при значительном избытке кремнезема. Наиболее оптимальные температуры для этого процесса он определил в 400—500 °С. Колебание давления от 100 до 300 МПа существенно не влияло на процесс альбитизации.

Введенный в систему, содержащую содовый раствор, настуран [196] растворился и отложился по куммингтониту одновременно с рибекитом. При дальнейшем развитии процесса, приводящего к замещению рибекита эгирином, растворяется уранинит.

Безуспешными оказались попытки

И. В. Александрова [1] вызвать осаждение урана с альбитом при экспериментальном изучении взаимодействия урансодержащего содового раствора с кварц-сланцевыми сланцами. На основании этих работ авторами были сделаны выводы, что одним из неперемненных условий осаждения урана в ходе щелочного метасоматоза является присутствие восстановителей урана.

Под руководством А. И. Тугаринова [196] проводились экспериментальные работы по одновременному осуществлению карбонатного и натриевого метасоматоза. В результате установлены поля устойчивости различных карбонатов в зависимости от температуры и рН растворов. Было также выяснено, что высокое парциальное давление  $CO_2$  не способствует процессам щелочного метасоматоза. Введение в систему дополнительного количества  $CO_2$  способствовало замещению щелочного амфибола обычным.

В процессе этих же работ было доказано, что понижение окислительного потенциала флюида, достигаемое введением различных количеств водорода, заметно снижает область щелочного метасоматоза. Так, эгирин при температурах 400—500 °С образовывался лишь в том случае, если первоначальное давление водорода перед опытом не превышало 1,5 МПа. Образование карбоната возможно лишь при исходном давлении водорода, не превышающем нескольких атмосфер.

Учитывая данные экспериментальных работ, можно утверждать, что переходу щелочного метасоматоза в карбонатный благоприятствует резкое увеличение во флюиде содержания  $CO_2$  и понижение его температуры.

Работами Г. Б. Наумова [182, 183, 185, 186], Р. П. Рафальского [213, 214], В. И. Рехарского [216] было показано, что уран в растворах может переноситься в форме комплексных карбонат-, сульфат- и фторидных ионов. В наиболее детальных исследованиях Г. Б. Наумова на основании экспериментальных данных и термодинамических расчетов показано, что комплексные карбонат-урановые ионы являются самыми реальными формами переноса урана в гидротермальных растворах.

Комплексные ионы четырехвалентного урана выступают в роли сильных восстановителей и в природных усло-

виях; при взаимодействии флюида с вмещающими породами уран в них непременно должен перейти в шестивалентный.

В качестве основных факторов, приводящих к разрушению уранил-карбонатных комплексов и осаждению урана, Г. Б. Наумовым [187] рассматриваются: связывание адденда ( $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  и др.) в минеральных новообразованиях при реакциях с вмещающей породой, удаление адденда в газовую фазу, изменение кислотности раствора, изменение температуры, понижение окислительного потенциала.

Химические свойства урана в значительной степени определяются близостью энергетических уровней  $5f$ - и  $6d$ -электронов, взаимное расположение которых несколько меняется под влиянием различных факторов и, в частности, зависит от элементов, вступающих с ним в соединение. Валентное состояние урана теоретически может изменяться от  $\text{U}^{2+}$  до  $\text{U}^{6+}$ , но для природных объектов (минералов) наиболее типичны  $\text{U}^{4+}$  и  $\text{U}^{6+}$ , причем преобладают минералы с  $\text{U}^{6+}$ .

Изучение структуры урановых соединений показало [139], что почти все соединения содержат в своем составе не ион  $\text{U}^{6+}$ , а группу уранила  $\text{UO}_2^{2+}$ . Эта группа характеризуется тем, что расстояния между ураном и двумя кислородами  $(1,7-2,0) \cdot 10^{-18}$  м меньше, чем расстояние между ураном и другими элементами, входящими в состав какого-либо соединения. Кроме того, группа уранила, имеющая линейную структуру, отличается исключительной химической устойчивостью, и, как правило, при реакциях в обычных условиях входит целиком в состав соединений. Такая повышенная прочность связана с тем, что в атомах урана имеется большое число  $6f$ - и  $5d$ -орбит, часть которых остается свободной и после образования ковалентных связей между ураном и кислородом:  $\text{O} - \text{U} - \text{O}$ .

Наличие незанятых орбит урана, а также возможность дополнительного взаимодействия двух неподеленных электронов самого кислорода приводят к возникновению дополнительных кратных связей сверх двух.

Такая точка зрения позволяет объяснить повышенную прочность группы уранила и укороченность расстояний между ураном и кислородом. Реакции

восстановления  $\text{U}^{6+}$  до  $\text{U}^{4+}$  связаны с нарушением целостности группы  $\text{UO}_2^{2+}$  и поэтому в растворах протекают крайне трудно. Однако тенденция урана к образованию группы уранила очень велика, и, например, в растворах, содержащих карбонатные соединения  $\text{U}^{4+}$ , последний окисляется до  $\text{U}^{6+}$  настолько интенсивно, что за счет оксидов образуются чистые металлы [186].

Естественно, что в природе при наличии в породах значительных масс окислителей форма  $\text{U}^{4+}$  будет неустойчива, и основная миграция урана будет происходить в виде  $\text{U}^{6+}$ . К тому же в карбонатных растворах  $\text{U}^{4+}$  легко гидролизуются при нагревании, разбавлении, подщелачивании и подкислении [139]. В последнем случае происходит одновременное разрушение ионов  $\text{CO}_3^{2-}$  с выделением  $\text{CO}_2$ .

Согласно результатам изучения структуры комплексных соединений  $\text{U}^{6+}$  и  $\text{U}^{4+}$ , считается [139], что типичное координационное число уранила равно шести, а  $\text{U}^{4+}$  — восьми. При этом координационное число шесть следует считать максимальным, но не единственно возможным, так как оно в известных пределах может изменяться в зависимости от многих причин. В первую очередь на него влияют размеры лигандов, плотность их заряда. Исходя из химии урана и его комплексных соединений, можно предположить, что карбонатные комплексные соединения уранила будут наиболее реальными формами существования урана в термальных растворах.

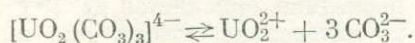
Взаимодействие карбонатов щелочных металлов с солями уранила — это сложный процесс, который сопровождается изменением цвета растворов, выделением газов, иногда выпадением объемных осадков.

Комплексные карбонатные соединения уранила имеют высокую прочность и в ряду вытеснительной способности лигандов  $\text{CO}_3^{2-}$  занимают одно из первых мест. Константа нестойкости трикарбонат-уранила иона, определенная методом растворимости при  $25^\circ\text{C}$  [136],

$$K = \frac{[\text{UO}_2][\text{CO}_3^{2-}]^3}{[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}} = (1,7 \pm 0,6) \cdot 10^{-23}$$

Любое из неорганических соединений уранила при определенных условиях может быть переведено в трикарбонатный комплекс действием раствора карбоната щелочных металлов.

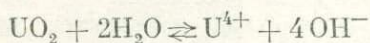
Диссоциация комплексного иона в зависимости от рН среды, парциального давления  $\text{CO}_2$  и катиона во внешней сфере значительно увеличивается лишь при температурах выше  $200^\circ\text{C}$ . При этих температурах реакция будет значительно смещаться вправо:



Как показали исследования [139], комплексные соединения уранила трикарбонатного типа могут существовать в растворе очень долго без изменений только при наличии некоторого избытка карбонат- или бикарбонат-ионов. По данным потенциометрических, кондуктометрических и калориметрических замеров, при таких условиях устойчив и дикарбонатный тип комплекса  $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2]^{2-}$ .

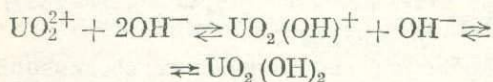
Характер минеральных ассоциаций на месторождениях и данные по химизму комплексных соединений урана указывают на то, что наряду с натрием и калием уранил-карбонатные комплексы могут стабилизироваться кальцием, магнием, барием, литием, рубидием, цезием, образуя самостоятельные минералы (бейллит, сварцит и др.). Теоретически не исключена геохимическая миграция урана в форме уранил-карбонатных комплексов аммония. По сравнению с флюидами, содержащими в своем составе значительные количества  $\text{CO}_2$ , растворимость  $\text{U}^{4+}$  и  $\text{U}^{6+}$  в воде резко снижается.

Для реакции растворимости диоксида урана в воде



константа равновесия  $K$  равна  $10^{-52}$ . Отсюда вытекает, что заметные концентрации свободного иона в водном растворе могут быть только в очень кислой среде при достаточно низкой концентрации ионов  $\text{OH}^-$ . Уже в слабых кислых, а тем более в нейтральных растворах количество ионов  $\text{U}^{4+}$  в единице раствора ничтожно мало ( $10^{-12}$  при  $\text{pH} = 4$  и  $10^{-24}$  при  $\text{pH} = 7$ ).

Гидролиз шестивалентного урана в общем виде происходит по схеме



при  $K = 1,3 \cdot 10^{-12}$  [48]. Константа гидролиза показывает, что, хотя даже в нейтральных растворах концен-

трация шестивалентного урана (гидроксила уранила  $\text{UO}_2\text{OH}^+$ ) может достигать больших величин, она остается гораздо ниже величины растворимости урана в карбонатных растворах щелочных металлов.

Принципиально не меняет положения повышение температуры и кислотности растворов. В нейтральной среде повышение температуры до  $150^\circ\text{C}$  увеличивает концентрацию урана в растворе до  $1 \cdot 10^{-4,2}$  г/л [48]. К тому же при переносе урана флюид постоянно взаимодействует с вмещающей породой, характер этого взаимодействия также оказывает значительное влияние на перенос урана.

Для экспериментального изучения условий миграции урана при повышенных температурах и давлениях были выполнены серии опытов в кислой, нейтральной и щелочной средах в растворах разного состава и концентрации. Опыты проводились на установке одного типа. При этом использовались проточные экзоклавы, сконструированные и изготовленные на основе принципиальных схем, описанных в литературе. Реактор, в котором при заданных температурах и давлениях происходит реакция, изготовлялся из нержавеющей стали типа 1Х18Н9Т. Объем его в зависимости от типа установки изменялся в пределах  $60-180$  см<sup>3</sup>.

Для приготовления растворов использовались химически чистые соли, во время опыта раствор вводился в реактор жидкостным насосом типа НЖР-1. Давление в реакторе поддерживалось с помощью этого же насоса, работа которого регулировалась электроронтактным манометром. Температура поддерживалась постоянной в пределах  $\pm 2^\circ\text{C}$  с помощью электронного автоматического потенциометра.

Опыты мы проводили по такой методике. Свежеприготовленный триоксид урана вводили в капсулу из нержавеющей стали 1Х18Н9Т в реактор экзоклава; реактор нагревался до заданной температуры и в него закачивали раствор.

В ряде опытов источником урана служили настуран и концентрат ураноносного песчаника, имеющего следующий средний минеральный состав (в процентах): пирит 30; магнетит 10; кварц 25; гидрослюда 10; органическое вещество 4; апатит, га-

ленин, лейкоксен, кальцит, барит, сидерит 1—2; ураноносные минералы находились в виде корочек на пирите и органическом веществе, а также в сорбированном состоянии и в виде примесей в гидроксидах железа, лейкоксена, апатите. Химический состав концентрата (в %):  $U_3O_8$  5,18;  $ThO_2$  2,68;  $SO_2$  32,08;  $FeO$  17,75;  $Fe_2O_3$  10,79;  $P_2O_5$  1,12;  $MnO$  0,10;  $TiO_2$  0,25;  $PbO$  1,38;  $Al_2O_3$  3,60;  $CaO$  2,38;  $MgO$  0,04;  $K_2O + Na_2O$  0,68;  $BaO$  0,73;  $S_{общ}$  16,00;  $S_{орг}$  0,02;  $CO_2$  1,32; п.п.п. 3,68;  $H_2O$  0,76;  $\Sigma 100,72$ ;  $S_{сульф}$  1,49.

Опыты проводились в открытой и закрытой системах. При работе в открытой системе вентилем устанавливалась постоянная скорость потока, которая обычно составляла 3—5 см<sup>3</sup>/ч. Раствор, попадая в реактор, проходил над капсулой с  $UO_3$ , обогащался ураном и передвигался к следующей лодочке с породой или минералом. Пройдя через капилляр и охлажденную трубку, раствор сбрасывался в колбу. При работе в закрытой системе обычно использовалась смесь триоксида урана с породами и минералами. Продолжительность одного опыта в зависимости от условий менялась от 8 ч до нескольких суток. Температура регулировалась с помощью автоматического потенциометра ЭПД-12 с точностью  $\pm 2^\circ C$ . В зависимости от цели поставленных опытов раствор на выходе анализировался на уран, натрий, калий, кремний, алюминий, магний, кальций и железо.

Содержание урана определяли с помощью люминесцентного анализа на приборе ЛЮФ-57 и колориметрическим методом, основанным на способности ионов  $U^{4+}$  образовывать окрашенные соединения с арсеназо-III. Колориметрирование проводили на приборе СФ-16 при длине волны  $\lambda = 665$  нм. Этот метод более надежен (чувствительность  $10 \cdot 10^{-1}$  мг/л) по сравнению с люминесцентным, и все главные определения были выполнены на его основе. Колориметрический метод применяли и при определении кремнезема, алюминия, железа.

При определении кремнезема в растворе в качестве окрашивающего компонента использовали кремнемолибденовую кислоту. Колориметрирование проводили также на приборе СФ-16 при  $\lambda = 413$  нм (чувствительность метода  $2 \cdot 10^{-1}$  мг/л  $SiO_2$ ). Окрашивающим компонентом для определения алю-

миния служил ярко-красный лак, образующийся при взаимодействии солей алюминия с алюмоином (аммонийная соль ауристрикарбеновой кислоты). Колориметрирование проводили на приборе СФ-16 при  $\lambda = 530$  нм.

Оксид железа находили путем пересчета из закисной формы, определяемой колориметрическим способом по реакции с органическим реагентом  $\alpha$ -дипиридином, образующим в интервале  $pH = 3,5 + 8,5$  с солями двухвалентного железа растворяющееся в воде комплексное соединение, окрашенное в красный цвет. Колориметрирование проводили на приборе СФ-16 при длине волны  $\lambda = 622$  нм.

Оксиды кальция и магния определяли трилонометрическим методом. Сначала в растворе измеряли суммарное содержание ионов  $Ca^{2+}$  и  $Mg^{2+}$  титрованием с индикатором ЕТ = 00 при  $pH = 10$  до окрашивания раствора в фиолетовый или голубой цвет, а затем в другой аликвотной части определяли содержание ионов  $Ca^{2+}$  титрованием триномом с индикатором мурексидом при  $pH = 10$  до перехода окраски из розовой в сиреневую. После этого из суммарного объема трилона вычитали объем кальция, пошедшего на титрование, и рассчитывали содержание в растворе  $CaO$  и  $MgO$ . Чувствительность метода 3 мг/л  $CaO$  и  $MgO$ .

Содержание в растворе натрия и калия определяли на пламенном фотометре ФпФ-56, чувствительность метода  $2 \cdot 10^{-1}$  мг/л  $K_2O$  и  $Na_2O$ .

В ряде опытов при определении растворимости минералов по потере веса использовались экзоклав системы Сыромятникова с объемом рабочей камеры 1 см<sup>3</sup> и микроавтоклавы, а в первых опытах с протоком — реактор с объемом рабочей камеры до 15 см<sup>3</sup>. Изучением температур, давлений, состава и концентрации растворов по газовожидким включениям и выполненным ранее комплексом экспериментальных работ определены параметры проведения эксперимента.

С учетом данных по температурам калиевого и натриевого метасоматоза, а также процесса рудообразований был выбран основной температурный интервал 200—400  $^\circ C$ .

По высчитанному давлению (30—80 МПа) при температурах натриевого метасоматоза и оруденения в качестве среднего давления была взята вели-

чила 50, но в зависимости от цели эксперимента она изменялась от 5 до 100 МПа.

С учетом переменной концентрации растворов во включениях в опытах использовались как дистиллированная

вода, так и карбонатные растворы с переменной концентрацией щелочных металлов (от 0,01 до 1 н.).

Полученные при экспериментальных исследованиях результаты изложены ниже.

## Перенос урана в форме простых ионов

### НЕЙТРАЛЬНАЯ СРЕДА

Опыты по изучению растворения настурана в дистиллированной воде в условиях высоких температур и давлений проводились на экзоклаве с малым реактором, в проточном экзоклаве и в автоклаве с вкладышами. В качестве образцов использовался настуран саксонских месторождений.

На экзоклаве с малым реактором опыты ставились с целью установить величину растворимости настурана по уменьшению навески. Всего было проведено 15 опытов при температурах 330—375 °С и давлении 50 МПа. Вес исходной навески колебался в пределах 40—50 мг, время опытов — от получаса до 6 ч. Было выяснено, что при таких температурах и давлении растворение в основном происходит в течение первого часа. Увеличение продолжительности опыта до 6 ч практически не влияло на эту величину.

Из-за применения реактора малого объема (1 см<sup>3</sup>) для получения более высоких температур при высоком давлении обычно невозможно проводить химический анализ столь малых количеств насыщенного раствора. Кроме того, возникают трудности по сохранению и извлечению раствора из реактора.

Методика определения растворимости минерала на аппаратуре с малым объемом реактора заключается в учете изменения веса минерала до и после опыта. Количество растворителя (воды) вычислялось на основании табличных данных по удельным объемам для чистой воды и рабочего объема реактора, замеряемого с достаточной точностью взвешиванием заполняющей его ртути. Полученные экспериментальные данные позволяют определить растворимость минерала по формуле

$$\delta = 0,1 \frac{\Delta\omega \bar{V}_{\text{H}_2\text{O}}}{V}, \text{ г минерала/100 г H}_2\text{O},$$

где  $\delta$  — растворимость минерала;  $\Delta\omega$  — потеря веса минерала, мг;  $V$  — объем, занимаемый раствором, см<sup>3</sup>;  $\bar{V}_{\text{H}_2\text{O}}$  —

плотность воды (методика Ф. В. Сыромятникова), г/см<sup>3</sup>.

Минерал после сушки в вакууме до постоянного веса при температурах 80—150 °С взвешивали на микровесах с точностью до шестого знака. Для уточнения объема раствора из измеренного рабочего объема каждый раз вычитали объем тигля и объем навески минерала. Последнюю определяли делением веса на среднюю плотность. Полученные данные о растворимости настурана превышают известные в литературе в два раза. Потеря веса минерала вызвана, по-видимому, не его растворимостью, а растворимостью микровключений в нем, от которых нельзя избавиться путем отбора материала для опытов под бинокуляром.

По данным люминесцентного анализа, содержание урана в растворе из тигля составляло 0,1—0,2 мг/л. Промывание реактора в децинормальном растворе горячей HCl показало, что во время опытов уран осаждается на стенках реактора, скорее всего, за счет восстановления его при реакции раствора с железом. При использовании для промывания 2 см<sup>3</sup> децинормального раствора HCl содержание урана после промывки в нем составило 0,5—0,8 мг/л, т. е. большая часть урана, перешедшего в раствор, осела на стенках реактора.

В проточном экзоклаве был проведен один суточный опыт при температуре 355 °С и давлении 30 МПа.

Содержание урана в растворе на выходе колебалось в пределах 0,1—0,2 мг/л или  $(1-2) \cdot 10^{-4}$  г/л, что в три раза ниже данных, полученных С. А. Брусиловским при нормальных температурах. После опыта исходный уранинит оказался покрытым «рубашкой» гидроксидов железа, так как он выступал окислителем по отношению к находящемуся в растворе железу.

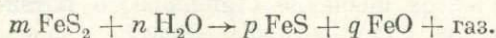
Наиболее сходны с известными из литературы данные о растворимости U<sup>6+</sup> при повышенных температурах [48], которые были получены при исследо-

вании растворимости триоксида урана в микроавтоклавах (сосуды объемом 5 см<sup>3</sup>). При температуре 100 °С растворимость его была порядка 2,5 мг/л (2,5 · 10<sup>-3</sup> г/л).

#### КИСЛОЯ СРЕДА

В кислой среде было проведено девять опытов с децинормальным и нормальным растворами HCl в условиях перепада температур. Источником урана служил концентрат ураноносного песчаника. Изменения материала после опытов выразились в следующем. Угловатые обломки кварца остались неизменными, однако покрылись бурым и желтым налетом гидроксидов железа. Этот налет был более интенсивным в области высоких температур и менее интенсивным в области низких. В ураноносном песчанике исчезли гидроксиды железа. Магнетит и роговая обманка в интервале температур 350—280 °С приобрели буроватый и красноватый оттенки за счет развития по ним гидроксидов железа. Наиболее изменен был пирит, находящийся в области температур 350—285 °С. Монокристаллическая масса превратилась в порошок черно-бурого цвета и в ассоциации с ним наблюдалась обильная россыпь кристаллов табличатой формы. Таблички плоские, шестигранные, с хорошим развитием граней (0001) и (1010) (грани пинакоида и призмы). Цвет табличек бронзово-желтый с бурой побежалостью. Материал сильно магнитный. По всем признакам он может быть диагностирован как пирротин. Размер табличек до 1 мм.

О растворимости пирита в воде при высоких температурах и давлениях публикаций мало [327]. По данным Ф. В. Сыромятникова, пирит растворяется в воде инконгруэнтно. Взаимодействие его с водой можно выразить реакцией



Подобное разложение пирита происходит и в кислой среде, однако область устойчивости его резко уменьшается. В водной среде пирит устойчив при температурах до 400, в кислой он разлагается уже при температурах порядка 250 °С. Помимо пирротина,

Исходя из полученных результатов, можно сделать вывод, что повышение температуры растворов не приведет к резкому увеличению концентрации в них урана.

образовавшегося при разложении пирита в кислой среде, в ходе опытов был получен еще ряд минералов. В опытах с нормальным раствором HCl в области температуры 500 °С и в условиях слабого протока (понижение давления с 50 до 37,5 МПа за 5 ч) выросли кристаллы фаялита диаметром до 0,35 мм.

Судя по другому опыту, в котором существовали такие же условия протока, но температуры были ниже, нижняя граница образования фаялита для этих условий зафиксирована при температуре 360 °С. При более низких температурах уже образовывались гидрослюда. Промер колонки датчиком после опытов показал перераспределение урана по всей длине колонки. Активность, превышающая исходный фон в два раза, наблюдалась в 70-часовом опыте с нормальным раствором HCl в области температур 179—280 °С. В этом интервале температур пирит и кварц исходной породы были наиболее интенсивно покрыты корочками гидроксидов железа.

По данным люминесцентного анализа, содержание урана на поверхности этих образцов составляло для кварца 2,8 · 10<sup>-2</sup>, для пирита 2,7 · 10<sup>-3</sup> %. Во всех остальных опытах β-активность на поверхности концентрата лишь в незначительной степени отличалась от исходного фона. При этом более высокая активность отмечалась преимущественно на поверхности минералов-восстановителей (пирита, магнетита, роговой обманки). Суммарная активность уранового концентрата после опыта оставалась во всех случаях неизменной.

На основании данных, полученных в результате экспериментов, можно сделать вывод о том, что при наличии в парагенезисе с ураном элементов-восстановителей уран имеет малую подвижность при высоких температурах и давлениях даже в условиях сильно кислой среды.

В щелочной среде был проведен один суточный опыт с ураносным песчанником. В качестве исходного брали децинормальный раствор NaOH с  $\text{pH} = 8,65$ . Опыт проводился в условиях перепада температур от 360 до 190 °C при давлении 50 МПа. Видоизменение материала в капсуле после опыта выразилось в следующем. В высокотемпературной области (360—250 °C) обломки кварца были изменены и превращены в плотно сцементированные корочки белого цвета, которые, соединяясь между собой, образовали ячеистую структуру. Корочки непрозрачные, с дендритовыми налетами по краям. В ураносном песчаннике по сравнению с исходной разностью отсутствовали гидроксиды железа. Сульфиды и оксиды урана не изменены. Сам песчанник сцементирован тем же мелко-

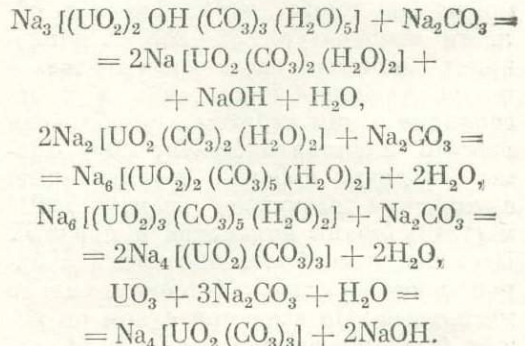
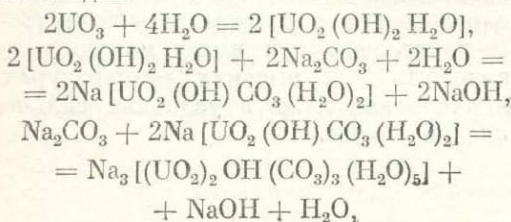
зернистым материалом, что и корочки кварца. При температуре 257 °C внешне неизменным остался магнетит, сцементированный тем же белым налетом. При переходе к температуре, близкой к 220 °C, корочки кварца заменяются полупрозрачными угловатыми обломками в мелкозернистой белой цементной массе. При температуре 220 °C магнетит также остался неизменным и слабо сцементированным. Обломки кварца прозрачны, без видимых изменений, слабо сцементированы мелкозернистой белой массой.

Раствор после опыта имел несколько повышенное значение  $\text{pH} = 9,25$ . Содержание урана в нем, по данным люминесцентного анализа, составляло 0,5 мг/л. Радиоактивность, измеренная  $\beta$ -датчиком после опыта, по всей колонке не отличалась от исходной.

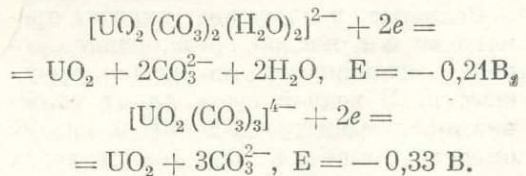
### Экспериментальное изучение мобилизации, переноса и осаждения урана в гидротермальных карбонатных растворах

На основании минеральных ассоциаций на гидротермальных и метасоматических месторождениях урана основным компонентом растворов можно считать  $\text{CO}_2$  и рассматривать уранил-карбонатные ионы как наиболее реальные формы переноса урана. Экспериментально доказанная устойчивость этих соединений при высоких температурах и давлениях подтверждает такое мнение.

Трикарбонатуранил  $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$  является координационно насыщенным по отношению к карбонату и преобладает в растворе при большом избытке ионов  $\text{CO}_3^{2-}$ . Уменьшение концентрации ионов  $\text{CO}_3^{2-}$  обуславливает постепенный переход к комплексному иону диакводикарбонатуранилу  $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2^{2-}$  и далее к разрушению комплексных ионов. Как формирование, так и разрушение комплексного иона, по данным И. И. Черняева, является сложным процессом и протекает в нескольких стадий



Очень важное свойство комплексных ионов — изменение окислительно-восстановительного равновесия  $\text{U}^{4+} - \text{U}^{6+}$  в зависимости от изменения концентрации ионов  $\text{CO}_3^{2-}$ . Если стандартный потенциал системы  $\text{UO}_2^{2+} + 2e = \text{UO}_2$  равен 0,22, то для карбонатных комплексов значение стандартного потенциала будет намного ниже:



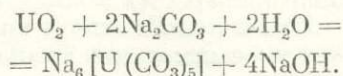
Отсюда видно, что восстановить шестивалентный уран, находящийся в карбонатном комплексе, до четырехвалент-

ного значительно труднее, чем простые ионы уранила.

Для восстановления урана из карбонатного комплекса требуются гораздо более низкие окислительно-восстановительные потенциалы. Чем больше концентрации ионов  $\text{CO}_3^{2-}$  при одном значении pH, тем труднее восстановить уран, находящийся в карбонатном растворе.

Четырехвалентный уран в карбонатных растворах также образует комплексные ионы. Совпадение спектральных характеристик раствора и взвеси твердой соли в минеральном масле дало возможность предположить наличие в растворе комплексного иона  $[\text{U}(\text{CO}_3)_5]^{6-}$ .

Равновесие между  $\text{UO}_2$  и карбонатными комплексами четырехвалентного урана можно представить в общем виде уравнением



Проведенные Г. Б. Наумовым несколько опытов для изучения растворимости  $\text{U}(\text{OH})_4$  в 0,4 н. растворе  $\text{NaHCO}_3$  (при температуре 150 и 200 °С и давлении 50 МПа) показали незначительную

устойчивость карбонатных комплексов  $\text{U}^{4+}$  при повышенных температурах. Уран в растворе не был обнаружен.

Интересны экспериментальные работы Ф. В. Сыромятникова и И. П. Иванова по растворимости урановых минералов. Они изучали растворимость урановых минералов в сложных растворах (смесь  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и  $\text{NaCl}$ ) в связи с процессами щелочного метасоматоза. При этом было установлено, что уранинит растворяется при температурах 500, 600, 700 и 800 °С. Поскольку растворимость уранинита определялась по потере веса исходной навески, то в условиях опыта, когда происходило разрушение решетки уранинита с выделением радиогенного свинца, полученная величина могла оказаться завышенной.

Для исследования растворимости уранинит брали в парагенезисе с магнетитом и щелочными амфиболами, наличие их могло привести при восстановлении железа к окислению части  $\text{U}^{4+}$  и миграции в раствор уже  $\text{U}^{6+}$ . Таким образом, полученные этими авторами данные, хотя и представляют значительный интерес, нуждаются в проверке.

### Опыты по выяснению роли состава, pH и температуры карбонатных гидротермальных растворов

Серии опытов показали, что состав и температура существенно влияют на переход в гидротермальные карбонатные растворы урана из твердой фазы. Было установлено, что при температуре 200 °С наибольшей способностью переносить уран характеризуются 0,5 М растворы  $\text{KHCO}_3$ . Равновесная концентрация урана в них составляет 3000 мг/л. Почти такие же содержания урана (2150 мг/л) определены в 0,5 М растворе  $\text{K}_2\text{CO}_3$ . Вдвое меньше концентрации его (1059 мг/л) были установлены в 0,5 М растворе  $\text{NaHCO}_3$  и еще более низкие (680 мг/л) — в растворе  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

Повышение температуры до 300 °С вызвало общее понижение концентрации урана в растворе, однако не изменило относительной устойчивости его в карбонатных растворах различного состава. Наиболее высокие концентрации, равные 2500, определены в 0,5 М растворе  $\text{KHCO}_3$  и 965 мг/л в 0,5 М растворе  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ; более низкие (380 мг/л)

в 0,5 М растворе  $\text{NaHCO}_3$  и в 0,5 М растворе  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (110 мг/л).

При температуре 400 °С отмечается не только дальнейшее понижение содержания урана, но и изменение его относительной устойчивости в зависимости от состава растворов. В этих условиях наибольшие концентрации характерны для 0,5 М раствора  $\text{KHCO}_3$  — 1000 и для 0,5 М раствора  $\text{NaHCO}_3$  — 130 мг/л. В 0,5 М растворе  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  они понижаются до 22,6, а в 0,5 М растворе  $\text{K}_2\text{CO}_3$  до 11,5 мг/л.

Приведенные данные свидетельствуют о высокой устойчивости урана в растворах кислых солей. Лишь повышение температуры до 500 °С снижает концентрацию его до 0,9—1,2; при 600 °С она становится равной 0,6—0,88 мг/л.

Мы объясняем это уменьшением плотности и концентрации раствора, переходом в газовую фазу части  $\text{CO}_2$ , повышением щелочности остаточной

жидкой фазы и разрушением уранил-карбонатного комплекса в результате уменьшения концентрации ионов  $\text{CO}_3^{2-}$ .

Касаясь устойчивости уранил-карбонатных комплексов в карбонатных растворах с высокими значениями рН, следует отметить, что в 0,5 М растворах при температурах 200 и 300 °С высокие значения рН не препятствуют переносу высоких концентраций урана. Так, для калий-карбонатных растворов с самыми высокими значениями рН (10,4 + 10,55) характерны и самые высокие концентрации урана.

С повышением температуры до 400 °С концентрации урана в растворах зависят от щелочности последних. Наиболее высокие характерны для раствора кислой соли калия и натрия, наиболее низкие (на целый порядок ниже) — для растворов карбоната натрия и калия. При этом раствор менее щелочного элемента — натрия — содержит урана вдвое больше, чем раствор калия. Сопоставление полученных результатов с данными по растворимости солей в системах  $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{—H}_2\text{O}$  и  $\text{K}_2\text{CO}_3\text{—H}_2\text{O}$  [208] позволяет связать наблюдаемые явления с тем, что калиевые и натриевые карбонатные со-

ли по растворимости относятся к разным типам.

Карбонат калия относится к солям первого типа, растворимость которых непрерывно возрастает с повышением температуры. Соль же карбоната натрия ближе стоит к солям второго типа. Растворимость ее в воде с повышением температуры вначале возрастает, но уже при температуре 200 °С резко уменьшается. С этим свойством и связано значительное уменьшение содержания урана в растворе солей карбоната натрия в интервале температур 200—300 °С.

В концентрированных растворах солей карбоната калия критические явления с повышением температуры отсутствуют. Но в наших опытах мы имеем дело с 0,5 М растворами, для которых зафиксированы критические явления при температурах выше критической точки воды. Именно с ними мы связываем уменьшение содержания урана в растворе при температуре 400 °С и выше. В более концентрированных трех-четырёх нормальных растворах можно предположить существование уранил-карбонатного комплекса при температурах выше 400 °С.

### Роль давления в переносе урана гидротермальными карбонатными растворами

Для выяснения роли давления при переносе урана гидротермальными карбонатными растворами была проведена серия опытов с 0,5 М растворами  $\text{NaHCO}_3$ ,  $\text{KHCO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и  $\text{K}_2\text{CO}_3$  при температуре 300 °С и давлениях 10, 20, 30, 40, 50 МПа. На рис. V. 1 и V.2 видно, что изменение давления в интервале 10—20 МПа значительно влияет на концентрацию урана и изменение рН раствора на выходе.

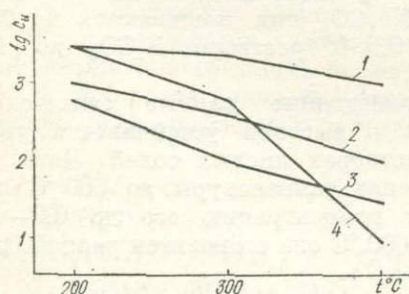


Рис. V.1. Зависимость содержания урана от состава карбонатных растворов ( $p = 30$  МПа, все растворы 0,5 н.):  
1 —  $\text{KHCO}_3$ , 2 —  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , 3 —  $\text{NaHCO}_3$ , 4 —  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

Исходное рН 0,5 М раствора  $\text{NaHCO}_3$ , равное 9,25, при давлении 10 МПа понижается до 6,65; концентрация урана при этих параметрах составляет 15 мг/л. При увеличении давления до 20 МПа рН раствора увеличивается до 10, а концентрация урана до 340 мг/л. Дальнейшее повышение давления до 30 МПа приводит к снижению рН раствора до 9,9 и к увеличению концентрации урана в нем до 610 мг/л. В пределах дав-

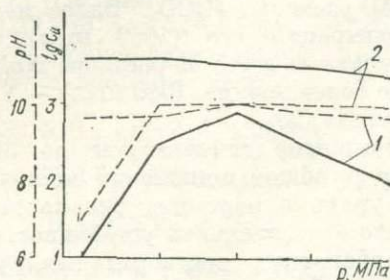


Рис. V.2. Зависимость концентрации урана от давления при постоянной температуре 300 °С в 0,5 н. растворах:  
1 —  $\text{NaHCO}_3$ , 2 —  $\text{KHCO}_3$ .

лений 40—50 МПа рН раствора остается неизменным, а концентрация урана понижается — при давлении 40 до 490 и при давлении 50 МПа до 150 мг/л.

Таким образом, из приведенных данных видно, что максимально благоприятные условия для переноса урана в 0,5 М растворе  $\text{NaHCO}_3$  при температуре 300 °С возникают при давлении 30 МПа.

И повышение, и понижение давления при этой температуре приводят к уменьшению концентрации урана в растворе. Резкий скачок его содержания между давлениями 10—20 МПа, по нашему мнению, объясняется расслаиванием раствора. Соотношения возникающих фаз в системе карбонат натрия — вода приведены в работах М. И. Равич [208]. Из тяжелой фазы в легкую диоксид углерода переходит в результате частичного гидролиза карбонатных соединений. Обогащение газовой фазы кислотными компонентами выражается в понижении рН исходного раствора до нейтрального (конденсат после опыта). Возникают неблагоприятные условия для образования комплексных уранил-карбонатных соединений.

Иная картина получается при работе с калий-карбонатными растворами. В этих растворах критические явления отсутствуют, растворимость карбоната калия с повышением температуры непрерывно увеличивается, и создается возможность непрерывного перехода от водного раствора к расплаву. Возникают благоприятные условия для переноса урана в форме уранил-карбонатных комплексов в широком интервале давлений (см. рис. V.4). При температуре 300 °С высокие концентрации его (1700 мг/л) отмечаются уже при давлении 10 МПа. Максимально высокое содержание урана (3000 мг/л) в растворе, как и в опытах с натрием, установлено при давлении 30 МПа. Полученные данные также хорошо увязываются с растворимостью солей кар-

бонатов натрия и калия в зависимости от давления. Более высокая растворимость соли карбоната калия при малых давлениях обуславливает более интенсивный переход урана в раствор карбоната калия малой плотности.

Уменьшение растворимости карбоната натрия при давлениях выше 30 МПа мгновенно влечет за собой понижение содержания урана в растворе.

На основании проведенных опытов можно сделать следующие выводы.

Экспериментальные исследования переноса урана гидротермальными карбонатными растворами свидетельствуют о зависимости концентрации урана в растворах от состава катионной группы в пределах температур 200—300 °С, что обусловлено различиями в растворимости солей. Наиболее высокие концентрации характерны для калиевых карбонатных растворов, более низкие — для растворов карбоната натрия.

При повышении температуры до 400 °С содержание урана зависит от щелочности раствора. Концентрация урана порядка тысячи миллиграмм на литр имеют растворы бикарбоната калия, порядка сотни — бикарбоната натрия, первых десятков миллиграмм на литр — карбоната натрия и единиц — десятка миллиграмм на литр — карбоната калия.

На концентрацию урана в растворе существенно влияет давление. Понижение его до 10 МПа при температуре 300 °С вызывает в натриево-карбонатных растворах образование газовой фазы, обогащенной диоксидом углерода вследствие частичного гидролиза карбонатных соединений. Концентрация урана в газовой фазе в этих условиях падает до десятка миллиграмм на литр. В калиевых карбонатных растворах влияние давления не столь значительно. Наиболее благоприятные условия для миграции урана при температуре 300 °С в натриевых и калиевых растворах возникают при давлении 30 МПа.

### Изучение осадительной способности пород и отдельных минералов

Для изучения осадительной способности пород и отдельных минералов мы провели серию опытов с урансодержащими 0,5 и 1 н. растворами бикарбоната натрия, которые при температурах 200, 300, 400 °С и давлении 30 МПа реаги-

ровали с роговой обманкой, пиритом, магнетитом, эгирином, куммингтонитовым сланцем, кварцем, альбитом и доломитом.

Для получения специализированного урансодержащего раствора ло-

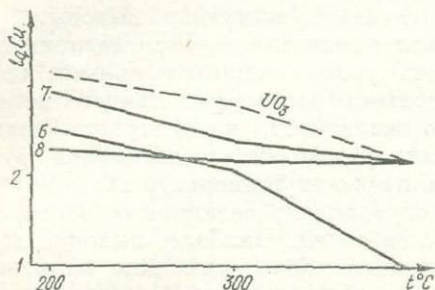
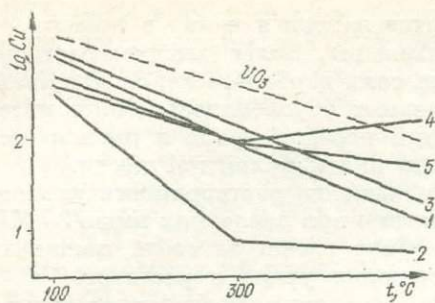


Рис. V.3. Изменение содержания урана в растворе при растворении  $UO_3$  в 0,5 н. растворе  $NaHCO_3$  (штриховая линия).

Взаимодействие урана с: 1 — роговой обманкой, 2 — пиритом, 3 — магнетитом, 4 — эгирином, 5 — куммингтонитовым сланцем, 6 — кварцем, 7 — альбитом, 8 — доломитом

дочка со свежеприготовленным  $UO_3$  помещалась перед лодочкой с исследуемой породой или минералом при одинаковой температуре. Реактор экзотермически нагревался до заданной температуры, после чего в него нагнетался раствор и вентилем устанавливался слабый проток (порядка 2—3 см<sup>3</sup>/ч). Содержание урана в растворе на выходе опре-

делялось люминесцентным методом на приборе ЛЮФ-57 в радиометрической лаборатории ИГФМ АН УССР. При изучении взаимодействия урансодержащих растворов с породами и минералами в момент перехода урана в раствор порошок  $UO_3$  перемешивался с исследуемой породой или минералом, реактор нагревался до заданной температуры, после чего в него закачивали раствор.

Для определения содержания урана собирались небольшие порции раствора через 1, 3, 6 и 10 ч. Уран, как и в первой группе опытов, определяли люминесцентным методом. При этом использовали порошки пород и минералов с размерами зерен 0,5—1 мм. До и после опыта проводилось изучение минералов и пород под биноклем и микроскопом в иммерсионных жидкостях. Для диагностики ряда новообразований применялся рентгеноструктурный анализ.

Помимо основных серий опытов, данные которых выражены графически на рис. V.3, проводились холостые опыты по изучению растворимости  $UO_3$  в отсутствие пород и минералов при разных размерах рабочей камеры реактора. Было установлено, что уменьшение рабочей камеры реактора приводит к уменьшению содержания урана в растворе. Этим объясняются различные содержания его в холостых опытах по растворимости и осаждению, проведенных при одинаковой температуре.

#### ОПЫТЫ С 1 Н. РАСТВОРОМ $NaHCO_3$

Опыты с концентрированными 1 н. растворами  $NaHCO_3$  показали, что уран находится в устойчивом состоянии при температурах 200—300 °С. Даже наличие в породах и минералах элементов-восстановителей не способно вызвать его осаждение из раствора.

При температуре 200 °С концентрация урана в растворе (после прохождения урансодержащих карбонатных растворов над породами и минералами) составляла (в мг/л): в опытах с кварцем 3080, с доломитом 2400, с альбитом 2200, с роговой обманкой 1920, с куммингтонитовым сланцем 690, с магнетитом 900, с эгирином 780, с пиритом 670. В холостом опыте (без введения в реактор пород и минералов) концентрация его на выходе была равна 3080 мг/л. Породы и минералы после

опытов остались без изменений, лишь в опытах с пиритом, эгирином и магнетитом на их поверхности образовались гидроксиды железа. В этих же опытах определены наиболее низкие концентрации урана в растворе на выходе.

При изучении мобилизации урана из смеси пород и минералов с  $UO_3$  концентрация его в растворе составляла (в мг/л): в опытах с доломитом 1644, с альбитом 1420, с магнетитом 1389, с роговой обманкой 1270, с пиритом 1107, с куммингтонитовым сланцем 1000, с кварцем 870, с эгирином 670. Образование гидроксидов железа после опыта наблюдалось по поверхности пирита, магнетита, роговой обманки, эгирина и куммингтонитового сланца в основном в местах соприкосновения их с порошком  $UO_3$ . Кроме того, от-

мечалось частичное растворение зерен кварца и выщелачивание последнего из куммингтонитового сланца. Как в опытах по осаждению урана из урансодержащих карбонатных растворов, так и в опытах по изучению мобилизации урана из смеси  $UO_3$  с породами и минералами вновь образованных урановых минералов не обнаружено, но наблюдалась интенсивная перекристаллизация поверхности порошка триоксида урана. При этом возникали новообразования с хорошо выраженными кристаллографическими очертаниями. Наиболее характерны формы — шестигранные призмы и бипирамиды, реже таблички, цвет от соломенно-желтого до зеленовато-желтого. Блеск стеклянный, реже алмазный; встречаются прозрачные, полупрозрачные и матовые разновидности. Размер отдельных зерен 0,5—1 мм. Под действием HCl они интенсивно вскипают и полностью разлагаются, что дает основание отнести соединение к группе карбонатов. Оптическое изучение кристалликов под микроскопом в иммерсионных жидкостях показало, что они одноосные, отрицательные, отчетливо плеохроируют от зеленовато-желтого цвета по  $N_g$  до бесцветного по  $N_p$ ; угасание прямое, удлинение положительное:  $n_g = 1,650 \pm 0,002$ ,  $n_p = 1,530 \pm 0,002$ ,  $n_g - n_p = 0,120$ .

Видимо, во время опыта при перекристаллизации триоксида урана образуется уранилкарбонатный комплекс. В большинстве опытов в местах соприкосновения порошка триоксида урана со стенками лодочки образовывался почковидный налет черного цвета со смолистым блеском. Рентгеноструктурным анализом эти образования диагностированы как уранинит (табл. V.3).

При температуре 300 °C концентрация урана в растворе несколько повышается. На выходе после прохождения раствора над породами и минералами она составляет (в мг/л): в опытах с кварцем 1400, с доломитом 1400, с куммингтонитовым сланцем 1355, с альбитом 1300, с магнетитом 830, с роговой обманкой 800, с пиритом 720, с эгирином 460. Как и при температуре 200 °C, снижение концентрации урана в растворе сопровождается развитием гидроксидов железа по роговой обманке, магнетиту, пириту и эгирину. Новых минералов при этом не обнаружено. В опытах с куммингтонитовым

Таблица V.3. Данные рентгеноструктурного анализа уранинита

Уранинит			
Синтезированный		Природный, по В. И. Михееву	
I	d/n	I	d/n
10	3,227	6	3,112
7	2,709	5	2,698
9	1,915	8	1,917
9	1,636	8	1,634
3	1,563	2	1,564
3	1,354	2	1,358
6	1,242	4	1,246
6	1,210	4	1,213
7	1,105	5	1,113

сланцем отмечены слабое выщелачивание в головной зоне кварца и развитие голубоватых налетов на куммингтоните в следующей за ней зоне. Рентгеноструктурный анализ показал, что эти налеты состоят из смеси рибекита и магнетита (табл. V.4).

Концентрация урана в холостом опыте (без введения в реактор пород и минералов) при температуре 300 °C равна 1400 мг/л.

При мобилизации урана из смеси с  $UO_3$  концентрация его в растворе на выходе составляла (в мг/л): в опытах с кварцем 1040, с роговой обманкой 850, с альбитом 700, с доломитом 660, с эгирином 630, с магнетитом 460, с куммингтонитом 430, с пиритом 170. В холостом опыте концентрация урана в растворе равнялась 1600 мг/л.

Из новообразований в опытах с пиритом, куммингтонитовым сланцем, магнетитом и эгирином следует отметить корочки и кустообразные налеты золотисто-красных гидроксидов железа. Детальное изучение под бинокляром и микроскопом показало, что на их поверхности развита мельчайшая вкрапленность уранинита. В эгирине и куммингтоните вокруг корочек и кустообразных налетов развивается пограничная зона, в которой эти минералы разрушаются и становятся изотропными. Наиболее интенсивно гидроксиды железа и налеты уранинита развивались в опытах с пиритом.

В опытах с куммингтонитовыми сланцами отмечена слабая рибекитизация зерен куммингтонита.

Опыты показали, что при температуре 500 °C уран в концентрированных карбонатных растворах находится в

Таблица V.4. Данные рентгеноструктурного анализа

Синтезированная смесь рибекита с магнетитом		По В. И. Михееву				Синтезированная смесь рибекита с магнетитом		По В. И. Михееву			
		магнетит		рибекит				магнетит		рибекит	
I	d/n	I	d/n	I	d/n	I	d/n	I	d/n	I	d/n
9	8,4	1	4,27	10	8,42	2	1,738	1	1,174	6	1,504
3	5,0	3	(3,31)	8	4,51	2	1,719	1	(1,153)	2	1,158
4	5,5	6	2,99	4	3,34	5	11,684	4	1,119		
1	3,4	5	(2,807)	6	3,27	5	1,662	8	1,091		
2	3,27	10	2,541	10	3,13	7	1,613	1	1,047		
4	3,16	3	2,428	5	2,81	4	1,594				
9	2,98	3	(2,310)	9	2,72	1	1,540				
2	2,90	7	2,098	3	2,60	6	1,488				
4	2,76	2	(1,884)	3	2,54	1	1,440				
4	2,71	4	1,785	2	2,38	3	1,398				
6	2,58	5	1,710	3	2,33	1	1,328				
10	2,52	2	1,632	5	2,18	3	1,264				
1	2,33	9	1,612	4	2,03	1	1,197				
1	2,27	9	1,479	6	1,809	1	1,161				
3	2,18	2	1,411	2	1,684	1	1,105				
2	2,13	3	1,325	6	1,661	6	1,094				
3	2,04	5	1,277	3	1,639	4	1,054				
1	1,842	2	1,264	6	1,619	2	1,023				
1	1,794	3	(1,209)	2	1,534						

устойчивом состоянии, не осаждаясь даже при контакте с породами и минералами, содержащими элементы-восстановители (железо в закисной форме и сульфидную серу). Вместе с тем при этой же температуре в период мобилизации его в растворе, вероятно, до формирования устойчивого уранилкарбонатного комплекса происходило его восстановление и осаждение в виде уранинита.

При температуре 200 °C происходят перекристаллизация поверхностного слоя триоксида урана с образованием кристаллов аналогичной формы, структуры и состава, а также восстановление урана и образование уранинита на контакте порошка триоксида урана со стенками лодочки. Повышение температуры до 400 °C приводит к резкому уменьшению концентрации урана в растворе. После прохождения растворов над породами и минералами концентрация его равна (в мг/л): при опытах с доломитом 695, с магнетитом 340, с роговой обманкой 320, с пиритом 305, с альбитом и кварцем 100. В холодном опыте она составляет 1059 мг/л. При этой же температуре в опытах по мобилизации урана из смеси  $UO_3$  концентрация его в растворе равнялась (в мг/л): в опытах с куммингтонитовым сланцем 380, с магнетитом 320, с альбитом 260,

с эгрином 250, с доломитом 220, с роговой обманкой 210, с кварцем 110, с пиритом 9,3. В холодном опыте она составляла 410 мг/л. После прохождения урансодержащих растворов над породами и минералами и при мобилизации урана из смесей в большинстве опытов собственно урановых минералов не обнаружено. Примазки уранинита зафиксированы лишь в опытах с куммингтонитовыми сланцами. В динамических условиях они развиваются по зернам куммингтонита в головной зоне, характеризующейся интенсивным выщелачиванием кварца и развитием рибекита по куммингтониту. Интересные новообразования получены при изучении условий мобилизации и осаждения урана в опытах с кварцем. По всей длине лодочки угловатые обломки кварца сцементированы в плотный агрегат с ноздреватой поверхностью. В головной зоне на поверхности выросли радиально-лучистые агрегаты желтого и зеленовато-желтого цвета (табл. V.5 и V.6).

Детальное исследование под микроскопом показало, что эти агрегаты состоят из игольчатых кристаллов, имеющих в поперечном срезе форму квадратов. Оптические свойства кристаллов:  $n_g = 1,574 \pm 0,002$ ;  $n_p = 1,570 \pm 0,002$ ; двупреломление низкое, по-

Таблица V.5. Результаты рентгенометрического исследования синтезированного силиката урана

J	d/n	J	d/n	J	d/n	J	d/n
6	12,81	6	3,10	1	2,106	1	1,484
10	8,99	2	3,029	1	2,023	1	1,467
5	6,42	2	2,938	2	1,951	3	1,438
5	5,70	2	2,883	5	1,906	1	1,368
7	5,27	1	2,801	1	1,878	4	1,346
5	4,90	1	2,624	1	1,828	1	1,295
4	4,52	1	2,551	3	1,781	3	1,275
10	4,25	4	2,504	4	1,712	1	1,252
8	4,05	1	2,416	6	1,642	3	1,229
1	3,67	1	2,379	1 ш	1,595	3	1,183
7	3,56	4	2,315	1	1,556		
3	3,34	3	2,192	1	1,535		
3	3,21	5	2,130	3	1,506		

Примечание: ш — широкая линия.

Таблица V.6. Расчет формулы синтезированного силиката урана (по методу Хей)

Компонент	Содержание, %	Молекулярное количество	Число молекул в ячейке, $c = 104,5$	Число атомов в элементарной ячейке	
				металла	кислорода
Na <sub>2</sub> O	40	0,645	67,40	134,80	67,40
UO <sub>3</sub>	36	0,126	13,17	13,17	39,51
SiO <sub>2</sub>	21	0,350	36,58	36,58	73,16
H <sub>2</sub> O	2	0,111	11,60	23,20	11,60
Сумма	99	—	—	207,75	191,67

Формула: Na<sub>8</sub>[UO<sub>2</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>](OH<sub>2</sub>).

гасание косое  $cNg = 7^\circ$ ; удлинение положительное; сингония тетрагональная. В ультрафиолетовых лучах кристаллики люминесцируют ярким желтовато-зеленым цветом. Спектрографическим количественным анализом в них установлены (%): натрий 15, уран 30, кремний 10. Следов других элементов не обнаружено, что дает нам возмож-

ность диагностировать синтезированное соединение как силикат урана.

На роговой обманке, магнетите и эгирине наблюдались примазки гидроксидов железа, на поверхности триоксида урана — слой таблитчатых и призматических кристаллов, аналогичных полученным во время опытов при температурах 200 и 300 °С.

#### ОПЫТЫ С 0,5 н. РАСТВОРОМ NaHCO<sub>3</sub>

В опытах с 0,5 н. раствором NaHCO<sub>3</sub> перенос и мобилизация урана более сложные. При температуре 200 °С концентрация урана в растворе после прохождения его над породами и минералами равна (в мг/л): в опытах с роговой обманкой 1441, с пиритом 1200, с куммингтонитовым сланцем 1200, с магнетитом 1667, с эгирином 1170, с альбитом 1070, с кварцем 1644, с доломитом 1380; в холстом опыте 1900. В последнем случае собственно урановых минералов не образуется. По пириту, куммингтонитовому сланцу и магнетиту отмечено развитие примазок гидроксидов железа,

а в некоторых местах зерна покрыты плотной, черной, сильно магнитной корочкой. Остроугольные края кварца после опытов несколько сглажены, что свидетельствует о его слабом растворении.

Таким образом, в 0,5 н. растворе NaHCO<sub>3</sub> уран при температуре 200 °С находится в устойчивом состоянии и мигрирует без осаждения даже над породами и минералами, содержащими элементы-восстановители.

Совсем иная картина получается при активизации урана из смеси UO<sub>3</sub> с породами и минералами. Высокая

концентрация урана в растворе (порядка 1059 мг/л) определена лишь в холостом опыте, но она понижается (в мг/л) в смеси  $UO_3$  с куммингтонитовым сланцем до 460, с эгирином до 430, с кварцем до 330, с альбитом до 320, с пиритом до 320, с магнетитом до 170, с доломитом до 165, с роговой обманкой до 135. На пирите наряду с гидроксидами железа рентгеноструктурным анализом обнаружены слабые налеты уранинита. Повышение температуры до 300 °C вызывает уменьшение содержания урана в растворе. После прохождения урансодержащего раствора над породами и минералами концентрация урана в нем равнялась (в мг/л): в опытах с пиритом 115, с магнетитом 200, с кварцем 230, с альбитом 300, с эгирином 310, с роговой обманкой 350, с куммингтонитовым сланцем 560, с доломитом 950. Вновь образованные урановые минералы установлены во всех опытах, за исключением опытов с доломитом. При этом по пириту и эгирину развивались налеты тонкодисперсного уранинита; включения уранинита обнаружены также в кустообразных налетах гидроксидов железа, развитых по роговой обманке, магнетиту и куммингтонитовому сланцу. В опытах с кварцем и альбитом в передовых зонах лодочки развивались радиально-лучистые и шарообразные агрегаты игольчатых кристаллов силиката урана.

Из других минеральных новообразований следует отметить появление налетов рибекита в опытах с куммингтонитовым сланцем и гидроксидов железа в опытах с пиритом, разложение альбита на канкринит и изотропную массу ( $N = 1,483$ ); одновременно отмечается интенсивное выщелачивание кварца. Концентрация урана в холостом опыте равна 1600 мг/л.

Еще более низкие концентрации урана в растворе обнаружены при температуре 300 °C в опытах по мобилизации его в раствор из смеси  $UO_3$  с породами и минералами. Для опытов с пиритом они равны 10 мг/л, с кварцем 62, с магнетитом 120, с доломитом 130, с роговой обманкой 130, с эгирином 140, с куммингтонитовым сланцем 160, с альбитом 220 мг/л. При этом образуются уранинит и параллельно по минералам-осадителям развиваются гидроксиды железа в опытах с пиритом, магнетитом, роговой обманкой, эгирином и куммингтонитовым сланцем, а в опы-

тах с кварцем и альбитом — силикаты урана.

Из других минеральных новообразований, как и в предыдущей серии опытов, отмечено развитие слабого налета рибекита по куммингтониту в куммингтонитовых сланцах с одновременным выщелачиванием кварца и разрушением альбита. Концентрация урана в холостом опыте для этой серии равна 380 мг/л.

При температуре 400 °C концентрация урана в растворе понижается еще больше. Самые низкие его содержания определены после прохождения урансодержащих растворов над пиритом — 2,4, над куммингтонитовым сланцем 7, над кварцем 10 мг/л. В опытах с роговой обманкой концентрация урана увеличивалась до 38, с альбитом до 120, с магнетитом до 130, с доломитом до 135, с эгирином до 180 мг/л; в холостом опыте она равнялась 130 мг/л.

Восстановление урана и осаждение его из раствора в виде уранинита отмечалось в опытах с пиритом, куммингтонитовым сланцем и роговой обманкой; параллельно на поверхности минералов-осадителей развивались гидроксиды железа. Наиболее интенсивно процессы осаждения урана из раствора происходили в передовой по потоку зоне. В опытах с кварцем образовывался силикат урана, аналогичный полученному при температуре 300 °C.

В этой серии опытов четко проявилось развитие рибекита по куммингтониту в основном в зоне, следующей за зоной выщелоченного кварца. В ней в парагенезисе с уранинитом находились отдельные кристаллики силиката урана. Разрушение альбита сопровождалось образованием канкринита.

Концентрация в растворе урана, мобилизованного при температуре 400 °C из смеси  $UO_3$  с породами и минералами, равна (в мг/л): в опытах с эгирином 210, с доломитом 130, с альбитом 123, с куммингтонитовым сланцем 70, с роговой обманкой 50, с магнетитом 25, с кварцем 10, с пиритом 7; в холостом опыте она составляла 130 мг/л. При этом развивались гидроксиды железа с одновременным восстановлением и осаждением урана из раствора в опытах с пиритом, куммингтонитовым сланцем и магнетитом. В куммингтонитовом сланце отмечено также интенсивное выщелачивание кварца и образование в парагенезисе с уранинитом игольчатых си-

ликата урана, максимальное количество которого образуется в опытах с кварцем.

Альбит разрушается с образованием канкринита.

Опыты с 0,5 н. и 1 н. растворами  $\text{NaHCO}_3$  показали, что уран в этих растворах находится в устойчивом состоянии при температуре 200 °С и даже наличие элементов-восстановителей не способно вызвать его осаждение из раствора как в условиях контакта урансодержащих растворов с породами и минералами, так и во время мобилизации его в раствор. Лишь в опытах по мобилизации урана из смеси  $\text{UO}_3$  с пиритом отмечались слабые налеты уранинита.

С повышением температуры до 300 °С поведение урана в растворах бикарбоната натрия усложнялось.

При взаимодействии 1 н. урансодержащих растворов  $\text{NaHCO}_3$  с породами и минералами собственно урановых и урансодержащих минералов не образовывалось, поскольку состояние урана было устойчивым. Однако в опытах по

его мобилизации мелкая вкрапленность уранинита в парагенезисе с гидроксидами железа обнаружена на пирите, куммингтонитовом сланце, магнетите и эгирине.

В менее концентрированных 0,5 н. урансодержащих растворах  $\text{NaHCO}_3$  новообразованные минералы наблюдались во всех опытах по осаждению и мобилизации урана, за исключением опытов с доломитом. При этом в опытах с породами и минералами, содержащими элементы переменной валентности, образовывался уранинит, в опытах с кварцем и альбитом — силикат урана.

При температуре 400 °С осаждение урана и образование уранинита происходило по куммингтонитовому сланцу, а силиката урана в присутствии кварца — даже в концентрированном 1 н. растворе  $\text{NaHCO}_3$ . В среде 0,5 н. раствора  $\text{NaHCO}_3$  такие же минеральные изменения совершались уже при температуре 300 °С.

Благоприятными для миграции и мобилизации урана являются температуры ниже 300 °С.

#### ОПЫТЫ С РАСТВОРАМИ ПЕРЕМЕННОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ

Для выяснения влияния концентрации растворов на перенос и мобилизацию урана был изучен переход урана в раствор из триоксида урана при взаимодействии с 1; 0,5 н.; 0,1 и 0,01 н. раствором  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  при температуре 200 °С и давлении 30 МПа. Опыты проводились в закрытой системе при избытке  $\text{UO}_3$ . Продолжительность одного опыта составляла 96 ч.

Была установлена четкая зависимость содержания урана от концентрации раствора. В 1 н. растворе  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  она равнялась 2800 мг/л, в 0,5 н. растворе 1350,

в 0,1 н. растворе 520 и понизилась до 12 мг/л в 0,01 н. растворе.

Вместе с тем понижение температуры в системе до 90° вызвало повышение концентрации урана в 0,01 н. растворе до 96, а при 50 °С она уже равнялась 200 мг/л.

На основании полученных результатов сделан вывод о том, что перенос урана при температуре 200 °С и выше возможен в значительных количествах только в растворах высокой концентрации. При температуре ниже 100 °С значительные количества урана могут переноситься в разбавленных растворах.

#### ОПЫТЫ С ПЕРЕПАДОМ ТЕМПЕРАТУР

Для установления характера метасоматической колонки и распределения в ней урановых минералов были проведены многосуточные опыты в вертикальных автоклавах с перепадом температур от 500 до 200 °С и при давлении 30 МПа. Использовались 0,5 н. раствор  $\text{NaHCO}_3$  с концентрацией урана 100 мг/л, кварц-биотитовый и куммингтонитовый сланцы.

Опыты с кварц-биотитовым сланцем показали, что при этих условиях раствор расслаивается. В высокотемпера-

турной зоне (500 °С) отмечено стекло в виде отдельных капель среди чешуек биотита. При температурах 400—450 °С по биотиту образовались мусковит и гидрослюда. На отдельных обломках биотитового сланца в области температур 400—420 °С, а также на стенках капсулы появились коричневые с переходом в черные кристаллики и корочки со смолистым блеском. Под микроскопом последние представляют собой тонковолокнистые агрегаты кристалликов игольчатой формы, образующих

Таблица V.7. Соотношение магнитной, легкой и тяжелой фракций в различных температурных зонах после взаимодействия куммингтонитового сланца с карбонатным раствором

Зона	Фракция, %		
	магнитная	легкая	тяжелая
Верхняя (низкотемпературная)	2,8	54	43,2
Средняя (зона выщелачивания)	1,7	6,9	91,4
Нижняя (высокотемпературная)	13,3	86,7	—

сферолиты. В проходящем свете они имеют темно-желтый цвет, не плеохроируют. Интерференционная окраска яркая, двупреломление высокое ( $n_g = 1,850$ ). По рентгенограмме соединения диагностировано как диуранат натрия.

Зона температур 300—400 °С характеризуется интенсивным выщелачиванием кварца. В нижней части ее обнаружены новообразования альбита, а по всей зоне — радиально-лучистые агрегаты силиката урана зеленовато-желтого цвета. На границе зоны в интервале температур 400—420 °С происходило интенсивное накопление оксида натрия, что свидетельствует о неустойчивости натрия во флюидной фазе при температурах выше 400 °С и давлении 30 МПа. В верхней, низкотемпературной зоне (200—300 °С) порода существенных изменений не претерпела.

В отличие от опыта с кварц-биотитовым сланцем в опытах с куммингтонитовым сланцем в высокотемпературной зоне отмечено интенсивное окварцевание породы, сопровождающееся разрушением темноцветных минералов и образованием магнетита. На границе высоко- и среднетемпературной зон наиболее интенсивно проявился процесс рибекитизации породы, в этой зоне и немного выше — в зоне выщелачивания — обнаружены новообразования уранинита.

#### МНОГОСУТОЧНЫЕ ОПЫТЫ

Для выяснения влияния времени на устойчивость урана в 0,5 н. растворе  $\text{NaHCO}_3$ , имеющем концентрацию урана порядка 2100 мг/л, были проведены недельные опыты в микроавтоклавах (объем 10 см<sup>3</sup>) при температуре 115 °С и давлении  $18 \pm 2$  МПа. Мы ставили

Характер минеральных преобразований в зонах хорошо устанавливается при разделении отобранного из зон материала на магнитную, легкую и тяжелую фракции. Из табл. V.7 видно, что содержание магнитной фракции увеличивается, тяжелая фракция в зоне окварцевания исчезает, а в зоне выщелачивания резко увеличивается. Приведенные результаты многодневных опытов свидетельствуют, что при определенных температурах и давлениях перенос рудных и породообразующих элементов флюидами ограничен. По нашим данным, для давления в 30 МПа такой температурой является величина 500 °С. Сбрасыванием щелочей и кремнезема обусловлены процессы ощелачивания и окварцевания пород. Следовательно, давление также может обусловить определенную зональность метасоматитов, однако такая зональность обычно имеет обратный порядок по сравнению с температурой.

Рассматривая геологическую обстановку в период формирования месторождений, можно предположить, что давление играло существенную роль в формировании метасоматической зональности. Этот вывод обусловлен данными о составе газовой-жидких включений, указывающими на наличие  $\text{CO}_2$  в качестве основного компонента флюидов.

Развитие процессов карбонатизации должно привести к резкому падению парциального давления  $\text{CO}_2$  вследствие связывания его в породах и к общему уменьшению давления флюида. Уменьшение давления в этом случае будет происходить на фоне постоянной температуры, что вызовет пересыщение флюида рядом компонентов.

Исходя из экспериментальных данных, можно предположить, что наиболее устойчивыми окажутся соединения кремнезема. В таком случае кварцевый метасоматоз должен во времени сменить карбонатный, что и наблюдается в действительности.

перед собой задачу изучить характер взаимодействия ураноносных растворов с породами и минералами в условиях длительного контакта. В опытах использовались пирит, куммингтонитовый и биотитовый сланец, эгириин, кварц, доломит, рибекит, альбит и маг-

нетит. Было установлено, что при данных температурах и давлениях урановые минералы не образуются, уран в

растворе находится в устойчивом состоянии и концентрация его до и после опыта не изменяется.

### Экспериментальное изучение роли $\text{CO}_2$ в формировании ураноносных растворов

Изучение включений в минералах метасоматитов показало, что преобладающей фазой в них является  $\text{CO}_2$ . Количество его достигает 75—85 % включений. В настоящее время по результатам экспериментальных работ можно предположить, что наличие во включениях  $\text{CO}_2$  не случайно, именно он играет решающую роль в формировании растворов, способных транспортировать уран. Наличие  $\text{CO}_2$  приводит к резкому увеличению растворимости щелочных и щелочноземельных металлов. Так, в опытах по растворимости базальта в воде при повышенных температурах [314] введение дополнительных количеств  $\text{CO}_2$  вызвало увеличение содержания  $\text{Na}_2\text{O}$  при температуре 200° с 17 до 50 ( $p_{\text{H}_2\text{O}} = 1,5$ ,  $p_{\text{CO}_2} = 0,8$  МПа), а при 400 °С — с 95 до 150 мг/л ( $p_{\text{H}_2\text{O}} = 79,0$  МПа,  $p_{\text{CO}_2} = 1,3$  МПа). Концентрация  $\text{CaO}$  в растворе при темпе-

ратуре 200 °С увеличивалась с введением  $\text{CO}_2$  с 3 до 31 мг/л. Исследуя растворимость ряда твердых веществ при температуре 500 °С и давлении 100 МПа, Г. Мори установил, что по сравнению с водным раствором растворимость  $\text{CaCO}_3$  повышается в смеси, содержащей 7 %  $\text{CO}_2$ , с 120 до 940 частей на миллион, растворимость  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  в той же смеси — с 80 до 230. При растворении силикатов материал, выносимый в виде пара, состоял почти полностью из  $\text{Na}_2\text{O}$  и  $\text{SiO}_2$ , а алюминий накапливался в оставшейся при разложении части вещества.

В проведенных опытах мы старались воспроизвести общую модель формирования ураноносных растворов в зависимости от наличия в составе флюида  $\text{CO}_2$  и выяснить его влияние на миграционную способность  $\text{U}^{6+}$ .

#### ИЗМЕНЕНИЕ РАСТВОРЯЮЩЕЙ СПОСОБНОСТИ ВОДЫ ПРИ ДОБАВЛЕНИИ $\text{CO}_2$

Изучалась растворяющая способность чистой воды и воды, обогащенной  $\text{CO}_2$ , в пределах температур 200—400 °С при постоянном давлении в 50 МПа и взаимодействии с породами и смесями солей в закрытой системе. Диоксид углерода вводился через переходник в холодный реактор экзоклава, который затем разогревался до заданной температуры. В зависимости от нагрева давление  $\text{CO}_2$  при этой методике колебалось от 9,2 до 13,2 МПа. При проведении серии контрольных многосуточных опытов удалось установить, что для получения стабильных результатов, свидетельствующих о до-

стижении равновесных условий, достаточно продолжительность опыта порядка 24 ч. Разброс в результатах определялся в основном введением различных порций  $\text{CO}_2$ , поэтому каждый опыт дублировался. При расхождении результатов более чем на 20 % опыты переделывались до достижения достаточной сходимости. По подобной методике проводились опыты с добавлением  $\text{CO}_2$  в 0,5 н. растворы  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и  $\text{NaOH}$ .

Для получения сопоставимых результатов во всех сериях опытов с альбитом, куммингтонитовым сланцем и железистым роговиком использовался материал одних и тех же образцов.

#### ОПЫТЫ С АЛЬБИТОМ, КУММИНГТОНИТОВЫМ СЛАНЦЕМ И ЖЕЛЕЗИСТЫМ РОГОВИКОМ

Результаты этой серии опытов отражены в табл. V.8 и V.9, а также на рис. V.4. Из них видно, что добавление к воде  $\text{CO}_2$  при температуре 200 °С вызвало резкое повышение в ней содержания кальция и магния. Концентрации этих элементов в растворе увеличились

на порядок (в мг/л): в опытах с альбитом для  $\text{CaO}$  с 2 до 84, для  $\text{MgO}$  с 1 до 64; в опытах с куммингтонитовым сланцем для  $\text{CaO}$  с 2 до 42, для  $\text{MgO}$  с 1 до 20; в опытах с железистым роговиком для  $\text{CaO}$  с 2 до 46, для  $\text{MgO}$  с 1 до 23.

Таблица. V.8 Извлечение водой химических элементов из минералов и пород

Раствор	Твердая фаза	Температура, °C	Содержание в растворе, мг/л							pH раствора
			Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	CaO	MgO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	
Вода	Альбитит	200	22	10	2	1	105	0,7	Следы	8,65
	»	300	33	13	2	1	120	10	»	8,87
	»	400	50	14	Следы	Следы	145	11	»	8,87
	Куммингтонитовый сланец	200	21	11	2	1	110	0,1	»	8,65
		300	23	14	Следы	Следы	125	0,4	»	8,48
		400	22	14	»	»	165	1	»	8,52
	Железистый роговик	200	15	5	2	1	100	1	»	8,67
		300	16	5	Следы	Следы	105	0,2	»	8,40
		400	18	6	»	»	110	0,2	»	8,40

Таблица V.9. Извлечение водой и диоксидом углерода химических элементов из минералов и пород

Раствор	Твердая фаза	Температура, °C	Содержание в растворе, мг/л							pH раствора конечное
			Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	CaO	MgO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	
Вода + CO <sub>2</sub>	Альбитит	200	74	35	84	64	90	0,4	Следы	6,27
	»	300	103	35	4	2	115	0,5	»	6,45
	»	400	108	32	4	1	100	0,6	»	6,82
	Куммингтонитовый сланец	200	27	15	42	20	110	Следы	24	5,98
		300	26	18	38	10	150	1	Следы	6,95
		400	30	20	5,6	2	115	0,04	»	6,67
	Железистый роговик	200	10	5	46	23	75	0,04	88	6,36
		300	15	4	46	13	150	Следы	Следы	6,40
		400	20	4	2	1	130	1	»	6,90

При повышении температуры до 300 °C содержание кальция и магния в растворе воды с CO<sub>2</sub> резко уменьшалось в опытах с альбититом до 4 для CaO и до 2 мг/л для MgO, но оставалось на порядок выше по сравнению с содержанием в чисто водном растворе в опытах с куммингтонитовым сланцем и железистым роговиком. При температуре 400 °C концентрация CaO и MgO в растворе, даже с добавлением CO<sub>2</sub>, не превышала единиц миллиграмма на литр.

Аналогично кальцию и магнию ведут себя в растворе натрий и калий. С добавлением CO<sub>2</sub> содержания их, хоть и не так резко, но увеличиваются. При температуре 200 °C содержание K<sub>2</sub>O в чисто водном растворе в опытах с альбититом равно 10, с куммингтонитовым сланцем 11, с железистым роговиком 5 мг/л. Содержание Na<sub>2</sub>O в опытах с альбититом составило 22, с куммингтонитовым сланцем 21, с железистым роговиком 15 мг/л. При добавлении в систему CO<sub>2</sub> эти значения возрастают (в мг/л): для K<sub>2</sub>O в опытах с альбититом до 35, с куммингтонитовым слан-

цем до 15; для Na<sub>2</sub>O в опытах с альбититом 74, с куммингтонитовым сланцем 27. В опытах с железистым роговиком добавление в воду CO<sub>2</sub> не изменяло концентраций калия и натрия, что, по нашему мнению, связано с низким содержанием их в породе, в результате чего раствор получается недонасыщенным этими элементами. При температурах 300 и 400 °C с добавлением в систему CO<sub>2</sub> содержания натрия и калия, примерно втрое превышающие содержания этих элементов в чистой воде, получены в опытах с альбититом (табл. V.9). В опытах с железистым роговиком и куммингтонитовым сланцем в области температур 300 и 400 °C содержания натрия и калия в чистой воде и в воде с примесью CO<sub>2</sub> — одного порядка.

Очень ограничена область миграционной способности железа. Действие водно-углекислого раствора при температуре 200 °C на куммингтонитовый сланец приводит к повышению содержания закиси железа в растворе до 24, а при взаимодействии с железистым роговиком до 86 мг/л. Во всех осталь-

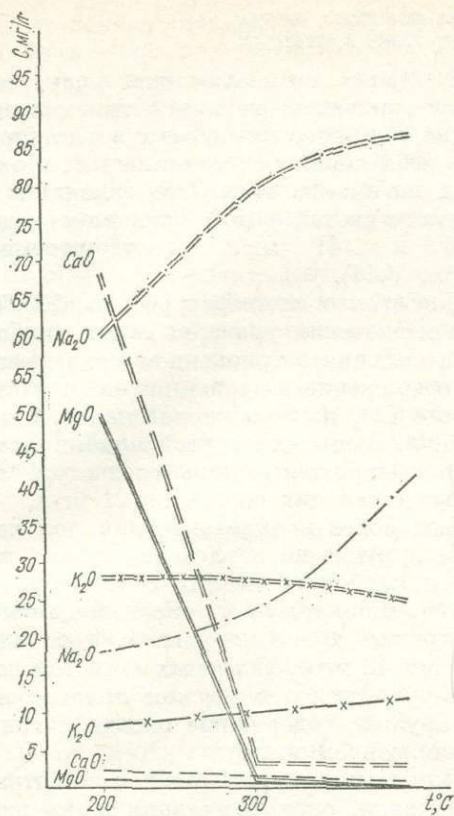


Рис. V.4. Концентрации в растворе оксидов при растворении альбитизированного куммингтонитового сланца в  $H_2O$  (одинарные линии) и в  $H_2O + CO_2$  (двойные линии) ( $p = 50$  МПа)

#### ОПЫТЫ С CaO И MgO

Данные о значительном повышении содержания кальция и магния в воде с добавлением  $CO_2$  были получены на сложных природных многокомпонентных системах. Для полной и достоверной оценки этого эффекта мы провели серию опытов по изучению растворимости оксидов этих металлов. Опыты выполнялись в закрытой системе при температурах 150, 200, 300, 400 °C и давления 50 МПа по методике, описанной в предыдущем разделе. В качестве материала использовалась смесь химически чистых солей в соотношении 1 : 1.

При температуре 150 °C концентрация CaO в растворе составила 115, а MgO 68 мг/л. С повышением температуры до 200 °C они понизились соответственно до 34 и 12 мг/л. Дальнейшее увеличение температуры до 300 °C вызвало понижения концентраций CaO до 5 и MgO до 1,2 мг/л. В основной массе

ных опытах установлены лишь следы железа. Нет четкой картины изменения содержаний алюминия и кремния. Как в опытах с чистой водой, так и в опытах с добавлением  $CO_2$  получены цифры одного порядка, хотя видна некоторая тенденция к понижению содержаний кремния и алюминия при добавлении  $CO_2$ .

Описанный вынос элементов из пород приводит к преобразованию ряда минералов. В опытах с альбититом при температурах 300 и 400 °C раствор с  $CO_2$  вызывает развитие на поверхности железосодержащих минералов корочек гидроксидов железа, альбитит теряет свой блеск и прозрачность. В опытах с куммингтонитовым сланцем и железистым роговиком интенсивное развитие гидроксидов железа приводит к цементации материала, на стенках лодочки в интервале температур 200—400 °C отмечается налет мелкозернистой массы, сложенной сидеритом. Часто кристаллики сидерита имеют четкую ромбовидную форму. Минерал диагностирован рентгеноструктурным анализом и по оптическим данным ( $n_g = 1,74 + 1,75$ ).

В опытах с чистой водой минеральные преобразования связаны лишь с незначительным развитием гидроксидов железа.

образовались ромбовидные, очень мелкие кристаллики с показателем преломления более 1,576 (железосодержащий доломит?). При температуре 400 °C концентрация CaO в растворе равнялась 2, а MgO 1,2 мг/л.

Таким образом, полученные данные свидетельствуют о том, что с добавлением  $CO_2$  благоприятные условия для миграции кальция и магния в воде сохраняются при температуре не выше 250 °C. Увеличение растворяющей способности воды с добавлением  $CO_2$ , по нашему мнению, связано с процессами карбонатизации на поверхности раздела твердой фазы и флюида. Замер pH раствора на выходе показал, что сначала происходит его некоторое повышение с 6,0—6,2 при температурах 150—200 °C до 6,5 при температуре 300 °C, а затем понижение до 5,7 при температуре 400 °C.

Увеличение содержания кальция и магния с добавлением к воде  $\text{CO}_2$  при температуре не выше  $250^\circ\text{C}$  дало основание предположить, что в этом температурном интервале формировался устойчивый уранил-карбонатный комплекс. Для проверки этого предположения было проведено несколько серий опытов в закрытой системе, где смеси из химически чистых солей карбонатов кальция и триоксида урана, а также карбоната магния и триоксида урана реагировали с водой и с водой + диоксид углерода при температурах  $150, 200, 300^\circ\text{C}$  и давлении  $50\text{ МПа}$  (табл. V.10). Уран в растворе определялся химическим методом.

При температуре  $150^\circ\text{C}$  в опытах по извлечению водой с добавлением диоксида углерода урана из смеси карбоната кальция и триоксида урана концентрация урана на выходе была порядка 20, оксида кальция 200 мг/л. При взаимодействии смеси с чистой водой концентрация урана в растворе снижалась до 1,6, а оксида кальция до 30 мг/л.

В опытах по извлечению урана из смеси карбоната магния с триоксидом урана концентрации урана в растворе при добавлении  $\text{CO}_2$  равнялась 7, а оксида магния 99 мг/л. Обе величины в опытах с чистой водой снизились до 0,45 и 41 мг/л соответственно (табл. V.11).

Повышение температуры до  $200^\circ\text{C}$  при извлечении урана из смеси карбоната кальция с триоксидом урана вызвало снижение содержания его в растворе с  $\text{CO}_2$  до 8, а оксида кальция до 68 мг/л. В опытах с чистой водой в растворе обнаружены лишь следы урана, а оксид кальция составлял 21 мг/л.

Еще более низкие значения получены в опытах по извлечению урана из смеси карбоната магния с триоксидом урана. В опытах с  $\text{CO}_2$  определены концентрации урана порядка 1, а оксида магния 42 мг/л. В опытах с чистой водой уран при химическом анализе не обнаружен, содержание оксида магния равнялось 38 мг/л.

При температуре  $300^\circ\text{C}$  концентрации урана, оксидов кальция и магния

Таблица V.10. Извлечение водой кальция, магния и урана из смеси солей

Раствор	Температура, $^\circ\text{C}$	Твердая фаза	Содержание, мг/л			pH раствора конечное
			CaO	MgO	U	
Вода	150	$\text{CaCO}_3 + \text{UO}_3$	30	—	1,5	6,5
	200		21	—	Следы	6,6
	300		18	—	»	6,8
	150	—	41	0,45	8,8	
	200	—	38	Следы	8,5	
	300	—	10	»	7,05	

Таблица V.11. Извлечение водой и диоксидом углерода кальция, магния и урана из смеси солей

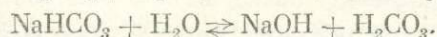
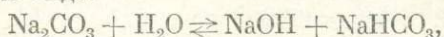
Раствор	Твердая фаза	Температура, $^\circ\text{C}$	Содержание, мг/л			pH раствора конечное
			CaO	MgO	U	
Вода + $\text{CO}_2$	$\text{CaCO}_3 + \text{UO}_3$	150	200	—	20	7,1
		200	68	—	8	8
		300	17	—	0,2	5,8
	$\text{MgCO}_3 + \text{UO}_3$	150	—	99	7	6,2
		200	—	48	1	5,8
		300	—	24	Следы	5,6
	CaO + MgO	150	115	58	—	6,2
		200	34	12	—	6,0
		300	5	1,1	—	6,5
400		2	1,2	—	5,7	

в растворах уменьшались. В опытах по взаимодействию воды с  $\text{CO}_2$  и смесью карбоната кальция с триоксидом урана содержание последнего равнялось 0,2, а оксида кальция 17 мг/л. В опытах со смесью карбоната магния и триоксида урана отмечены следы урана, а содержание оксида магния составляло 24 мг/л.

В опытах по взаимодействию чистой воды со смесью карбоната магния и триоксида урана определены следы урана и содержание оксида магния 10 мг/л. В опытах по взаимодействию чистой воды со смесью карбоната кальция устанавливались только следы урана и содержание оксида кальция 18 мг/л.

### Экспериментальное изучение процессов формирования натрий-карбонатных растворов

Натрий-карбонатные растворы, транспортирующие уран, могут существенно изменять свои свойства в связи с гидролизом растворенных в них солей. Эти процессы, усиливающиеся с повышением температуры, изменяют закономерности транспортировки металлов и растворения минералов при повышенных температурах и давлениях. Основные реакции, происходящие при этих процессах, можно записать в таком виде:



При повышении концентрации соли в растворе степень ее гидролиза уменьшается. Удаление диоксида углерода, наоборот, приведет к сдвигу второй реакции в правую сторону. Подобные условия в природе могут возникать при открывании трещин и вскипании растворов.

Для качественной оценки роли гидролиза в изменении миграции урана и сопутствующих ему элементов были получены данные о выносе урана, кремния, алюминия, кальция, магния и железа 0,5 н. растворами  $\text{NaOH}$  и  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  с добавлением в систему свободного  $\text{CO}_2$ , которые сравнивались с данными о выносе этих элементов 0,5 н. раствором  $\text{NaOH}$ . Опыты проводились в закрытой системе при температурах 200, 300, 400 °С и давлении 50 МПа. Как и в предыдущих опытах, использовалась смесь триоксида урана с альбитом, куммингтонитовым сланцем и железистым роговиком (рис. V.5).

На основании опытов можно утверждать, что при температуре не выше 150 °С переход ионов кальция в раствор происходит параллельно с увеличением в нем содержания урана. Это, по-видимому, связано с формированием уранил-карбонатного комплекса и его стабилизацией при высоких содержаниях кальция в растворе. При переходе в раствор ионов магния такой закономерности не наблюдается. Это отличие мы объясняем различной возможностью ионов кальция и магния удерживать вокруг себя группы  $\text{OH}$ . Чем прочнее такая связь, тем будет благоприятнее обстановка для формирования уранил-карбонатного комплекса.

Добавление к 0,5 н. раствору  $\text{NaOH}$  диоксида углерода вызывало резкое увеличение растворимости урана в интервале температур 200—300 °С. Так, концентрация урана на выходе (в мг/л) в опытах по извлечению его из смеси триоксида урана с альбитом при температуре 200 °С составляла 2000, при 300° — 119; с куммингтонитовым сланцем при температуре 200° — 1950, при 300° — 164; с железистым роговиком при 200° — 1900, при 300 °С — 300. Повышение температуры до 400 °С приводит к снижению концентрации урана в растворе до единиц и десятых долей миллиграмма на литр.

В 0,5 н. растворе  $\text{NaOH}$  концентрация урана после опыта во всем интервале температур не поднималась выше десятых долей и единиц миллиграмма на литр. Добавление в систему  $\text{CO}_2$  существенно влияло на извлечение из пород кремния и алюминия. Так, в 0,5 н. растворе  $\text{NaOH} + \text{CO}_2$  концентрация кремнезема в растворе составляла (в мг/л): при температуре 200° в опытах с альбитом 113, с куммингтонитовым сланцем 194, с железистым роговиком 130; при 300° в опытах с альбитом 129, с куммингтонитовым сланцем 192, с железистым роговиком 138; при 400 °С в опытах с альбитом 144, с куммингтонитовым сланцем 170, с железистым роговиком 154.

В 0,5 н. растворе  $\text{NaOH}$  концентрации кремнезема резко возрастали: при температуре 200 °С в опытах с альбитом до 208, с куммингтонитовым сланцем до 956, с железистым роговиком

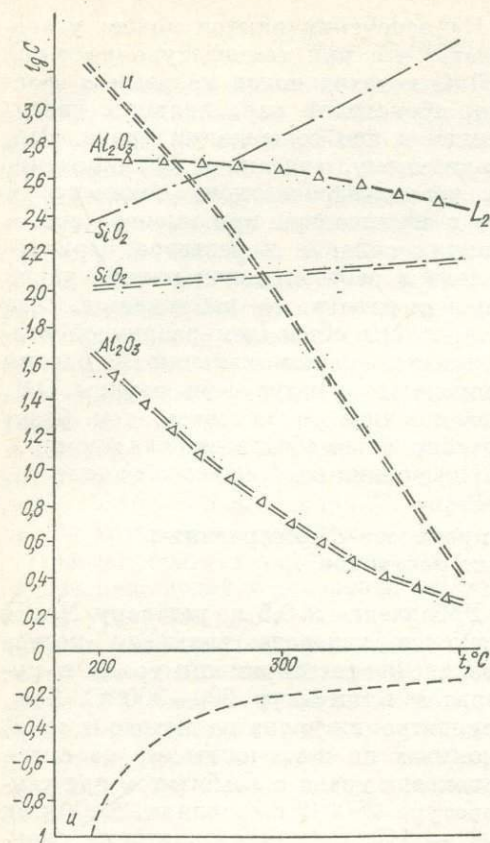


Рис. V.5. Концентрация оксидов в растворе после растворения смеси альбита и  $UO_3$  в 0,5 н. растворе NaOH (одинарные линии) и 0,5 н. растворе NaOH +  $CO_2$  (двойные линии) ( $p = 50$  МПа)

до 5000 мг/л. Повышение температуры приводило к дальнейшему увеличению содержания кремнезема в растворе. При 300 °C концентрация его в опытах с альбитом составляла 566, с куммингтонитовым сланцем 1280, с железистым роговиком 8100 мг/л. При температуре 400 °C получается более сложная картина. Продолжает увеличиваться концентрация кремнезема в опытах с альбитом до 1800, несколько понижается в опытах с железистым роговиком до 7516 и падает до 92 мг/л в опытах с куммингтонитовым сланцем.

Наблюдаемый разброс данных обусловлен процессами роста новых минералов. Увеличение растворимости в 0,5 н. растворе NaOH по сравнению с раствором, в который добавлен  $CO_2$ , характерно и для глинозема. В опытах с альбитом это увеличение при температуре 200 °C происходило с 53 до 544, с куммингтонитовым сланцем с 61 до 220, с железистым роговиком с 45 до 88 мг/л.

Повышение температуры до 300 °C не нарушает отмеченной закономерности. В опытах с альбитом содержания глинозема в растворе повышались с 4,4 до 410, с куммингтонитовым сланцем с 7 до 125, с железистым роговиком с 4 до 27 мг/л.

При температуре 400 °C концентрация глинозема увеличивалась в опытах с альбитом с 1,7 до 272, с куммингтонитовым сланцем с 1,3 до 42, с железистым роговиком с 0,2 до 12 мг/л.

Резкий скачок содержания алюминия в опытах с добавлением  $CO_2$  на границе температур 200 и 300 °C объясняется, по нашему мнению, расслоением раствора. При 200 °C и давлении 50 МПа раствор, заполняющий реактор, находится в гетерогенном состоянии (над раствором газовая фаза  $CO_2$ ).

При температуре 300 °C происходят, вероятно, гомогенизация раствора и уменьшение величины pH. Раствор обогащается  $CO_2$ , что приводит к резкому снижению содержания алюминия в конденсате на выходе. Это предположение подтверждается и опытом по взаимодействию пород с 0,5 н. раствором  $NaHCO_3$  в присутствии  $CO_2$ . Содержание глинозема в растворе при повышении температуры с 200 до 300 °C уменьшаются в опытах с альбитом с 19 до 8, с куммингтонитовым сланцем с 45 до 3,4, с железистым роговиком с 46 до 2 мг/л.

Таким образом, привнос или вынос алюминия из пород при щелочном метасоматозе можно рассматривать как индикатор щелочности среды.

Так как алюминий более подвижен в щелочных растворах гидроксида натрия, зоны щелочного метасоматоза, отличающиеся интенсивным привносом алюминия, характеризуются слабой активностью ионов  $CO_3^{2-}$ . При формировании щелочных метасоматитов без существенного привноса алюминия обоснованным будет предположение о карбонатной форме переноса щелочей и перспективности таких зон для поисков уранового оруденения.

Как указывалось при характеристике устойчивости в растворе отдельных элементов, взаимодействие пород с растворами привело к возникновению ряда новых минеральных форм. Уже при температуре 200 °C в опытах с 0,5 н. раствором NaOH +  $CO_2$  при взаимодействии его с куммингтонитовым сланцем и железистым роговиком происхо-

дила перекристаллизация триоксида урана с образованием четких шестигранных кристалликов карбоната урана. Оптические свойства подтверждают их полную идентичность карбонатам урана, кристаллизующимся в концентрированных 1 н. растворах.

При проведении опытов с альбититом в холодной области реактора отлагались отдельные шарики кристобалита. С повышением температуры до 300 °С происходило разрушение альбитита. Он обрастал рубашкой мельчайших игольчатых кристалликов при воздействии 0,5 н. раствора  $\text{NaOH} + \text{CO}_2$ .

В опытах без  $\text{CO}_2$  отмечался интенсивный вынос из породы кварца с отложением в холодной области реактора кристобалита. При введении в реактор куммингтонитового сланца и железистого роговика, как и при температуре 200 °С в опытах с  $\text{CO}_2$ , происходит перекристаллизация триоксида урана с образованием кристалликов карбоната урана. На обломках пород развиваются слабые налеты гидроксидов железа.

Очень интересные новообразования получены при взаимодействии 0,5 н. раствора  $\text{NaOH}$  с железистым роговиком. По всей длине лодочки порода была усеяна большим количеством зерен кристобалита ( $n = 1,49$ ), имеющих формы правильных октаэдров. Минерал изотропный, иногда слабо анизотропный ( $n = 0,002$ ). При температуре 400 °С в опытах с введением  $\text{CO}_2$  из альбитита интенсивно выщелачивался кварц и отлагались тончайшие игольчатые бесцветные кристаллы с прямым угасанием и отрицательным удлинением. Оптические константы:  $n_g = 1,507 \pm 0,002$ , интерференционные окраски низкие — не выше первого порядка. Наряду с игольчатыми кристалликами наблюдались призмочки с прямым угасанием и отрицательным удлинением ( $n_g = 1,502$ ;  $\Delta = 0,017 + 0,020$ ). На ос-

новании оптических свойств минерал диагностирован как канкринит. При воздействии на игольчки и призмочки соляной кислотой они сначала интенсивно выделяли пузырьки, а затем спокойно растворялись, как бы «таяли».

Кроме описанных новообразований, на поверхности пород встречены белые кристаллики в виде снежинок ( $n_m = 1,530 \pm 0,002$ ). На поверхности триоксида урана вырастают отдельные желтоватые пластинчатые кристаллики карбоната урана, а на дне, в месте соприкосновения со стенкой лодочки, образуются почковидные черные блестящие выделения уранинита.

Новообразования урановых минералов при температуре 400 °С отмечены и в опытах с железистым роговиком. На поверхности триоксида урана были широко развиты скопления радиально-лучистых желтых кристалликов силиката урана, аналогичных полученным в опытах с карбонатными растворами. Помимо них видны агрегаты темно-серых пластинок, дающих положительную реакцию на уран. В местах их скопления цвет отдельных пластин меняется до смолянисто-черного. Блеск пластинок стеклянный, минерал слабо анизотропный ( $n = 1,771$ ). В парагенезисе с силикатом находится карбонат урана.

В опытах без введения  $\text{CO}_2$  из пород интенсивно выносился кварц, а обломки породы цементировались белой мелкозернистой массой. В местах соприкосновения триоксида урана со стенками лодочки цвет ее менялся до черного в результате восстановления урана с образованием уранинита.

В опытах с куммингтонитовым сланцем в холодной области реактора выростали многочисленные кристаллики кварца, вследствие чего содержание кремнезема на выходе снижалось до 92 мг/л. Кристаллики прозрачные, хорошо ограниченные.

*ОПЫТЫ ПО ИЗУЧЕНИЮ РАСТВОРИМОСТИ  $\text{CaO}$  И  $\text{MgO}$   
В ЩЕЛОЧНЫХ РАСТВОРАХ С ДОБАВЛЕНИЕМ  $\text{CO}_2$*

Результаты экспериментальных работ показали, что в щелочных растворах содержания кальция и магния резко уменьшаются, даже в условиях избыточного давления  $\text{CO}_2$ . Для уточнения полученных данных была проведена серия опытов с более простыми системами, в которых на смесь окси-

дов кальция и магния (в соотношении 1 : 1) действовали 0,5 н. растворами  $\text{NaHCO}_3$  и  $\text{NaOH}$  с добавлением  $\text{CO}_2$  в пределах температур 150—300 °С и при постоянном давлении 50 МПа. Как и в предыдущих опытах, парциальное давление  $\text{CO}_2$  в зависимости от температуры колебалось от 9,2 до

13,2 МПа. Было выяснено, что эта закономерность сохраняется и в более простых системах.

Во всем диапазоне температур в растворах обнаружены лишь следы кальция и магния. В ряде опытов произошла перекристаллизация смеси оксидов с образованием карбонатов. Новообразования были изучены в иммерсионных жидкостях для диагностики по оптическим константам. В опытах с 0,5 н. раствором  $\text{NaHCO}_3 + \text{CO}_2$  при температуре 200 °С отмечены новообразованные ромбовидные кристаллы доломита ( $n_m = 1,689$ ,  $n_p = 1,509$ ).

При температуре 300 °С в опытах с

0,5 н. раствором  $\text{NaOH} + \text{CO}_2$  образовались ромбические (в проекции шестигранные) кристаллики с оптическими константами  $n_m = 1,659$ ,  $n_p = 1,521$ , по которым минерал диагностирован как кальцит. Рентгеноструктурное изучение порошков после опытов показало наличие сильных линий доломита в опытах с раствором  $\text{NaHCO}_3$  и кальцита — в опытах с раствором  $\text{NaOH}$ .

Полученные нами данные подтверждают экспериментально установленную [196] схему полей устойчивости карбонатов в зависимости от рН среды.

### Экспериментальное изучение форм и условий переноса урана-VI в карбонатно-фторидно-фосфатных растворах

Как было показано, урановое образование пространственно связано с натрий-карбонатными метасоматитами, и характерным компонентом флюида является  $\text{CO}_2$ . Поэтому предыдущие опыты по выяснению форм и условий переноса урана были проведены с натриевыми, калиевыми и кальций-магnezийными карбонатными растворами. Вместе с тем из геологической практики известны случаи нахождения урановой минерализации среди калиевых метасоматитов в такой ассоциации: урановый минерал — урансодержащие апатит, циркон, ксенотим, а для низкотемпературных — урановый минерал — флюорит, что дает возможность предположить существование во флюиде при повышенных температурах фосфатных и фторидных ураниловых комплексов. Учитывая то, что фосфор и фтор со щелочными металлами образуют хорошо растворимые в воде и легко гидратирующиеся соли типа  $(\text{Na}, \text{K})\text{F}$ ,  $(\text{Na}, \text{K})_2\text{HPO}_4$ , растворимость

которых увеличивается с повышением температуры, можно считать реальным вхождение их в качестве одного из компонентов в состав рудоносного флюида.

Для проведения экспериментов были взяты 0,5 н. по калию растворы солей  $\text{K}_2\text{HPO}_4$ ,  $\text{KF} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{KHCO}_3$ . Опыты проводились в закрытой системе при постоянном давлении 50 МПа в интервале температур 200—500 °С. Всего было выполнено пять серий многосуточных опытов по четыре опыта в каждой серии. Опыты дублировались, и при расхождении результатов более чем на 20 % ставился новый опыт. Источником урана-VI служил свежеприготовленный порошок триоксида урана, который помещался в реактор в лодочке из нержавеющей стали типа IX18H9T. Реактор предварительно нагревался до заданной температуры, после чего в него закачивался раствор. Аппаратура для проведения экспериментов была описана нами ранее.

#### ОПЫТЫ С 0,5 н. РАСТВОРОМ СОЛИ $\text{K}_2\text{HPO}_4$

В этой серии было изучено растворение триоксида урана при температурах 200, 300, 400 и 500 °С. Исследования показали, что во всем диапазоне температур происходит формирование уранил-фосфатного комплекса, благодаря чему даже при температуре 500 °С зафиксирована концентрация урана в растворе порядка 16 мг/л. При температуре 200° она составляет 53, при 300° и при 400 °С — 46 мг/л. Эти величины при соответствующих тем-

пературах более чем на порядок превышают концентрации урана в дистилляте.

Увеличение концентрации урана в растворе, по нашему мнению, происходит благодаря формированию комплексного соединения уранила типа  $\text{UO}_2(\text{PO}_4)$ , образующегося при взаимодействии фосфат-иона  $\text{PO}_4^{3-}$  с триоксидом урана. Возможны также комплексные соединения уранила с группами  $(\text{P}_2\text{O}_7)^{4-}$ ,  $(\text{P}_3\text{O}_{10})^{5-}$  и др.

Сравнение полученных данных с данными по растворению триоксида урана в карбонатных растворах дает возможность говорить о более высокой устойчивости фосфатных и полифосфатных комплексов.

Известно, что основной структурной единицей ортофосфорной кислоты и ее цепных и кольцевых производных

является тетраэдр ортофосфата  $\text{PO}_4^{3-}$ , с которым связь ионов металла осуществляется через кислород. Наблюдающуюся большую устойчивость урана с ортофосфатными ионами, а также с ионами ценных фосфатов можно объяснить хелатообразованием между соседними тетраэдрами и ионами металла.

#### ОПЫТЫ С 0,5 н. РАСТВОРОМ СОЛИ $\text{KF} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Как и в предыдущей серии, было изучено растворение триоксида урана при температурах 200, 300, 400, 500 °С. Проведенные исследования показали, что при температуре 200 °С происходит интенсивное комплексообразование, и концентрация урана в растворе составляет 320 мг/л. Высокая концентрация урана, по нашему мнению, связана с образованием хорошо растворимого при этих условиях комплекса типа  $(\text{Na}, \text{K})_2(\text{UO}_2\text{F}_4)$ . Как и в карбонатных растворах, комплекс может существовать лишь при высоких концентрациях фтора. По аналогии можно предположить, что  $(\text{UO}_2\text{F}_4)^{2-}$  является основным продуктом взаимодействия. Однако не исключено образование и других, менее устойчивых фторидных комплексов ураниловой группы. Условия их существования будут в значительной степени зависеть от рН раствора и концентрации в нем фтора и щелочей. В качестве возможных форм можно предположить существование комплексов типа  $\text{UO}_2\text{F}_3^-$ ,  $\text{UO}_2\text{F}_2$ .

С повышением температуры устойчивость фторидных комплексов понижается: при 300° концентрация урана в растворе понижается до 7, при 400° она составляет 3, а при 500 °С 1 мг/л.

Проведенные опыты с фосфатными и фторидными солями калия касались искусственных систем, существование которых трудно предположить в природе. Чтобы приблизиться к природным системам, были проведены две серии опытов с примесью соли бикарбоната калия.

Так как растворимость триоксида урана в реакторе из нержавеющей стали в значительной степени зависит от объема, наряду с этими сериями была повторена еще одна по изучению растворимости триоксида урана в полунормальном растворе бикарбоната калия. Она служила как бы связующим звеном с ранее проведенными опытами по изучению растворимости триоксида урана в карбонатных растворах.

#### СЕРИЯ ОПЫТОВ С 0,5 н. РАСТВОРОМ СМЕСИ СОЛЕЙ $\text{KHSO}_3$ И $\text{KF} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

В этой серии были проведены опыты при температурах 200, 300, 400 и 500 °С. Наиболее высокие концентрации урана в растворе (1065 мг/л) были зафиксированы при температуре 200 °С. С повышением температуры до 300° концентрация урана в растворе понижается до 107, при 400° она составляет 58, а при 500 °С уже 38 мг/л.

Такая картина резко отличается от характера растворимости урана в растворе чистой соли бикарбоната калия, где с увеличением температуры на-

блюдалось гораздо более плавное понижение концентрации урана.

При температуре 200° в этой серии опытов концентрация урана в растворе равнялась 2728 мг/л, с повышением температуры до 300° она практически оставалась без изменения (2575 мг/л), при 400° понижалась вдвое (1282 мг/л) и лишь при 500 °С резко падала до 2 мг/л. Последняя величина в 19 раз меньше концентрации урана в растворе смеси карбоната и фосфата калия.

#### СЕРИЯ ОПЫТОВ С 0,5 н. РАСТВОРОМ СМЕСИ СОЛЕЙ $\text{KHSO}_3$ , $\text{KF} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ И $\text{K}_2\text{HPO}_4$

При усложнении состава раствора, с введением в него еще одного компонента — соли  $\text{K}_2\text{HPO}_4$  — уменьшается

относительное содержание в нем анионных групп  $\text{HSO}_3^-$  и  $\text{F}^-$ . Изменение состава раствора в свою очередь сказыва-

ется на его способности растворять  $UO_3$ . При температуре  $200^\circ$  концентрация урана в растворе составляла 152, при  $300^\circ$  — 122, при  $400$ —61 и при  $500^\circ C$  — 28 мг/л. Последняя цифра, как и для раствора с двойной солью, на порядок выше, чем концентрация урана в растворах чистых солей.

Исходя из полученных результатов можно сделать следующие выводы.

При повышенных температурах и давлениях наряду с растворами карбонатных солей комплексобразование урана-VI с лигандами неорганических

кислот отмечается в растворах фосфата и фторида калия.

В 0,5 н. растворе соли фторида калия комплексобразование происходит при температурах не выше  $200^\circ C$ .

В 0,5 н. растворе соли ортофосфата калия комплексобразование отмечается во всем изученном интервале температур —  $200$ — $500^\circ C$ .

Добавление к раствору бикарбоната калия солей фторида и ортофосфата калия приводит к снижению концентрации урана в интервале температур  $200$ — $400$  и к значительному повышению при температуре  $500^\circ C$ .

## ДАННЫЕ О РУДООБРАЗОВАНИИ ПО ВАРИАЦИЯМ ИЗОТОПОВ СВИНЦА, СЕРЫ, УГЛЕРОДА, КИСЛОРОДА

При исследовании формирования осадочных, метаморфогенных и других генетических типов рудных месторождений в последние годы все чаще и чаще используется распределение стабильных изотопов серы, углерода, кислорода.

В пределах описываемых докембрийских щитов развиты многочисленные железорудные месторождения. До настоящего времени не утихают дискуссии относительно происхождения в них промышленных концентраций металлов. Первичное накопление железа происходило в различных геохимических обстановках. Их перенос и концентрация в промышленные залежи осуществлялись в результате различных геологических и геохимических процессов, связанных с особенностями их геохимической подвижности, способами отложения в различных термобарометрических условиях. Эти геохимические особенности хорошо фиксируются вариациями комплекса изотопов. Ценную геохимическую информацию получают с помощью этих данных при изучении докембрийских железисто-кремнистых формаций. По литологическому составу и происхождению породы, входящие в состав этих формаций, весьма разнообразны: вулканогенные (кислые и основные), терригенно-хемогенные и смешанные. Появившись в архее, они особенно были развиты в протерозое. В последующем такие процессы в геологической истории Земли не повторялись. Возрастной период их образования совпадает с эволюционными процессами, происходившими в атмосфере, гидросфере и литосфере.

Сера, углерод и кислород — это те элементы, которые всегда участвуют в осадочном цикле, и по изменениям  $\delta^{34}\text{S}$ ,  $\delta^{13}\text{C}$  и  $\delta^{18}\text{O}$  можно судить о процессах, происходящих при осадкона-

коплении, диагенезе и метаморфизме. Многие авторы указывают, что при процессах метаморфизма в зависимости от интенсивности вариации этих изотопов имеют свои специфические особенности.

В кристаллических породах докембрия широко развиты метасоматические образования, наложенные на сложный метаморфический комплекс пород. Их образование относят к конечным этапам процесса метаморфизма — ультраметаморфизма [16].

Существует мнение об их гидротермальном генезисе и связи с магматическим очагом [149].

В последние годы наряду с геологическими методами изучения рудных месторождений, ставших классическими, развиваются изотопно-геохимические. Первоначальное повышение содержания урана в древнейших породах возрастом 2—3 млрд. лет практически можно установить только по отношению  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ . Геохимические условия, в которых происходило накопление первичных концентраций железа, можно реставрировать, принимая во внимание вариации изотопов серы, углерода и кислорода. Комплексная интерпретация исследований вариаций этих изотопов помогает достовернее определить не только источник и природу рудных элементов, но и состав рудообразующих флюидов, физико-химическую обстановку среды рудообразующих процессов, их направленность и полициклическое изменение при метаморфических преобразованиях пород и руд. Изменение изотопного состава серы и углерода полностью зависит от степени метаморфизма руд и вмещающих пород. При этом фракционирование изотопов серы в сульфидах протекает при начальных стадиях низких ступеней метаморфизма, а для изменения изотопного состава

ва углерода и кислорода нужны значительно большие температуры (выше 600 °С) и давление (300 МПа). Об изотопно-геохимических методах изучения метаморфических и ультраметаморфических месторождений урана в породах докембрия в настоящее время опубликовано множество работ [18—20, 23, 26, 71, 72, 114—118, 191, 248, 249, 271, 272, 274, 277, 278].

В некоторых литологических разновидностях пород щитов отмечается резко повышенное содержание  $^{206}\text{Pb}$  как результат первоначального обогащения породы изотопом  $^{238}\text{U}$ . Так, в гнейсах содержание  $^{206}\text{Pb}$  достигает 34,1, в сланцах 34, а в железистых кварцитах 75,1 %. Для сравнения следует учесть, что среднее содержание  $^{206}\text{Pb}$  в докембрийских породах различных регионов мира составляет 22,51—26,79, а в отмеченных выше разновидностях соответственно 26,6; 29,1; 68,1 %. Зафиксировав такие результаты изотопного состава  $^{206}\text{Pb}$ , мы вправе предположить, что при процессах метаморфизма, происходивших 1800—2000 млн. лет назад,  $^{238}\text{U}$  был вынесен и отлагался в благоприятных породах и структурах метаморфических месторождений.

В метаморфических месторождениях оруденение в железорудной формации приурочено к приамковым частям синклинальной складки, сложенной осадочно-вулканогенными породами средней и верхней свит протерозоя, которые контактируют с гранитами и мигматитами. Особую роль в локализации руд играют кольцевые нарушения. Рудные тела связаны со щелочно-карбонатными метасоматитами по всем разновидностям

пород (кварц-биотитовым и куммингтоновым сланцам, железистым роговикам и железо-карбонатным рудам). Встречаются малакон-апатитовые руды.

Изотопные соотношения углерода карбонатов и серы сульфидов, а также их концентрация во вмещающих породах и рудах месторождений показаны в табл. VI.1.

Для метаморфизованных карбонатных пород (известняков и доломитов) значение  $\delta^{13}\text{C}_{\text{ср}}$  равно +3,2, а в неизменных породах средней свиты — 6,1 ‰ (см. табл. VI.1). В альбититах по кристаллическим сланцам, которые обогащены углистым материалом,  $\delta^{13}\text{C}_{\text{вал}}$  углерода изменяется от —20,8 до —11,8 ‰. Значение  $\delta^{13}\text{C}$  органической составляющей равно —20,8, а карбонатной от —5,0 до —6,6 ‰. В метасоматитах по железо-карбонатным породам значение  $\delta^{13}\text{C}_{\text{карб}}$  также близко к —5,0 ‰. Можно предположить, что первичное накопление урана в эффузивно-осадочных толщах было связано с органическим веществом. В период регионального метаморфизма и образования кристаллических сланцев органическое вещество осадков было превращено в графит с тем же изотопным составом углерода. Метасоматическая переработка пород под воздействием растворов, обогащенных диоксидом углерода, способствовала мобилизации урана из вмещающих пород, переносу его и переотложению в зонах разгрузки.

Эти процессы отразились и на поведении серы в различных породах месторождения. Наиболее «тяжелыми» сульфидами являются пириты, ото-

Таблица VI.1. Вариации  $\delta^{13}\text{C}$  и  $\delta^{34}\text{S}$  в метаморфических месторождениях урана, ‰

Порода	$\delta^{13}\text{C}$	$\delta^{34}\text{S}$	Содержание С, %
Неизменная карбонатная верхней свиты	От +1,0 до +6,5 +3,2	От +34,0 до +1,0 +18,9	—
Метасоматиты по породам верхней свиты	От +3,9 до —7,8 —4,3	От +11,1 до +3,4 +6,8	—
Неизменная средней свиты	От —13,7 до —1,7 —6,1	От +4,4 до —9,9 —6,1	—
Альбититы околорудные	$\text{C}_{\text{карб}}$ от —5 до —6,6	От +9,3 до —9,8 —5,4	0,98
рудные	$\text{C}_{\text{карб}}$ от —5 до —6,6	От —5,8 до —9,9 —7,8	1,11

Примечание: в числителе — пределы изменений, в знаменателе — средние значения

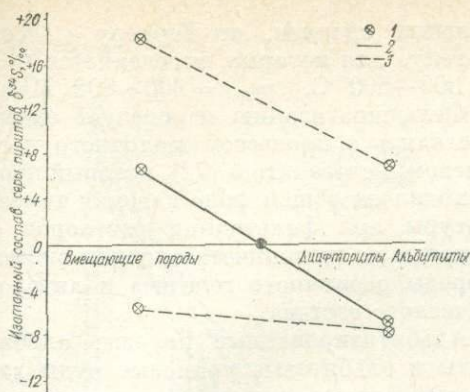


Рис. VI.1. Эволюция изотопного состава серы сульфидов при формировании месторождения урана:

1 —  $\delta^{34}\text{S}_{\text{ср}}$  в породах; месторождения: 2 — натрий-уранового типа, 3 — железо-уранового типа

бренные из доломитов, тальк-карбонатных и карбонатно-актинолитовых пород верхней свиты ( $\delta^{34}\text{S} = +18,9 \text{ ‰}$ ). Сера пиритов из пород средней свиты характеризуется  $\delta^{34}\text{S}$  от  $+4,3$  до  $-9,9 \text{ ‰}$ . В метасоматитах по породам верхней свиты содержание  $\delta^{34}\text{S}$  сульфидов относительно вмещающих пород повышено:  $+6,8 \text{ ‰}$ . С урановыми рудами ассоциируют пириты с изотопным составом серы  $\delta^{34}\text{S}$  от  $-5,8$  до  $-9,9 \text{ ‰}$  (рис. VI.1).

Анализ полученных результатов показал, что метасоматическая переработка пород способствует обогащению серы новообразованных сульфидов легким изотопом. «Облегчение» серы сульфидов относительно материнских пород происходит на  $8-15 \text{ ‰}$ . Отношение сульфидной серы к сульфатной, т. е.  $\text{C}_{\text{S}^{2-}}/\text{C}_{\text{SO}_4^{2-}}$ , в метасоматитах составляет 300, что значительно выше, чем во вмещающих породах (50—70). Привнос серы, обогащенной легким изотопом, и перекристаллизация сульфидов исходных пород в окислительных условиях метасоматического процесса объясняют «облегчение» серы сульфидов метасоматитов. Под действием термальных растворов ( $\delta^{34}\text{S} = 0,0 \text{ ‰}$ ) происходит частичное разрушение пиритов вмещающих пород, сера попадает во флюид и в соответствии с физико-химическими параметрами раствора ( $f_{\text{O}_2}$ , pH, T) распределяется между ионами  $\text{S}^{2-}$  и  $\text{SO}_4^{2-}$ .

В условиях высокого окислительного потенциала, характерного для ураноносных растворов, сера будет в основном находиться в окисленной фор-

ме ( $\text{SO}_4^{2-}$ ), а та часть, которая содержит сульфид-ион ( $\text{S}^{2-}$ ), обогащается изотопом  $^{32}\text{S}$  в результате фракционирования ее в системе  $\text{SO}_4^{2-} - \text{S}^{2-}$ .

К ультраметаморфическим относятся месторождения урана, локализующиеся в зонах натриевого метасоматоза в докембрийских образованиях щитов. Для выяснения источника рудогенных элементов, состава рудообразующих флюидов и физико-химических условий рудоотложения исследовались изотопно-геохимические характеристики свинца, серы и углерода во вмещающих породах и зонах натриевого метасоматоза.

Во вмещающих толщах изотопно-свинцовая характеристика литологических разновидностей пород получена по 15 определениям изотопного состава свинца из каждой разновидности. Измерение содержаний  $^{206}\text{Pb}$  достаточно достоверно фиксирует миграцию материнского изотопа  $^{238}\text{U}$ . Поэтому, проследив вариации  $^{206}\text{Pb}$  в процессе метасоматических преобразований, можно уточнить геолого-геохимическую обстановку рудогенеза.

Содержания  $^{206}\text{Pb}$  в неизмененных и альбитизированных породах (табл. VI.2) варьируют от 24,4 до 86,4,

Таблица VI.2. Содержание  $^{206}\text{Pb}$  и отношение  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  в кристаллических породах докембрия

Литологическая разновидность	Содержание $^{206}\text{Pb}$ , %	$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$
Мигматиты	24,6—67,2	0,21—0,87
	26,5	0,82
Граниты	25,7—69,4	0,21—0,91
	31,1	0,71
Альбититы	24,4—86,4	0,00—0,89
	41,3	0,42
Рудные альбититы	30,5—84,9	0,11—0,55
	78,3	0,14

Примечание: в числителе — пределы содержаний, в знаменателе — среднее значение.

для рудных альбититов интервал вариации сужается от 30,5 до 84,9 %. По средним (медианным) значениям содержаний  $^{206}\text{Pb}$  составлен следующий ряд: мигматиты (26,5 %) — граниты (31,1 %) — альбититы (41,3 %) — рудные альбититы (78,3 %). По этим данным можно предположить, что уран в процессе гранитизации и метасоматоза привносился постепенно, а затем его

концентрации резко увеличивались при формировании рудных альбититов. Отношение  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  в некотором приближении отражает последовательность накопления или выноса свинца и урана. По геологическим данным можно выделить последовательный ряд пород от более древних к более молодым: гнейсы — мигматиты — граниты — альбититы — рудные альбититы. Им соответствуют определенные величины  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ : мигматитам 0,82, гранитам 0,71, альбититам 0,42, рудным альбититам 0,14. Эти расчетные значения хорошо подтверждают последовательность формирования пород в процессе их гранитизации. В результате дальнейшего развития процессов ультраметаморфизма образовывались граниты. Это привело к смещению изотопного состава свинца в сторону еще большего преобладания  $^{206}\text{Pb}$ . Метасоматоз действовал в том же направлении, «омолаживая» свинец и уменьшая средние значения отношения  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ .

Прогрессивный этап развития пород проходил на фоне повышения температуры, вплоть до образования гранитного расплава. Последний кристаллизовался с падением температуры, о чем свидетельствуют температуры гомогенизации газовой-жидких включений минералообразующих сред в гранитах [71, 72]. Ортоклаз образовывался из газового флюида при температурах 680—630°, кварц первой генерации, олигоклаз и биотит при 630—420 °С. Известны цифры гомогенизации до 800 °С [278]. После полной консолидации расплава новообразованные породы продолжали охлаждаться. В дальнейшем они были охвачены региональным динамометаморфизмом, вызвавшим диафторез пород. Микроскопические исследования показали, что структуры исходных пород интенсивно переработаны и обнаружены только в единичных шлифах. Судя по температурам гомогенизации газовой-жидких включений, этот процесс происходил при температурах 420—300 °С при наличии водно-солевых растворов.

С явлениями диафтореза связана региональная фельдшпатизация пород, сопровождавшаяся деанортитизацией плагиоклазов и хлоритизацией биотита. Устойчивым парагенезисом для диафторитов является микроклин — альбит — хлорит — эпидот, что соответствует альбит-мусковит-хлоритовой субфации

зеленых сланцев, по Тернеру и Ферхугену, для которых определяется  $t = 300-500$  °С,  $p_{\text{H}_2\text{O}} = 300-800$  МПа.

Фельдшпатизацию не следует отождествлять с процессом щелочного натриевого метасоматоза [72], который происходил на общем фоне падения температуры при фильтрации растворов с натрием по тектоническим зонам сквозь породы различного генезиса и литологического состава.

Альбитизированные породы, альбититы и альбитовые урановые руды характеризуются в среднем значительно более высокими содержаниями  $^{206}\text{Pb}$  — 41,3—78,3 % и низким отношением  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ , что свидетельствует о привносе урана на конечных стадиях альбитизации.

Взаимоотношения ториевой и урановой составляющих в породах

$$^{208}\text{Pb} - (^{207}\text{Pb} + ^{206}\text{Pb}), \quad \text{A)}$$

$$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}. \quad \text{B)}$$

Для большинства нормальных свинцов содержание  $^{208}\text{Pb}$  составляет в среднем около 52,19 % [114]. Увеличение значения одного из членов разности А свидетельствует о преобладающем накоплении ториевой или урановой составляющей в породе. Отрицательным значениями разности А соответствует контаминация пород урановыми свинцами. Отношение В отражает изменение геохимической обстановки при развитии натриевого метасоматоза до формирования рудной минерализации. Сочетание этих формул позволяет проследить эволюцию геохимического процесса. Анализируя расчетные величины, приходим к выводу, что их можно сгруппировать соответственно степени метасоматического изменения пород (табл. VI.3).

Таблица VI.3. Изотопно-свинцовая геохимическая характеристика кристаллических пород докембрия

Выборка	$^{208}\text{Pb} - (^{207}\text{Pb} + ^{206}\text{Pb})$	$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$
Вмещающие породы	От -6,0 до +7,9 +3,2	От 0,63 до 0,85 0,73
Альбититы	От -82,3 до +3,6 -13,2	От 0,13 до 0,76 0,56
Альбититы рудные	От -91,3 до +5,6 -76,8	От 0,11 до 0,55 0,14

Примечание: в числителе — значения минимальные и максимальные, в знаменателе — среднее

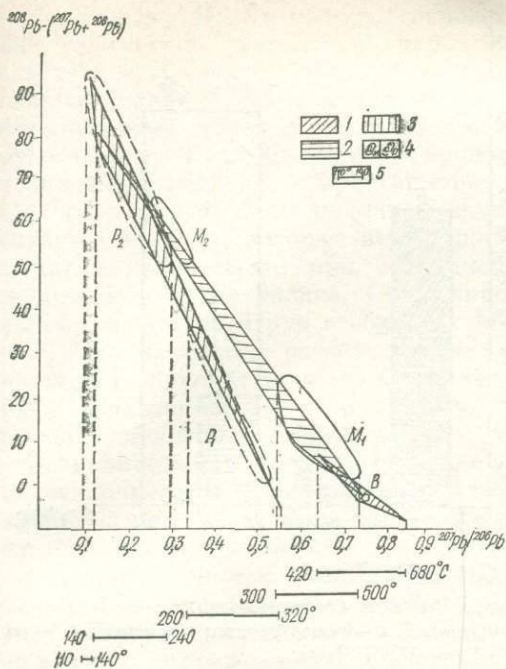


Рис. VI.2. Поле вариаций изотопного свинца: 1 — во вмещающих породах, 2 — в альбититах, 3 — в рудных альбититах, 4 — границы областей максимальной частоты встречаемости, 5 — температуры гомогенизации газовой-жидких включений

Вмещающие породы — гнейсы, мигматиты, граниты — характеризуются средними (медианными) значениями  $A (+3,2)$ . Метасоматически измененным до альбититов породам соответствуют медианные значения  $(-13,2)$ , а рудным альбититам  $(-76,8)$ . По отношению  $B$  породы характеризуются соответствен-

по значениями  $0,73, 0,56, 0,14$ . Полученные ряды фиксируют превышение суммы урановых свинцов над ториевыми синхронно с «омоложением» пород при альбитизации и рудогенезе (рис. VI.2; по оси абсцисс —  $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ ).

Характер изменений показан на рис. VI.3, где по оси абсцисс отложены отношения урановых свинцов, а по оси ординат — разница ториевой и урановой компонент. Полю вмещающих пород соответствуют значения наиболее «древних», нормальных и слабоконтаминированных свинцов —  $^{206}\text{Pb}$  до 30 %, что является фоновым в районе. Поле альбититов имеет начальную точку  $B$  в пределах поля вмещающих пород. Затем область его распространения охватывает более высокие значения и по оси абсцисс достигает  $0,13$ , а по ординате  $(-82,3)$ . Верхняя граница поля находится в области распространения рудных альбититов, что объясняется близостью процессов натриевого метасоматоза и рудообразования.

Начальная точка поля рудных альбититов смещена в направлении «омоложения» свинцов — по оси абсцисс  $0,55$ , тогда как по оси ординат она близка к фону вмещающих пород  $(+3,2)$ . В рудном процессе разница ториевого и суммы урановых свинцов уменьшается до  $0,11$ , что свидетельствует о максимальном накоплении радиогенной добавки на завершающей стадии метаморфизма.

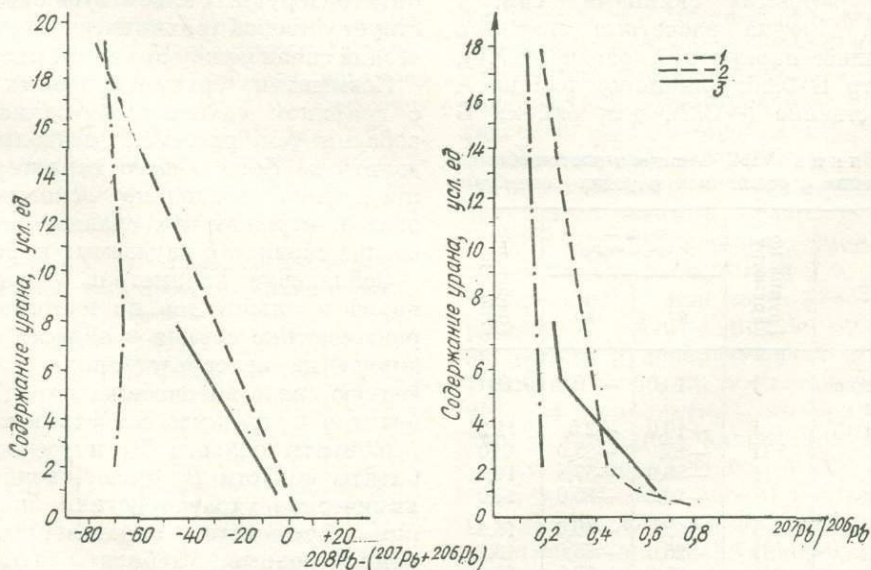


Рис. VI.3. Зависимость содержания урана от изотопных отношений свинца, Альбититы: 1 — по гнейсам, 2 — по мигматитам, 3 — по гранитам

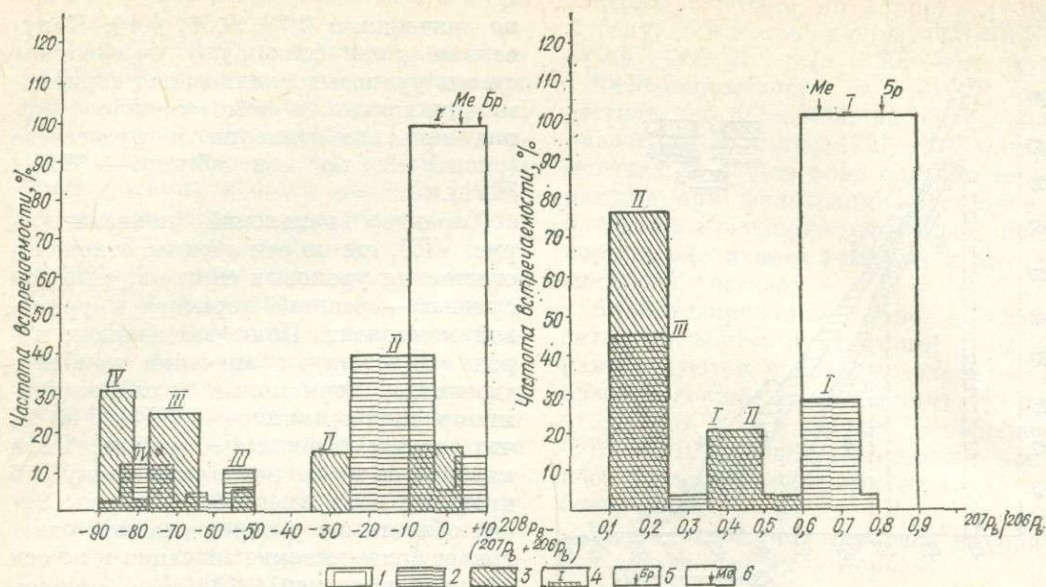


Рис. VI.4. Гистограммы взвешенных частот встречаемости:

1 — вмещающие породы, 2 — альбититы, 3 — альбититы рудные, 4 — номер группы; значения: 5 — по Дж. С. Брауну, 6 — расчетные (медианные)

Фактическое распределение изотопных соотношений внутри полей показано на гистограммах (рис. VI.4). Параметры наиболее представительных групп внутри рассматриваемых выборок приведены в табл. VI.4.

Изотопный состав свинца во вмещающих породах варьирует в узких пределах и близок к значениям, рассчитанным по данным Дж. С. Брауна [45] для рудных неконтаминированных свинцов, хотя рассчитанные авторами медианы смещены в сторону контаминации урановыми свинцами. Так, у Дж. С. Брауна расчетные значения следующие: параметр А равен (+7,1), параметр Б 0,86; для пород района А соответственно (+3,2), для района Б

0,73. Медианные значения свидетельствуют о несколько повышенном фоне урановых свинцов для пород исследуемого района.

Значения группы А-I вмещающих пород соответствуют значения группы А-I альбититов и группы А-I рудных альбититов и т. д. (табл. VI.4), что дает возможность предположить унаследованность изотопного состава свинца альбититов и рудных альбититов от свинца исходных пород. Аналогичное соответствие границ основных групп альбититов и рудных альбититов свидетельствует о тесной геохимической и генетической связи между ними (см. рис. VI.2).

Совмещение границ основных групп с графиком «накопление радиогенной добавки» (см. рис. VI.2) позволило выделить на фоне общего характера распределения несколько основных областей, отражающих главные геохимические связи для изучаемых пород.

Совпадение параметров вмещающих пород и альбититов по изотопной характеристике свинца в области В указывает на непосредственную геохимическую связь вмещающих пород и альбититов в процессе их формирования. Альбититы области  $M_1$  и рудные альбититы области  $P_1$  имеют сходные геохимические характеристики, но между ними существует определенный временной разрыв. Альбититы области  $M_2$  и руды  $P_2$  характеризуются сходной геохимической обстановкой и близки

Таблица VI.4. Свинцово-изотопные соотношения в различных породах докембрия

Порода	Группа по параметру А	$\frac{^{208}\text{Pb}}{^{207}\text{Pb} + ^{206}\text{Pb}}$		Процентное отношение
		от	до	
Вмещающие породы	I	+10,0	-10,0	100
Альбититы	I	+10,0	+2,5	11,2
	II	-2,5	-25,0	43,0
	III	-50,0	-57,5	11,2
	IV	-72,5	-85,0	14,0
Альбититы рудные	I	+5,0	-10,0	16,3
	II	-25,0	-35,0	13,2
	III	-65,0	-77,5	26,4
	IV	-82,5	-90,0	33,0

по параметру В. Возможно, совпадение параметров вмещающих пород и альбититов в области В объясняется наличием диафторических альбититов, формирование которых не связано с рудогенезом. Рудный процесс происходил не адекватно, а пульсационно, что четко фиксируется наличием двух областей  $P_1$  и  $P_2$ , которые имеют расхождение во времени при различной геохимической обстановке. Сближение полей альбититов и руд в областях  $M_2$  и  $P_2$  (при начальной разделенности во времени в областях  $M_1$  и  $P_1$ ) с увеличением радиогенной добавки свидетельствует о полигенности флюидов.

Зависимость изотопного состава свинца от количества урана в породах показано на рис. VI.3. Уран определялся люминесцентным методом.

Привнос урана и накопление урановых и ториевых свинцов в метасоматитах с различным исходным субстратом имеет определенную специфику. Для метасоматитов, образованных по гранитам и мигматитам, установлена прямая связь между увеличением содержания урана и накоплением радиогенной добавки (рис. VI.3). Для метасоматитов, образованных по гнейсам, на фоне роста содержания урана радиогенная добавка варьирует от  $-65$  до  $-75$  (табл. VI.5).

Уран в метасоматитах, образованных по гранитам и мигматитам, в пределах значений от 0,8 до 0,4 накапливался постепенно (рис. VI.3). В интервале 0,4—0,2, соответствующем полю рудных альбититов, привнос урана резко увеличился. Метасоматиты, образованные по гнейсам, обогатились ураном (0,17—0,19 усл. ед.) на заключительной стадии формирования руд.

Прогрессивный этап преобразования пород происходил на фоне повышения температуры, вплоть до образова-

ния гранитного расплава. Последний кристаллизуется при постепенном снижении температуры. Об этом свидетельствуют температуры гомогенизации газовой-жидких включений минералообразующих сред, колеблющихся в гранитоидах от 680 до 420 °С (см. рис. VI.2). Область В с параметрами соотношений изотопов свинца по абсциссе 0,76, по ординате +3 характеризуется температурами около 500 °С. Области  $M_1$  диафторических альбититов, образовавшихся вследствие регрессивного метаморфизма гранитоидных пород, соответствуют температурный интервал 500—300 °С и вариации изотопных соотношений по оси абсцисс от 0,73 до 0,53, по оси ординат от  $-3$  до  $-25$ . По оси ординат область  $M_1$  совпадает с отношением ториевого и суммы урановых свинцов области  $P_1$  рудных альбититов. По оси абсцисс область  $P_1$  имеет параметры от 0,52 до 0,35 и температурный интервал 290—260 °С. Область  $M_2$  альбититов по изотопным и температурным характеристикам близка к области  $P_2$  рудных альбититов. Их можно объединить изотопными соотношениями по оси абсцисс от 0,35 до 0,12, по оси ординат от  $-49$  до  $-93$  в температурном интервале 260—110 °С. Температуры 140—110 °С за счет остаточных растворов свойственны наложенным процессам. Вследствие этих процессов регенерируются урановые минералы, образуются жильный кварц и низкотемпературный альбит.

Полученные данные свидетельствуют о том, что процесс формирования зон натриевого метасоматоза и рудной минерализации полистадийный и унаследованный, формирование зон — логическое завершение ультраметаморфического преобразования пород.

На основании изотопно-геохимических исследований углерода и серы [116, 117], проведенных параллельно со свинцово-изотопными, в системе вмещающие породы — альбититы — рудные альбититы можно проследить эволюцию рудообразующего процесса. Прежде всего, это касается вариаций  $\delta^{13}C$  из карбонатных минералов рудных и безрудных альбититов и вмещающих их пород (табл. VI.6).

Судя по изотопным соотношениям С и О [59], источником углерода являются осадочно-морские карбонаты и  $CO_2$ , возникающий при окислении рассеянного органического вещества осадоч-

Таблица VI.5. Свинцово-изотопная характеристика кристаллических пород докембрия

Порода	Группа по параметру В	$^{207}Pb/^{206}Pb$	Процентное отношение
Вмещающие породы Альбититы	I	0,90—0,60	100
	II	0,75—0,60	28
	III	0,50—0,35 0,25—0,10	19,6 44,8
Альбититы рудные	I	0,50—0,35	19,6
	II	0,25—0,10	5,6

Таблица VI.6. Вариации  $\delta^{13}\text{C}$  и  $\delta^{34}\text{S}$  в ультраметаморфических месторождениях урана, ‰

Порода	$\delta^{13}\text{C}$	$\delta^{34}\text{S}$	Содержание, %	
			C	S
Вмещающие гнейсы — мигматиты — граниты	От $-19,1$ до $-14,3$	От $+11,3$ до $+2,1$	0,06	0,01
	$-15,9$	$+6,5$		
Диафториты	От $-12,1$ до $-10,6$	От $+2,1$ до $-3,1$	0,12	0,05
	$-11,3$	$0,0$		
Метасоматические околорудные и рудные альбититы	От $-6,5$ до $-3,5$	От $-3,1$ до $-11,8$	0,43	0,12—0,54
	$-4,8$	$-8,0$		

Примечание: в числителе — пределы изменений, в знаменателе — среднее значение.

но-метаморфических пород. При исследовании изотопного состава углерода особое внимание уделялось карбонатам, парагенетичным урановым минералам в альбититах, так как считается [188], что уранил-карбонатные комплексы являются основными транспортирующими агентами урановорудного процесса. По вариациям изотопного состава углерода в породах и карбонатах, парагенетичных урановым минералам, можно проследить эволюцию в системе порода — раствор — руда. Цель наблюдений — выяснение источника поступления  $\text{CO}_2$  и урана: двигались ли они по разломам из мантийных глубин или были мобилизованы из вмещающих пород. При исследовании выяснилось, что температуры образования карбонатов, определенные по температурам гомогенизации ( $t_r$ ) газовой-жидких включений, были связаны с изменением  $\delta^{13}\text{C}$ .

Результаты измерений  $t_r$  свидетельствуют о том, что в минералах начальных стадий становления гранитоидов находятся включения, гомогенизация которых происходит при температурах  $680\text{—}520^\circ\text{C}$  [71]. В них обнаружена твердая фаза в виде кристалликов галита, что может свидетельствовать о хлоридно-натриевом составе гранитизирующего раствора. Кальцит встречается в виде мелких чешуек по полевым шпатам. В гнейсах и гранитоидных породах вариации  $\delta^{13}\text{C}$  от  $-19,1$  до  $-14,3$  ‰. Обогащение легким изотопом углерода произошло в результате окисления органического углерода (вероятно, графита) метаморфических пород.

Диафторез ультраметаморфических пород привел к последовательному раскислению плагиоклазов (деанортизации) и образованию альбит-олигокла-

зов, эпидота и тонкозернистых выделений кальцита. Этот процесс характеризуется  $t_r$   $500\text{—}300^\circ\text{C}$ . При таких температурах концентрация ионов  $\text{CO}_3^{2-}$  и  $\text{HCO}_3^-$  была довольно низкой. Поэтому количество индивидуализированных кальцитов в породе незначительно. Большая часть кальция, выделившегося в результате раскисления плагиоклазов, принимает участие в образовании эпидота: олигоклаз + вода + альбит + эпидот. При температурах выше  $300^\circ\text{C}$  активность карбонат- и бикарбонат-иона минимальна. Углекислота находится в растворе в виде  $\text{CO}_2$  или слабо диссоциированной  $\text{H}_2\text{CO}_3$ . Активными анионными формами в таком флюиде являются галлоиды, гидроксильные группы и фосфат-ионы, с которыми, возможно, уран и выносился постгранитными растворами.

Диафторическим преобразованиям пород предшествовала активная тектоническая деятельность вдоль глубинных разломов, по которым мог поступать глубинный  $\text{CO}_2$ , прошедший стадию магматической дифференциации и изотопной гомогенизации. Он мог быть продуктом разложения древних карбонатов, образовавшихся при формировании земной коры и уничтоженных в процессе магматической деятельности. То незначительное количество карбонатов, которое содержится в диафторитах, имеет значения  $\delta^{13}\text{C}_{\text{ср}}$  около  $-11,0$  ‰. Такой изотопный состав они могли иметь в результате изотопного фракционирования углерода, когда в системе  $\text{CO}_2\text{—CaCO}_3$  кальцит обогащается «легким» изотопом, а углекислый газ — «тяжелым». Расчет показал, что при температуре  $350^\circ\text{C}$  в равновесии с  $\text{CaCO}_3$  ( $\delta^{13}\text{C} = -9,7$  ‰) будет находиться  $\text{CO}_2$  ( $\delta^{13}\text{C} = -7,2$  ‰).

Со снижением температуры возрастает роль гидрокарбонат- и карбоната-иона. Под воздействием  $\text{CO}_2$  происходят гидролиз алюмосиликатных пород, образование серицита; в раствор переходит катион натрия, который обуславливает образование миграционно способных натрий-уранил-карбонатных комплексов и вынос урана из пород, первично обогащенных ураном. Интенсивность этого процесса зависит от количества поступающего  $\text{CO}_2$  и температуры, а также ведет к повышению щелочности раствора. Метасоматическая альбитизация пород, образование индивидуализированных зерен карбонатов и осаждение урановых минералов происходят по мере продвижения щелочного раствора сквозь вмещающие породы на стадиях его разгрузки.

Развиваясь по метаморфическим образованиям, метасоматические альбититы унаследуют состав и строение исходных пород. Изменяются как лейкократовые, так и меланократовые составляющие: амфиболы и биотит замещаются хлоритом, актинолитом, щелочными амфиболами и пироксенами (рибекитом и эгирином), калиевые полевые шпаты и олигоклазы — альбитом.

Температура основной рудной стадии, равная  $250^\circ\text{C}$ , определена по  $t_T$  в альбите и кальците, парагенетических урановых минералам. Измеренный изотопный состав углерода безрудных и рудных альбититов имеет близкие значения:  $\delta^{13}\text{C}_{\text{безрудных}}$  от  $-3,5$  до  $-5,8$ ,  $\delta^{13}\text{C}_{\text{рудных}}$  от  $-3,9$  до  $-6,5$ ‰, что может быть доказательством единого источника диоксида углерода метасоматического раствора. В щелочном растворе  $\text{CO}_2$  переходит в ион  $\text{CO}_3^{2-}$ , т. е. при осаждении кальцитов в системе  $\text{CaCO}_3-\text{CO}_3^{2-}$  устанавливается изотопное равновесие. При температуре  $250^\circ\text{C}$  кальциты с измеренным  $\delta^{13}\text{C} = -4,7$ ‰ находятся в изотопном равновесии с  $\text{CO}_3^{2-}$ , у которого рассчитанная величина  $\delta^{13}\text{C} = -6,9$ ‰ [117]. Вероятно, эта величина  $\delta^{13}\text{C}$  будет характерной для рудообразующего флюида. Как известно, такие значения соответствуют  $\text{CO}_2$  глубинного источника. В рудных альбититах органическая форма углерода пока не обнаружена, хотя во флюидах газово-жидких включений переотложенного кварца отмечается большое количество углеводородных составляющих.

В прожилках, сложенных кальцитом, мелкозернистым плохо сдвойникованным альбитом, нормально угасающим кварцем и вкрапленностью мелких зерен идиоморфного пирита, существенной урановой минерализации не обнаружено. Эти минералы являются пострудными. Они образовались при температурах  $130-110^\circ\text{C}$ . Изотопный состав углерода кальцитов  $\delta^{13}\text{C} =$  от  $-2,5$  до  $-15$ ‰. Увеличение  $\delta^{13}\text{C}$  карбонатов из прожилков можно объяснить фракционированием изотопов в системе  $\text{CO}_2-\text{CO}_3^{2-}$ . При температуре ниже  $130^\circ\text{C}$  (температура инверсии) карбонат-ион обогащается  $^{13}\text{C}$  относительно равновесного с ним  $\text{CO}_2$ .

Сульфидные минералы наблюдаются во всех разновидностях слагающих месторождение пород — гнейсах, мигматитах, гранитах, альбититах. Отложение и перекристаллизация сульфидов происходят на протяжении длительного процесса преобразования пород. В гнейсах пирит образует мелкозернистую вкрапленность в виде отдельных плохо ограниченных зерен, ассоциирующих с минералами меланократовых и лейкократовых прослоек. Образование такого пирита синхронно метаморфизму пород, изотопный состав серы в нем изменяется от  $+11,3$  до  $+6,0$ ‰. Гранитизация способствует облегчению  $\delta^{34}\text{S}$  до  $+2,1$ ‰. Содержание общей серы растет от гнейсов ( $C_{\text{Ss}} = 0,1\%$ ) к гранитам ( $C_{\text{Ss}} = 0,2\%$ ). Диафторез гранитоидных пород приводит к изменению изотопного состава серы пиритов, приближая его к метеоритному стандарту ( $\delta^{34}\text{S} = 0,0$ ‰). Пириты в альбититах представлены как сингенетичной вкрапленностью, так и жильной генерацией. Содержание общей серы в альбититах достигает  $0,54\%$ ;  $\delta^{34}\text{S}$  имеет среднее значение  $-8,0$ ‰.

При сопоставлении этих данных с результатами по метаморфическим месторождениям урана железо-карбонатного типа видны аналогичная тенденция привноса в конечные продукты общей серы, преимущественное развитие сульфидной формы и в соответствии с этим — «облегчение» изотопного состава серы в пиритах (см. рис. VI.1). Температура гомогенизации газово-жидких включений в кальците, парагенетичном основной стадии отложения урановых руд на железо-урановом и натрий-урановом типах месторождений, порядка

Таблица VI.7. Сопоставление значений  $\delta D$  и  $\delta^{18}O$  (в ‰) с температурой гомогенизации газовой-жидких включений в ультраметаморфических месторождениях

Порода	Минерал	$\delta D$	$\delta^{18}O$	Температура гомогенизации, °C
Неизменный гранит	Олигоклаз	-64	7,2	800
	Кварц	—	6,4-7,0	—
Гранит альбитизированный	Альбит	-51	1,0	—
	Кварц	—	3,2	390-200
	Кальцит	—	10,9	—
Альбитит	Альбит	От -45	0,7-7,3	—
	Кварц	До -180	3,7	390-200
	Магнетит	—	-9,5	—
	Кальцит	—	10,7-21,5	—

250 °C. Используя диаграммы серы и углерода [117], можно приближенно сделать вывод о физико-химических параметрах рудоносного флюида ( $pH = 5,5-8,5$ , фугитивность кислорода не ниже  $10^{-38}$ ).

В ультраметаморфических месторождениях урана были проведены определения изотопного состава водорода из газовой-жидких включений и кислорода из главных породообразующих минералов неизменных и в различной степени метасоматически проработанных пород [278]. Измерялись температуры гомогенизации газовой-жидких включений (табл. VI.7).

На основании геологических, термобарогеохимических и изотопно-геохимических данных предполагаем, что источником урана могли быть метаморфизирующие осадочно-вулканогенные толщи, первично обогащенные ураном. Уран под влиянием высокотемпературных процессов ультраметаморфизма выносился в виде галлоидных комплексов.

При снижении температуры раствора транспортирующим агентом урана становился глубинный  $CO_2$ , способный образовать натрий-уранил-карбонатный комплекс. Урановые концентрации могут формироваться при изменении физико-химических параметров среды ( $pH, f_{O_2}, t, p$ ), разрушении комплексов и отложении нерастворимых урановых минералов в благоприятных структурных условиях.

Наиболее крупные железорудные месторождения мира расположены на территории древних кристаллических щитов и приурочены, как правило, к железисто-кремнистым формациям архея и протерозоя. Несмотря на их сравнительно хорошую геологическую изученность, спорными являются вопросы

генезиса богатых руд и их взаимоотношения с формациями бедных железистых кварцитов и вмещающих пород.

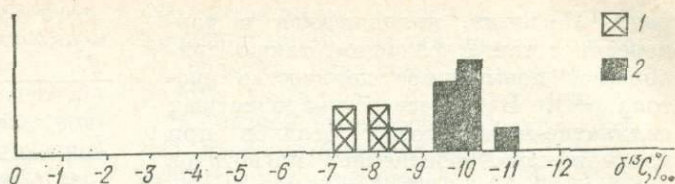
Архейские железорудные месторождения и рудопроявления известны почти на всех континентах мира. Их изотопно-геохимическая изученность неравномерна. Такие исследования проведены в Западной Гренландии (блок Исуа возрастом 3,75 млрд. лет), в европейской части Советского Союза — Чертомлыкском и Сурском районах Украинского щита, на Околовском месторождении в Белоруссии, Костомукшском — в Карелии, а также в породах федоровской свиты (Алдан), на некоторых месторождениях Западной Австралии и Южной Африки.

Анализ изотопных данных по породам блока Исуа показал, что сульфиды характеризуются незначительными колебаниями  $\delta^{34}S$  ( $\delta^{34}S_{ср} = +0,5 ‰$ ), что свидетельствует об отсутствии сульфатредуцирующих процессов. Значение  $\delta^{13}C_{орг}$  находится в интервале от  $-5,9$  до  $-24,9 ‰$ . Это, по-видимому, связано с биогенной природой органики. Величины  $\delta^{18}O$  в кремнистых породах варьируют от  $+12,9$  до  $+20,4$ , что характерно для силикатов осадочного или диагенетического генезиса, а в магнетитах из железорудных пород от  $+1,1$  до  $+7,7 ‰$ . Определение изотопного состава углерода и кислорода из карбонатов вмещающих пород показало, что величина  $\delta^{13}C$  колеблется от  $-6,9$  до  $+5,4$  при наибольшей плотности результатов около  $0 ‰$ , а  $\delta^{18}O$  от  $8,9$  до  $+24,1 ‰$  при максимальной встречаемости значений около  $15 ‰$ .

В. И. Виноградов [55], изучая федоровскую свиту Алдана возрастом 3,0-3,5 млрд. лет, обнаружил сульфатные отложения, которые считают-

Рис. VI.5. Вариации изотопов углерода в карбонатах районов:

1 — Сурского, 2 — Чертомлыкского



ся древними эвапоритами. По изотопному составу серы сульфаты Западной Австралии и Южной Африки сходны (от 3 до 10 ‰). Сульфиды же, встречающиеся с сульфатами, характеризовались значениями  $\delta^{34}\text{S}$ , весьма близкими к метеоритному стандарту (от +3,6 до -3,8 ‰).

Более подробные и комплексные исследования по архейским железорудным формациям европейской части СССР проведены в последние годы в Отделении металлогении ИГФМ АН УССР<sup>3</sup>.

Бедные железистые руды (железистые сланц-кварциты) Сурского и Чертомлыкского районов относятся к железорудной формации вулканогенно-осадочного типа архейского возраста.

В Сурском районе железные руды сочетаются с метатугфами, а в Чертомлыкском — с метапесчаниками и парасланцами. Отличия состоят в том, что в составе продуктивных горизонтов Сурского района больше силикатов, а в рудах Чертомлыкского района больше магнетита и карбонатов. Определенные различия между рудами этих районов выявлены также в результате исследования изотопного состава углерода графита, а также кислорода карбонатов и магнетита (рис. VI.5).

Значения  $\delta^{13}\text{C}$  и  $\delta^{18}\text{O}$  карбонатных минералов из рудных горизонтов обоих районов несколько отличны. В Чертомлыкском районе они больше обогащены легким  $\delta^{13}\text{C}$  и тяжелым  $\delta^{18}\text{O}$ :  $\delta^{13}\text{C}$  в Сурском районе от -7,2 до -8,7, в Чертомлыкском от -8,5 до -11,0 ‰;  $\delta^{18}\text{O}$  соответственно +4,0 и +14,7 ‰.

Различия в изотопном составе углерода карбонатов в одной и той же вулканогенно-осадочной железорудной формации на ее отдельных участках связано с участием в их образовании  $\text{CO}_2$  различного источника. В Сурском районе, по-видимому, главным источ-

ником были вулканические экзгаляции с привнесом глубинного  $\text{CO}_2$  с  $\delta^{13}\text{C} = -7,0$  ‰ (рис. VI.5). В Чертомлыкском районе кластогенного материала больше и количественные запасы железа во много раз выше, в образовании сидероплезитов принимало участие окисленное органическое вещество; сидериты здесь имеют осадочно-диагенетическое происхождение (среднее  $\delta^{13}\text{C}_{\text{карб}} = -10,2$  ‰). Изотопный состав кислорода в карбонатах также подтверждает такое предположение.

По изотопному составу кислорода магнетиты обоих районов мало отличаются, но в магнетитах Чертомлыкского района отмечена некоторая тенденция к повышенному содержанию изотопа  $^{18}\text{O}$ . Можно предположить, что в процессе метаморфизма происходил изотопный обмен в системе  $\text{Fe}_3\text{O}_4-\text{CO}_2$ .

Околовское месторождение железистых кварцитов (Белоруссия) вулканогенно-осадочного генезиса также архейского возраста, но метаморфизовано в эпидот-амфиболитовой фации [145]. Силикатно-магнетитовые кварциты представлены роговообманко-магнетитовыми и куммингтонит-магнетитовыми, реже клинопироксен-магнетитовыми и клинопироксен-амфибол-магнетитовыми разностями. Рудовмещающие породы — плагиогнейсы биотитовые, амфиболовые, биотит-амфиболовые, преимущественно среднего состава.

По значениям  $\delta^{18}\text{O}$  магнетиты из железосодержащих и вмещающих пород мало отличаются между собой: интервал вариаций  $\delta^{18}\text{O}$  от -1,8 до +2,5 ‰. Такие значения обычно характерны для магнетитов, образовавшихся при осадочном или диагенетическом процессах и унаследовавших изотопный состав воды бассейна осадконакопления.

Некоторый разброс в значениях  $\delta^{18}\text{O}$  связан с составом первичного осадка и его преобразованием при метаморфизме. Если исходные отложения содержали карбонаты, то при метаморфизме во флюиды переходит  $\text{CO}_2$ , обогащенный тяжелым изотопом кисло-

<sup>3</sup> Анализы и их интерпретация выполнены коллективом отдела геохимии стабильных изотопов (И. З. Коростышевский, Ф. И. Березовский, Л. Т. Савченко, О. В. Гнатенко и др.).

рода. Магнетит, находящийся в равновесии с таким флюидом, также приобретает повышенное количество изотопа  $^{18}\text{O}$ . В случае бескарбонатных силикатно-магнетитовых осадков при метаморфизме «обеднение» магнетитов изотопом связано с фракционированием изотопов кислорода при высоких температурах в системе  $\text{Fe}_3\text{O}_4 - \text{CO}_2$ , при котором кварц обогащается изотопом  $^{18}\text{O}$ , а магнетиты изотопом  $^{16}\text{O}$ . Таким образом, отклонение значений  $\delta^{18}\text{O}$  в положительную или отрицательную область зависит от состава первичного осадка, температуры метаморфизма, но эти колебания не выходят за пределы, характерные для осадочно-диагенетических магнетитов. Изотопная геохимия углерода из глубокометаморфизированной толщи Околовского района (эпидот-амфиболитовая и амфиболитовая фация) базируется на изучении трех групп углерода. Первую составляет восстановленный углерод, его изотопный состав ( $19,0 - 21,2 \text{ ‰}$ ) весьма однороден и отвечает его органической природе; вторую — окисленный до карбоната органический углерод с изотопным составом от  $-5,8$  до  $-8,9 \text{ ‰}$ . Утяжеление значений  $\delta^{13}\text{C}$  произошло из-за смешивания  $\text{CO}_2$  (за счет окисления органического углерода с  $\text{CO}_2$ ) и  $\text{H}_2\text{O}$  продуктов декарбонатизации осадочных карбонатов. В третью группу входят карбонаты из зон развития кальцифиоров. Интервал вариаций  $\delta^{13}\text{C}$  от  $-0,9$  до  $-5,2 \text{ ‰}$ . Вероятнее всего, развитие кальцифиоров происходило по карбонатным породам морского происхождения. Некоторое обогащение изотопом  $^{12}\text{C}$  произошло под влиянием  $\text{CO}_2$  окисленной органики из терригенных толщ при метаморфизме.

В глубокометаморфизованных толщах района первоначальные формы сульфидов не сохранились. Анализ на изотопный состав серы были подвергнуты переотложенные пириты из зон развития метасоматитов. Их изотопный состав ( $\delta^{34}\text{S}$   $5,0 - 8,7 \text{ ‰}$ ) соответствует сере осадочного происхождения.

Таким образом, исследование вариаций изотопов кислорода, серы и углерода на Околовском месторождении железистых кварцитов показало, что первичным субстратом были осадочные и вулканогенные породы, содержащие карбонаты, магнетиты, органическое вещество.

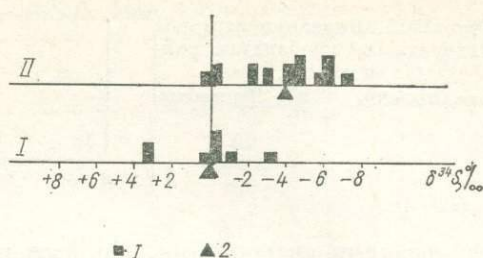


Рис. VI.6. Изотопный состав серы сульфидов Костомукшского месторождения железистых кварцитов:

I — изотопный состав серы сульфидов, 2 — средние значения  $\delta^{34}\text{S}$ . породы серий: I — контоксской, II — гимольской

Железорудная толща архея Костомукшского района на нескольких уровнях представлена железистыми кварцитами, вулканогенными, вулканогенно-осадочными и осадочными породами.

Изотопный состав серы из сингенетических пиритов различных метаморфических серий различен. Для пород контоксской серии, представленной вулканогенно-осадочными породами,  $\delta^{34}\text{S}$  составляет  $0,4$  при вариациях от  $+3,6$  до  $-3,4 \text{ ‰}$  (рис. VI.6).

В сульфиде пород гимольской серии отклонение  $\delta^{34}\text{S}$  более чувствительно: от  $-0,2$  до  $-7,3 \text{ ‰}$ . В породах этих серий намечаются различия в изотопном составе углерода. В породах контоксской серии при содержании углерода  $0,12 - 1,82 \text{ ‰}$  вариации  $\delta^{13}\text{C}$  укладываются в значения от  $-16,2$  до  $-40,1 \text{ ‰}$ . Несколько больше его в породах гимольской серии, что практически не влияет на вариации  $\delta^{13}\text{C}$ : от  $-20,7$  до  $-30,8 \text{ ‰}$ . Значения  $\delta^{18}\text{O}$  магнетитов Костомукшского района практически не отличаются от таковых Околовского месторождения: от  $+1,2$  до  $+4,4 \text{ ‰}$  ( $\delta^{18}\text{O}$  равно  $+2,8 \text{ ‰}$ ), что характерно для осадочно-диагенетических оксидов железа.

Таким образом, анализ результатов изотопно-геохимических исследований архейских железорудных месторождений указывает на близость генетических процессов при их формировании:

1. Несмотря на значительную пространственную разобщенность исследованных архейских железорудных месторождений и принимая во внимание особенности накопления железорудных толщ, общим в их образовании является участие органического вещества. Органическое вещество имело явно биогенное происхождение. По образному выражению М. Шидловского [274], это

был золотой век существования фотосинтезирующих пурпурных бактерий в архейских водоемах

2. Изотопный состав серы свидетельствует о том, что преобладающее значение играли постпалеовулканические гидротермы как источник серы сульфидов в железорудных толщах (отмеченное фракционирование  $\delta^{34}\text{S}$  незначительно, а величина  $\delta^{34}\text{S}_{\text{ср}}$  близка к метеоритному стандарту).

3. В архейских водоемах нашей планеты преобладало «сульфатное дыхание» [274], которое предшествовало кислородному. Ощутимый резервуар кислорода образовался в верхнем архее на границе с протерозоем как результат жизнедеятельности фотосинтеза бактерий. В то же время в значительном количестве появляются продукты сульфатредуцирующих микробиологических процессов (ощутимые отклонения  $\delta^{34}\text{S}$  в сторону увеличения изотопа  $^{32}\text{S}$ ).

4. Изотопный состав кислорода указывает на явно осадочно-диагенетическую природу первоначальных железистых минералов, причем вначале источником кислорода в водоемах служили фотосинтезирующие бактерии, а затем сульфатредуцирующие микроорганизмы. Процессы метаморфизма привели к образованию окисных минералов.

Классическим примером протерозойских железорудных месторождений является Криворожский железорудный район. Изотопно-геохимические исследования проводились многими авторами, начиная с 1965 г. [20, 23, 271].

В строении Криворожского железорудного бассейна выделяют три структурно-тектонических района: Южный, Саксаганский (Центральный) и Северный. Геологическое строение и история развития каждого имеет свои особенности [27].

В Южном районе для пиритов из пород нижней (скелеватской) свиты характерна сера, изотопный состав которой близок к метеоритному стандарту:  $\delta^{34}\text{S}_{\text{ср}} = -0,1$  при вариациях от  $-1,8$  до  $+0,5$  ‰. В породах скелеватской свиты содержится незначительное количество карбонатов (0,1–1,0 %), а изотопный состав колеблется от  $-17,5$  до  $-23,5$  ‰;  $\delta^{13}\text{C}_{\text{ср}}$  составляет  $-21,9$  ‰. Судя по изотопному составу серы и углерода, формирование пород и сульфидных минералов скелеватской свиты происходило при достаточном количе-

стве органического вещества биогенного происхождения в водах протерозойского водоема, куда поступали сероводородные эксгаляции палеовулканов.

В средней (саксаганской) свите района изотопный состав серы сульфидов существенно не отличается от метеоритного стандарта ( $\delta^{34}\text{S}_{\text{ср}} = -0,5$  ‰). Однако в отличие от сульфидов подстилающих пород в них определена большая вариация значений  $\delta^{34}\text{S}$  (от  $-6,4$  до  $+3,5$  ‰). Следует отметить, что  $\delta^{34}\text{S}_{\text{ср}}$  сульфидов, отобранных из железистых и сланцевых горизонтов свиты, весьма близок: для железистых горизонтов  $-0,3$ , для сланцевых  $-0,9$  ‰. Более детальные исследования показали вариации  $\delta^{34}\text{S}$  в силикат-карбонатно-магнетитовых кварцитах от  $-3,5$  до  $-6,0$ , а в гематит-магнетитовых кварцитах от  $-5,5$  до  $-12,0$  ‰. В общем по разрезу железорудной свиты отмечается постепенное увеличение удельного веса изотопа  $^{32}\text{S}$  в сульфидах.

Аналитическими работами доказано, что распределение  $\text{C}_{\text{орг}}$  и  $\text{C}_{\text{карб}}$  в породах саксаганской свиты неравномерное и зависит от литологического состава. В кварц-серицитовых сланцах среднее содержание  $\text{C}_{\text{орг}}$  вдвое превышает содержание  $\text{C}_{\text{карб}}$ , в кварц-хлорит-биотитовых сланцах содержание  $\text{C}_{\text{карб}}$  втрое больше, чем  $\text{C}_{\text{орг}}$ ; в силикат-карбонатно-магнетитовых и железистых кварцитах  $\text{C}_{\text{орг}}$  не превышает сотых долей процента. Соответственно формам углерода в породах определен его изотопный состав. Для органической формы углерода пород свиты вариации  $\delta^{13}\text{C}$  составляют от  $-9,5$  до  $-24,2$  ‰ ( $\delta^{13}\text{C}_{\text{ср}} = -19,9$  ‰). В исследованных сидеритах саксаганской свиты значения  $\delta^{13}\text{C}$  равны от  $-4,3$  до  $-16,2$  ‰ ( $\delta^{13}\text{C}_{\text{ср}} = -11,8$  ‰).

В породах Центрального (Саксаганского) района, метаморфизованных до стадии зеленых сланцев, сера пиритов скелеватской свиты по изотопному составу также близка к метеоритному стандарту ( $\delta^{34}\text{S}_{\text{ср}} = -0,2$  ‰), причем для низов разреза отмечены незначительные вариации  $\delta^{34}\text{S}$ , а наибольшее отклонение от метеоритного стандарта ( $-5,7$  ‰) в верхах свиты. В пиритах саксаганской свиты отмечен относительно большой разброс значений  $\delta^{34}\text{S}$ , особенно в железистых горизонтах (от  $-16,7$  до  $+1,6$ ).

В Северном районе отмечают метаморфизм пород до амфиболитовой и

гранулитовой стадии и наличие широко развитого железо-магнезиально-щелочного и кальций-углекислого метасоматоза.

Изотопный состав серы из пиритов отложений нижней свиты района также близок к метеоритному стандарту ( $\delta^{34}\text{S}_{\text{ср}} = -0,9\text{‰}$ ). Сера сульфидов из отложений средней свиты несколько сильнее обогащена изотопом  $^{32}\text{S}$  ( $\delta^{34}\text{S}_{\text{ср}} = -2,1$  при разбросе значений от  $-9,9$  до  $+4,6\text{‰}$ ). Средние значения  $\delta^{34}\text{S}$  для пиритов из железистых и сланцевых горизонтов средней свиты близки между собой: для железистых горизонтов  $-2,8$ , для сланцевых  $-1,4\text{‰}$ .

Сера пиритов из отложений гданцевской свиты обогащена изотопом  $\delta^{34}\text{S}$  (величина  $\delta^{34}\text{S}_{\text{ср}}$  для кварц-биотитовых и углисто-биотитовых микросланцев  $+10,3$ , для доломитов и карбонатизированных пород  $+18,7\text{‰}$ ).

Для гданцевской свиты характерен наибольший размах вариаций  $\delta^{13}\text{C}_{\text{орг}}$ : от  $-12,6$  до  $-36,3\text{‰}$ . Углерод карбонатов имеет значение  $\delta^{13}\text{C}$  такое же, как в обычных осадочных карбонатах ( $\delta^{13}\text{C}_{\text{ср}} = 0\text{‰}$ ).

В протерозое (на примере месторождений Криворожского района) накопление вмещающих толщ и железистых осадков происходило в характерных условиях (рис. VI.7, VI.8).

1. Во время образования пород скелетатской свиты накапливались сульфиды с вариациями  $\delta^{34}\text{S}$ , близкими к метеоритному стандарту, величины  $\delta^{13}\text{C}$  имеют резко отрицательные значения (до  $-23,5\text{‰}$ ). Такие сочетания значений  $\delta^{34}\text{S}$  и  $\delta^{13}\text{C}$  свидетельствуют о том, что в период накопления толщи сульфатредуцирующих бактерий еще не существовало. Накопление органического вещества, вероятнее всего, связано с процессами жизнедеятельности пурпурных водорослей с фотосинтезирующим эффектом.

2. При отложении осадков саксанганской (железородной) свиты процессы сульфатредукции были распространены гораздо больше, но ограниченное количество кислорода в атмосфере не позволяло широко распространиться этому процессу. Изотоп-

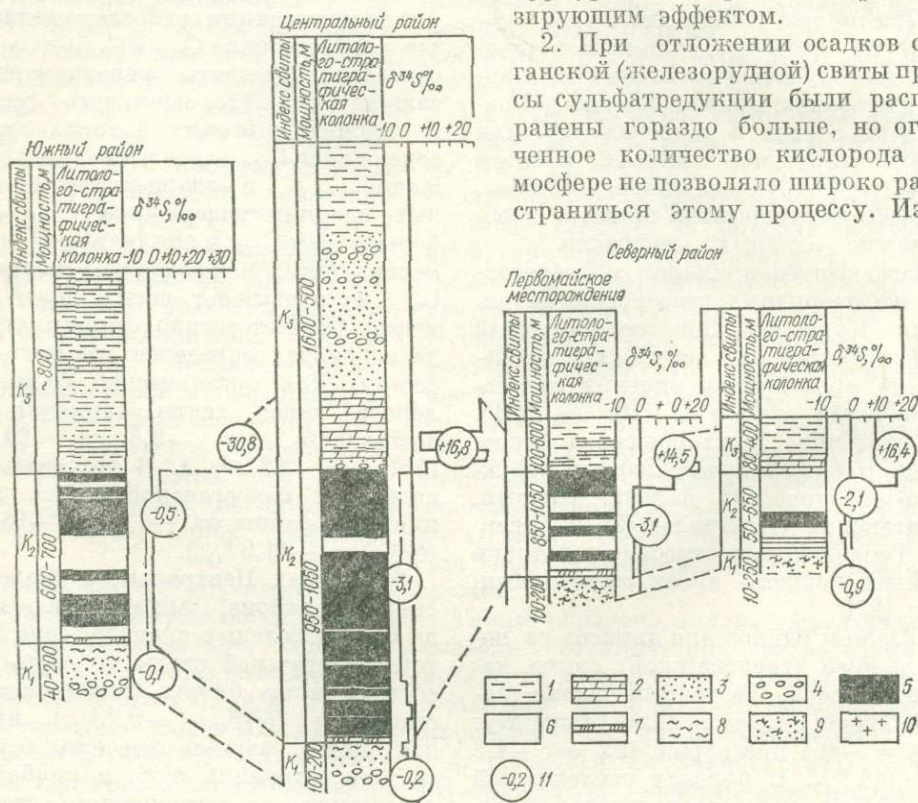


Рис. VI.7. Стратиграфическая схема Криворожского бассейна с данными изотопного состава серы:

1 — биотитовые, кварц-биотитовые, углисто-биотитовые, кварц-актинолитовые, охристые сланцы, К<sub>3</sub>; 2 — доломиты, известняки, тальк-карбонатные и актинолит-карбонатные породы, К<sub>3</sub>; 3 — кварциты, песчаники; 4 — конгломераты; 5 — железистые роговики с подчиненными прослоями сланцев железистых горизонтов, К<sub>2</sub>; 6 — сланцы сланцевых горизонтов, К<sub>2</sub>; 7 — актинолитовые, хлорит-тальк-актинолитовые и другие сланцы талькового горизонта, К<sub>1-2</sub>; 8 — филлитовые сланцы, К<sub>1</sub>; 9 — кварц-сланцевые сланцы, слюдяные кварциты, К<sub>1</sub>; 10 — биотитовые гнейсы, кварц-биотитовые сланцы, К<sub>1</sub>; 11 — средние значения  $\delta^{34}\text{S}$  по свитам

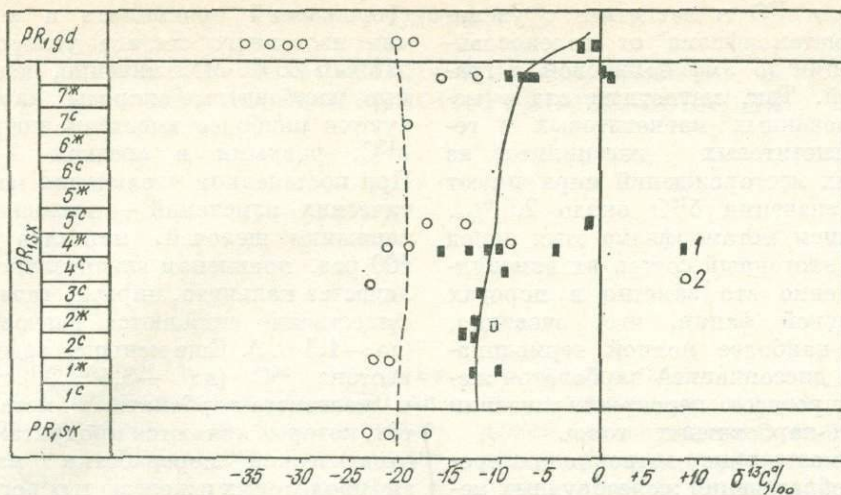


Рис. VI.8. Вариации изотопного состава углерода на [фациальном разрезе Кривого Рога:

1 — карбонаты, 2 — графиты

ный состав углерода ( $\delta^{13}C_{\text{ср}} = 0\text{‰}$ ) указывает на осаждение докембрийских карбонатов хемогенным путем. В образовании сидеритов, возможно, участвовало окисленное органическое вещество, что подтверждается относительно повышенным содержанием изотопа  $^{12}C$ .

Я. Н. Белевцев, И. П. Луговая и Ю. П. Мельник [24] по вариациям  $\delta^{18}O$  доказали, что накопление железистых минералов в этой толще происходило в осадочно-диагенетических условиях. Самые низкие значения  $\delta^{18}C$  отмечены в магнетите гематитовых и гематит-магнетитовых роговиков (1,3—4,0, среднее 2,6 ‰). Наиболее легкий изотоп кислорода (1,3—3,0 ‰) в этой группе имеют гематиты из пород, не содержащих силикатов и бедных карбонатами. Изотопный состав кислорода гематита близок к изотопному составу кислорода оксидов железа ( $\delta^{18}O = 2\text{—}3\text{‰}$ ), образовавшегося в изотопном равновесии со средней океанической водой при температурах 20—30 °C. На основании этого можно считать, что гематит и магнетит в гематитовых и гематит-магнетитовых роговиках имеют гидроксильную диагенетическую природу первичного вещества.

3. Во время накопления осадков гданцевской свиты наиболее широко были распространены процессы сульфатредукции. Вариации  $\delta^{34}S$  для пиритов из этой свиты составляют от +9,8 до +30,8 ‰. Процессы сульфатредукции интенсифицировались по мере утилизации во времени атмосферного  $CO_2$  за счет развития и захоронения органи-

ки. Повсеместное обогащение серы пиритов из отложений гданцевской свиты  $\delta^{34}S$  и близость средних значений  $\delta^{34}S$  для различных районов свидетельствуют о том, что на завершающей стадии формирования протерозойской геосинклинали резко изменились физико-химическая обстановка и условия осадконакопления. Резкое различие изотопного состава серы сульфидов разных толщ может служить критерием для отнесения отдельных блоков к той или иной части разреза.

Метаморфизм протерозойских образований и наложенные метасоматические процессы по-разному влияли на изотопный обмен серы, углерода и кислорода.

Региональный метаморфизм привел к перекристаллизации и перераспределению сульфидов в породах. В результате образовались различные текстуры вторичной сульфидной минерализации: секущие прожилки, небольшие линзы, метакристаллы пирита.

Во всех случаях наши исследования показали, что в переотложенных тектурных обособлениях количество изотопа  $^{32}S$  систематически увеличивалось. Величина  $\delta^{34}S$  при этом изменялась в среднем на 2—3 ‰. Такое же незначительное изменение изотопного состава серы зафиксировано нами [20] при процессах динамометаморфизма и контактового термального изменения протерозойских толщ.

При метаморфических процессах существенно изменяются изотопные вариации O и S. Установлено увеличение

содержания  $^{18}\text{O}$  в магнетите с увеличением метаморфизма от зеленосланцевой фации до амфиболитовой и гранулитовой. Так, магнетиты слабо метаморфизованных магнетитовых и гематит-магнетитовых джеспилитов из различных месторождений мира имеют средние значения  $\delta^{18}\text{O}$  около  $2,5\text{‰}$ . С усилением метаморфизма этих пород валовый изотопный состав их изменялся. Особенно это заметно в породах гранулитовой фации, что, очевидно, вызвано наиболее полной термодинамической диссоциацией карбонатов железа в процессе перекристаллизации железисто-карбонатных толщ.

Метасоматические изменения протерозойских образований железорудных ме-

сторождений проявились и в различии изотопного состава углерода. По данным Б. Ф. Мельниченко, неизменные карбонатные породы характеризуются наиболее высокими значениями  $\delta^{13}\text{C}$ , равными в среднем  $+3,2\text{‰}$ . При постепенном увеличении метасоматических изменений — повышении содержания щелочей, металлов в 10—100 раз, появлении значительного количества кальцита, пирита, галенита — существенно снижаются значения  $\delta^{13}\text{C}$  (до  $-1,5\text{‰}$ ). Еще меньшее содержание изотопа  $^{13}\text{C}$  (до  $-3,5\text{‰}$ ) отмечено в железисто-карбонатных метасоматитах, которые являются продуктами метасоматической переработки магнетит-амфиболитовых и железистых роговиков.

## ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ МЕТАМОРФОГЕННОГО РУДООБРАЗОВАНИЯ

Обобщающими работами последних лет по рудообразованию [16, 228] показана определяющая роль метаморфизма в формировании большинства эндогенных рудных месторождений и необходимость использования механизмов теплопереноса в недрах для обоснования энергетики рудообразования.

Поскольку поставленные задачи взаимосвязаны и их решение имеет прин-

ципальное значение для теории рудообразования и поисков рудных залежей, целесообразно, выполнив оценочные расчеты теплопереноса и теплогенерации для типовых процессов образования метаморфогенных фаций, выяснить энергетическую обоснованность альтернативных гипотез магматического и метаморфического рудообразования для сходных термодинамических условий.

### VII.1. КОНДУКТИВНО-КОНВЕКТИВНЫЕ МОДЕЛИ, ОБЕСПЕЧИВАЮЩИЕ МЕТАМОРФОГЕННОЕ РУДООБРАЗОВАНИЕ

В качестве типового примера рассмотрим палеореконструкцию термобарических условий образования в Криворожской протерозойской геосинклинали железистых кварцитов из первичных вулканогенно-осадочных железистых пород. Проанализируем также растворение и переотложение  $\text{SiO}_2$ , происходящие в разрезе этого региона [25].

Геологические и физико-химические условия этапов образования указанных железистых кварцитов, в частности, мобилизации и выноса к океану растворенного железа, детально рассмотрены в работах [15, 16, 83, 173].

Нами для решения энергетических вопросов рудообразования принята следующая геологическая модель: предполагается, что железистые кварциты Криворожья сформировались в амфиболитовую фацию метаморфизма ( $V_3$ , по классификации В. С. Соболева [232]) при температуре около  $500^\circ\text{C}$  и давлении около 200 МПа [16]. При этом входящие в их состав минералы железа претерпели следующие изменения: оксиды — гетит  $\rightarrow$  гематит  $\rightarrow$  магнетит, силикаты — миннесотант  $\rightarrow$  грюнерит  $\rightarrow$  фаялит [174]. Давление в 200 МПа соответствует глубине залегания рассматриваемых пород около 7 км в условиях протерозойской геосинклинали,

в пределах которой глубина раздела Мохо могла достигать 30 км, а температура и давление на этом разделе могли составлять  $600^\circ\text{C}$  и 1000 МПа [244].

Поскольку неизвестны какие-либо геологические или геофизические материалы, позволяющие предположить наличие в районе Криворожья интрузивов, расположенных близко к поверхности, которые могли бы обеспечить необходимый для метаморфизации контактовый прогрев пород на глубинах 7 км, рассмотрим возможные механизмы теплопереноса от верхней мантии и примем в качестве наиболее достоверного тот из них, который обеспечит требуемый прогрев первично-осадочных железисто-кремниевых образований.

В принятых моделях теплопереноса (рис. VII.1) рассматриваются следующие механизмы вертикального переноса тепла в земной коре при соответствующих граничных условиях:

I — кондуктивный теплоперенос в интервале глубин 0—30 км;

II — кондуктивно-конвективный теплоперенос в интервале глубин 0—30 км. В обоих случаях граничные условия на поверхности Земли  $10^\circ\text{C}$  (граничное условие первого рода);

III — кондуктивно-конвективный теплоперенос в интервале глубин 7—30 км,

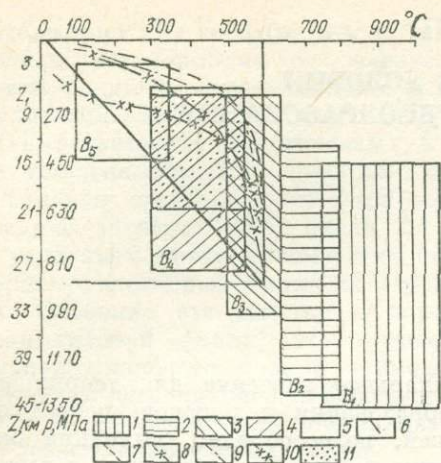


Рис. VII.1. Обоснование модели теплопереноса в земной коре, обеспечивающей температурный режим, необходимый для метаморфогенного образования железистых кварцитов в протерозойских геосинклиналиях (на примере Кривого Рога).

Зоны фаций метаморфизма (по В. С. Соболеву, 1970):

1 — гранулитовой ( $B_1$ ), 2 — амфиболитовой ( $B_2$ ), 3 — эпидиот-амфиболитовой ( $B_3$ ), 4 — зеленых сланцев ( $B_4$ ), 5 — цеолитовой ( $B_5$ ). Термограммы, соответствующие механизмам восходящего теплопереноса: 6 — кондуктивного до земной поверхности; кондуктивно-конвективного до земной поверхности при скорости фильтрации: 7 — 3 мм/год, 8 — 1,5 мм/год; 9 — кондуктивно-конвективного в интервале 7—30 км и кондуктивного от глубины 7 км до земной поверхности; 10 — при нисходящей фильтрации в интервале 0—7 км со скоростью 1 см/год и восходящей в интервале 7—30 км со скоростью 3 мм/год. 11 — поле термодинамических условий метаморфизации железистых пород до железистых кварцитов

Граничное условие на глубине 7 км учитывает кондуктивный теплоперенос в перекрывающих толщах и теплообмен на поверхности Земли (граничное условие третьего рода).

IV — в отличие от модели III здесь предполагается наличие нисходящего конвективного теплопереноса от земной поверхности до глубины 7 км. С глубины 30 до 7 км предполагается восходящий конвективно-кондуктивный теплоперенос.

Во всех случаях температура на глубине 30 км принята равной 600 °C (граничное условие первого рода). Дифференциальное уравнение, описывающее установившийся восходящий конвективно-кондуктивный теплоперенос в недрах, может быть записано в виде [159]

$$\lambda \frac{\partial^2 t}{\partial z^2} - \rho c v \frac{\partial t}{\partial z} \pm \Delta Q = 0, \quad (\text{VII.1})$$

где  $t$  — температура, °C;  $z$  — глубина, м;  $\rho$  — плотность водного флюида, кг/м<sup>3</sup>;  $c$  — теплоемкость водного флюида, Дж/г · град;  $v$  — скорость фильтрации водного флюида, см/с;  $\Delta Q$  — теплота, выделяющаяся или поглощающаяся при экзо- и эндотермических реакциях в процессе метаморфогенно-

го превращения минералов, кал/г;  $\lambda$  — коэффициент теплопроводности пород, Вт/град.

Граничные условия для первой и второй теплофизической модели имеют вид

$$z_0 = 0, t = t_0 \text{ и } z = z_1, t = t_1. \quad (\text{VII.2})$$

Решением уравнения (VII.1) при граничных условиях (VII.2) для модели I (кондуктивный теплоперенос,  $v = 0$ ) можно получить распределение температур по глубине, описываемое выражением

$$t = t_0 + (t_1 - t_0) \frac{z}{z_1}. \quad (\text{VII.3})$$

Для модели II соответствующее решение будет иметь вид [159]

$$t = t_0 + (t_1 - t_0) \frac{e^{pz} - 1}{e^{pz} - 1}. \quad (\text{VII.4})$$

Граничные условия для третьей модели переноса тепла могут быть записаны в виде

$$z = 0, \rho c v t_1 - \lambda \frac{\partial t}{\partial z} = k(t - t^B);$$

$$z = z_1, t = t_1. \quad (\text{VII.5})$$

Начало координат совмещено с отметкой — 7000 м. Для этой модели решение уравнения (VII.1) с граничными условиями (VII.5) будет иметь вид [179]

$$t = \frac{\left[ t_1 \left( \frac{p\lambda}{k} + 1 \right) - t_0 \right] e^{pz} + t_B e^{pz_2} - t_1}{\left( \frac{p\lambda}{k} + 1 \right) e^{pz_2} - 1}, \quad (\text{VII.6})$$

где  $p = \frac{c\rho v}{\lambda}$ ;  $k = \left( \frac{1}{\alpha} + \sum_{i=1}^n \frac{m_i}{\lambda_i} \right)^{-1}$ ;  $t$  —

средняя температура воздуха;  $\alpha$  — коэффициент теплопередачи от поверхности Земли к атмосфере;  $m\lambda_i$  — мощность и коэффициент теплопроводности перекрывающих пластов в интервале 0—7 км.

Для четвертой модели приняты граничные условия первого рода:  $z_0 = 0$ ;  $t = t_0$ ;  $z_2 = 30$  км;  $t_2 = 600$  °C;  $z_1 = 7$  км;  $t_1$  определяется из условия теплового баланса в точке  $z_1$ . Предполагаем, что: а) кондуктивный тепловой поток на земной поверхности  $q(z_0) = 40$  Вт/м<sup>2</sup> · с; б) на глубине  $z_2 = 30$  км для принятых условий конвективно-кондуктивного теплопереноса ( $v = 3$  мм/год); значением кондуктивного теплового потока, как показывают вы-

полненные оценочные расчеты, можно пренебречь,  $q(z_2) = 0$ . Тогда температура на глубине  $z_1$  определяется выражением

$$t_1 = \frac{v_1 t_0 + v_2 t_2 - \frac{q}{c\rho}}{v_1 + v_2}, \quad (\text{VII.7})$$

где  $v_1$  и  $v_2$  — скорости фильтрации воды (нисходящая) и водного флюида (восходящая) соответственно.

Распределение температур в верхнем участке с нисходящим движением при учете знака направления скорости фильтрации описывается формулой (VII.4), а распределение температур в нижнем участке с восходящим движением флюида формулой

$$t = t_1 + (t_2 - t_1) \frac{e^{\rho(z-z_1)} - 1}{e^{\rho(z_2-z_1)} - 1}. \quad (\text{VII.8})$$

Проведенные расчеты показали (см. рис. VII.1): 1) кондуктивный теплоперенос может обеспечить на глубине 7 км температуру порядка  $150^\circ\text{C}$ ; 2) кондуктивно-конвективный теплоперенос через всю толщу пород при восходящей скорости фильтрации  $v \sim 1,5$  мм/год ( $0,5 \cdot 10^{-8}$  см/с) прогревает породы на глубине 7 км до температуры  $\sim 360^\circ$ , а увеличение скорости до  $\sim 3$  мм/год обуславливает увеличение температуры до  $\sim 500^\circ\text{C}$ ; 3) для случая конвективно-кондуктивного прогресса толщи в интервале глубин от 30 до 7 км и только кондуктивного механизма переноса тепла в вышележащих пластах температура на глубине 7 км достигает  $500^\circ\text{C}$  при скорости фильтрации  $\sim 1,5$  мм/год; 4) нисходящая конвекция от земной поверхности со скоростью фильтрации 10 (до глубины 7 км) и восходящая — с глубины 30 км со скоростью 3 мм/год формируют специфическое распределение температур. До глубины 5 км температура поднимается только до  $30^\circ\text{C}$ , затем резко повышается и на глубине 7 км достигает  $132^\circ$ , а на глубине 16 км —  $550^\circ\text{C}$ , после чего нарастание температуры происходит довольно медленно.

Геологические данные о степени метаморфизма пород на глубинах от 7 км и менее свидетельствуют о сравнительно низких температурах, существовавших во время этапов метаморфизации. На основании этого можно считать, что для объяснения температурных условий метаморфогенеза рассматриваемых типов пород в данном регионе тепло-

физическая модель III предпочтительнее. На глубине 7 км при этом должен осуществляться латеральный отток пришедшего снизу водяного флюида, который, как показывают расчетные и экспериментальные данные [256] (см. рис. VII.1), на этих глубинах не мог образоваться при отжатию поровых и конституционных вод из пород в процессе метаморфизма нижележащих слоев, поскольку мизерное количества таких вод на этих глубинах недостаточно для прогрева, требуемого для существующей степени метаморфизма пород. Роль этого флюида в геохимическом отношении сводится к растворению и выносу кремнистых соединений из толщи железистых источников, вследствие чего последняя обогащается железом. Требуемая для отмеченного прогресса скорость восходящей фильтрации флюида составляет около 1,5 мм/год, что при перепаде давлений в 6900 атм обеспечивается проницаемостью пород около  $10^{-3}$  мД и является вполне реальной величиной для пород этого типа [16, 22]. При этом достигается трехкратное превышение фонового геотермического потока.

Определим время, необходимое для прогресса земной коры в этих условиях при конвективном теплопереносе. Принимаем, что начальные температуры были равны: на глубине 30 км —  $600^\circ$ , на глубине 7 —  $150^\circ$ , на земной поверхности —  $10^\circ\text{C}$ . Как показали приведенные выше расчеты, после начала вертикальной фильтрации на глубине 7 км устанавливается температура  $500^\circ\text{C}$ .

Предполагаем, что до начала фильтрации теплоперенос осуществляется теплопроводностью (кондукцией), т. е. распределение температуры на глубине линейное. Тогда изменение температуры на глубине 3,5 км, т. е. в середине верхнего интервала пород (0—7 км), составит

$$\Delta t_1 = t_K - t_T = 350 - 75 = 275^\circ\text{C},$$

где  $t_K = 350^\circ\text{C}$  и  $t_T = 75^\circ\text{C}$  — температура, установившаяся вследствие фильтрации флюида и теплопроводности на глубине 3,5 км (по рис. VII.1).

Изменение температуры на глубине 18,5 км (середина интервала 7—30 км) определяется как

$$\Delta t_2 = t_{2K} - t_{2T} = 590 - 380 = 210^\circ\text{C},$$

$$t_{2K} = 590^\circ\text{C}, \quad t_{2T} = 380^\circ\text{C}.$$

Количество тепла, которое сообщается

колонне пород с сечением  $1 \text{ см}^2$ ,

$$Q = \Delta z_1 c_p \Delta t_1 + \Delta z_2 c_p \Delta t_2,$$

где  $\Delta z_1$  и  $\Delta z_2$  — интервалы с характерными температурными распределениями на глубинах 7 и 23 км.

Принимаем  $c_p \approx 500 \text{ кг/м}^3$ , тогда  $Q = 23 \cdot 10^5 \cdot 0,5 \cdot 210 + 7 \cdot 10^5 \times 0,5 \cdot 275 = 24,25 \cdot 10^7 + 9,62 \cdot 10^7 = 1,396 \cdot 10^8 \text{ Дж}$ . Тепловой поток фильтрующегося флюида

$$q = c_{вр} v t v = 1,600 \cdot 0,1 = 251,4 \text{ Дж/год},$$

где принято, что  $c_{вр} v = 4,19 \text{ Дж/см}^3$ ;  $t = 600^\circ \text{C}$  — температура флюида на входе в колонну. Время, необходимое для прогрева колонны пород тепловым потоком,

$$\tau = \frac{Q}{q} = 5,5 \cdot 10^6 \text{ лет.}$$

Следовательно, длительность процесса конвективного прогревания пород может быть оценена в 5,5 млн. лет, что является приемлемым сроком на фоне длительного процесса регионального метаморфизма пород протерозойской Криворожской геосинклинали, исчисляемого сотнями миллионов лет [16].

Для полноты описания тепловой модели процесса метаморфогенного преобразования железистых кварцитов следует учесть теплоты, выделяемые (или поглощаемые) при фазовых и химических превращениях пород.

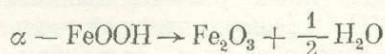
Процессы метаморфического преобразования горных пород, и в том числе метаморфогенного рудообразования, осуществляются через сложный комплекс гетерогенных и гомогенных физико-химических реакций. Многообразие этих реакций, неизученность их механизмов, неопределенность форм нахождения веществ в растворе, отсутствие достаточной информации по теплотам протекающих реакций создают практически непреодолимые трудности для расчета суммарных тепловых эффектов конкретных метаморфических процессов. Поэтому в первом приближении целесообразно оценить предельные величины суммарного теплового эффекта.

*Фазовые превращения.* Тепловые эффекты перехода из одного агрегатного состояния в другое ( $\Delta H^0$ ) составляют величины порядка  $4,19 \cdot 10^3$  —  $4,19 \times 10^4 \text{ Дж/моль}$ .  $\Delta H_{298}^0$  перехода из аморфного состояния в кристаллическое и превращение из одной модификации в другую составляют величины  $4,19 \times$

$\times 10^3$  —  $2,095 \cdot 10^4 \text{ Дж/моль}$  [132]. Например, при полиморфных превращениях гематита поглощается тепло  $\Delta H_{950}^0 \alpha \rightarrow \beta = 670,4 \text{ Дж/моль}$  ( $4,19 \cdot 10^3 \text{ Дж/кг}$ ), при полиморфных превращениях магнетита  $\Delta H_{1870}^0 s \rightarrow l = 1383 \cdot 10^4 \text{ Дж/моль}$  (или  $54,498 \text{ Дж/кг}$ ) [172]. Теплоты растворения и кристаллизации из растворов, как правило, не превышают величину порядка  $\Delta H_{298}^0 = 41,9 \cdot 10^3 \text{ Дж/моль}$  [132]. Для большинства веществ растворение идет с поглощением тепла, а кристаллизация — с выделением.

*Химические реакции.* Тепловые эффекты большинства изученных химических реакций находятся в интервале величин порядка  $4,19 \cdot 10^4$  —  $4,19 \times 10^5 \text{ Дж/моль}$  [132]. Например, расчет теплового эффекта гетит  $\rightarrow$  гематит  $\rightarrow$  магнетит дает следующие величины.

Для реакций

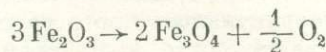


$$\Delta H_{298}^0 = 6,295 \cdot 10^3 \text{ Дж/моль}$$

(или  $70,392 \cdot 10^6 \text{ Дж/кг}$ ).

Экспериментальная величина дегидратации гетита, полученная А. Ферье из теплот растворения при  $T = 344 \text{ K}$ , равна  $64,107 \cdot 10^3 \text{ Дж/моль}$  [172].

Для реакции



$$\Delta H_{298}^0 = 31,5 \cdot 10^4 \text{ Дж/моль}$$

(или  $\sim 6,704 \cdot 10^6 \text{ Дж/кг Fe}_3\text{O}_4$ ).

Обе реакции протекают с поглощением тепла. Если же учесть, что во многих случаях метаморфические реакции являются преимущественно эндотермическими реакциями дегидратации и протекают с поглощением тепла ( $4,13 \times 10^5 \text{ Дж/кг}$ ) [16], то, по-видимому, в наших расчетах восходящего теплопереноса следует несколько увеличить скорость фильтрации водяного флюида (до нескольких километров в год), чтобы достичь требуемого распределения температур в геологическом разрезе, что не меняет принципиальной картины тепловой модели.

Таким образом, оценочные расчеты теплопереноса в недрах и их анализ показали, что для обеспечения температурного режима, необходимого для образования ряда важных рудных месторождений (железа, урана и др.) на

древних платформах, нет надобности в магматических очагах нагрева, поскольку термодинамические условия для образования таких месторождений обеспечиваются механизмом конвективного флюида, поступающего из верхней мантии.

Рассмотрим особенности массопереноса, приводящие к выносу кремнезема из железистых песчаников и его переотложению над железорудным телом.

Во-первых, модель переноса кремнезема, растворяющегося из железистых кварцитов и переносимого флюидом вверх с последующим переотложением, вызывающим окремнение вышележащих образований, можно представить как выпадение  $\text{SiO}_2$  в зоне окремнения пород из насыщенного раствора на своеобразном геохимическом барьере. Таким барьером, вероятно, можно считать перекрывающие железистые кварциты горные породы с содержанием алюмосиликатов и минералов с гидроксильными группами. Эти группы в условиях сравнительно высоких термодинамических параметров, характерных для указанных глубин, могут переходить в раствор, повышая его щелочность и, следовательно, способствуя выпадению кремнезема в осадок.

Принимается, что раствор, поступающий к железистым кварцитам, первично ненасыщен кремнеземом. Поэтому, вступая во взаимодействие с силикатной частью кварцитов, он выщелачивает  $\text{SiO}_2$  и насыщается им при данных термодинамических условиях. Фильтрация последующих порций раствора приводит к перемещению нижней границы выщелачивания кварцитов. Принимается, что с раствором взаимодействует только та часть  $\text{SiO}_2$ , которая расположена вдоль транзитных трещин пород, служащих путями для вертикальной фильтрации растворов.

Кремнезем, находящийся на удалении от путей фильтрации и не взаимодействующий с раствором, не должен учитываться в расчетах.

Таким образом, в рамках принятой физической модели следует оценить время, в течение которого из пласта железистого кварцита будет полностью «вымыт» растворимый кремнезем, и это количество  $\text{SiO}_2$  будет переотложено в породах, перекрывающих железистые кварциты, на расстоянии от их верхней границы, определяемом наличием геохимического барьера, т. е. повышенным

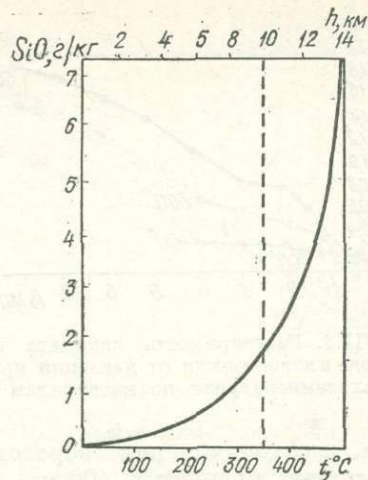


Рис. VII.2. Растворимость кварца в чистой воде при геотермобарическом градиенте  $35^\circ\text{C}/\text{км}$  и  $p = 30$  МПа [256]

содержанием гидроксильных групп в растворе.

Исходные величины для расчета: величина равновесной концентрации кварца в растворе при термодинамических условиях на глубине 7 км ( $p = 200$  МПа,  $t = 500^\circ\text{C}$ )  $C_p = 5$  г/кг воды [256] (рис. VII.2). Скорость фильтрации водного флюида составляет 1 мм/год.

По данным [16], в рассматриваемых железистых кварцитах содержание оксидов железа около 25, в рудных же телах оно может достигать 50 %.

Таким образом, в процессе формирования рудного тела растворами выносятся около 25 % кремнезема (по объему) или, принимая его плотность  $3000$  кг/м<sup>3</sup>, количество  $\text{SiO}_2$ , выносимого раствором, составит  $\gamma \cdot 0,25 = 0,75$  г/см<sup>3</sup> с каждого 1 см<sup>3</sup> породы. Принимаем, что мощность рудного тела (размер по вертикали)  $m = 100$  м. Скорость перемещения нижней границы пород, содержащих растворяющийся кремнезем, можно определить по формуле

$$v_{\text{гр}} = \frac{v_{\text{ф}} C_p}{C_{\text{пор}}} =$$

$$= \frac{0,1 \text{ см/год} \cdot 0,5 \cdot 10^{-2} \text{ г/см}^3}{0,75 \text{ г/см}^3} =$$

$$= 0,66 \text{ см/год},$$

где  $v_{\text{ф}} = 0,1$  см/год — скорость фильтрации;  $C_p = 0,5 \cdot 10^{-2}$  г/см<sup>3</sup> — концентрация равновесия  $\text{SiO}_2$  при  $t = 500^\circ\text{C}$ ,  $p = 200$  МПа (на глубине 7 км);  $C_{\text{пор}} = 0,75$  г/см<sup>3</sup> — концентрация кремнезема, выносимая раствором в процессе образования рудного тела.

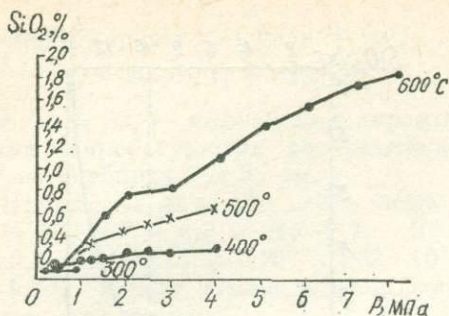


Рис. VII.3. Растворимость кварцита в чистой воде в зависимости от давления при различных температурах по материалам [256]

Время, необходимое для образования рудного тела мощностью 100 м,

$$\tau = \frac{m}{v} = \frac{mC_{\text{пор}}}{v_{\phi}C_p} = \frac{10^4 \text{ см} \cdot 0,75}{0,1 \cdot 0,5 \cdot 10^{-2}} = 1,5 \cdot 10^7 \text{ лет.}$$

Количество кремнезема, вынесенное из рудного тела и выпавшее в виде тела окремнения (на 1 см<sup>2</sup>),

$$Q = vC_p t = 0,1 \cdot 0,5 \cdot 10^{-2} \cdot 1,5 \cdot 10^7 = 7,5 \cdot 10^3 \text{ г.}$$

Модель растворения, переноса и выпадения кремнезема можно рассмотреть как функцию термодинамических условий.

Применительно к поставленным задачам нами проведен анализ изменения растворимости кварца в земной коре в зависимости от изменения термодинамических условий с глубиной. В качестве исходных данных были приняты диаграммы растворимости кварца в воде при температурах от 0 до 900 °C и давлениях от 0,1—800 МПа, приведенные в обстоятельной монографии [256].

В этой монографии кривая зависимости растворимости кварца в чистой воде при геотермобарическом градиенте 35 °C/км и 30 МПа/км (рис. VII.2) [256] характеризуется своеобразным перегибом на глубине около 10 км, где при указанных термодинамических условиях осуществляется переход флюидных систем через критическую для чистой воды температуру 373 °C. На глубине 10 км растворимость несущественно возрастает с увеличением температуры, ниже этого интервала происходит интенсивный рост растворимости кварца в водном флюиде.

Построенные нами графики зависимости растворимости кварца при разных температурах в воде (300 °C) и водном флюиде (400, 500 и 600 °C) показывают (см. рис. VII.3), что в водном растворе (температура 300 °C) изменение давления почти не сказывается на растворимости. Когда по термодинамическим условиям уже существует флюидная система (температура 400, 500 и 600 °C), то растворимость в ней кварца тем больше зависит от давления, чем выше температура, при которой осуществляется этот процесс. Таким образом, на глубинах, где температура воды выше критической, растворимость кварца должна существенно возрастать вследствие однонаправленного действия — увеличения как температуры, так и давления. Следовательно, в недрах, ниже глубин, характеризующихся термодинамическими условиями, критическими для воды и водных растворов, должны существовать флюиды, насыщенные SiO<sub>2</sub>. При восходящей миграции, доходя до указанной глубины, эти флюиды должны почти на 80 % освобождаться от содержащегося в них кремнезема, откладывая его по пути фильтрации в виде твердофазного SiO<sub>2</sub>, т. е. приходя в верхние горизонты земной коры, где уже существуют термодинамические условия, позволяющие существовать водному раствору кремнезема; такие растворы не могут обеспечить существенное окремнение пород за счет SiO<sub>2</sub> глубинного происхождения. Зато они могут при восходящей фильтрации растворять уже имеющийся в породах кварц разнообразного происхождения и переносить его с последующим отложением по фильтрационным путям в направлении уменьшения температур.

Поскольку в реальных геофлюидных системах распределение температур по глубине и в пространстве вследствие движения флюидов не может быть описано линейным законом, как для простоты модели предлагают У. Файф и др. [256], нами проведены расчеты для четырех типовых моделей конвективно-кондуктивного теплопереноса в земной коре при температуре на границе с верхней мантией 600 °C (глубина 30 км), что примерно соответствует геотермическим условиям регионов типа Кривого Рога [16].

Указанные типовые модели охватывают основные варианты теплопереноса в земной коре, поскольку перенос теп-

да в наклонном и горизонтальном направлениях может существенно влиять на распределение температур только в приповерхностных слоях.

С учетом вычисленного для каждой модели распределения температур с глубиной (см. рис. VII.1) и данных о растворимости в зависимости от температуры и давления [256] были построены графики растворимости  $\text{SiO}_2$  с глубиной для каждой модели (I—IV, рис. VII.4), являющиеся следствием геотермодинамики и связанных с ней термодинамических условий моделируемого региона.

Интересно отметить, что по сравнению с гипотетической кривой изменения растворимости  $\text{SiO}_2$  в зависимости от глубины, построенной для модели, не учитывающей движения флюидов [256], в наших моделях, более отвечающих природным условиям, увеличение растворимости  $\text{SiO}_2$  с глубиной подчинено почти линейной зависимости. При этом растворимость  $\text{SiO}_2$  более существенно зависит от температуры в зоне докритического водного раствора (до глубины 7—10 км), чем при квазиэкспоненциальной закономерности изменения этого показателя с глубиной [256]. Следовательно, уже сравнительно незначительные изменения скорости вертикального движения водного раствора в этом интервале (они могут быть обусловлены тектоническими подвижками и трещинообразованием) будут вызывать нарушения химического равновесия в системе кремнеземсодержащий раствор — порода, что повлечет за собой вымывание  $\text{SiO}_2$  по путям фильтрации и перетолжение его в сравнительно близко расположенных перекрывающих породах с образованием в последних зон окремнения.

Именно подобную зональность обедненных и обогащенных кремнеземом зон (маритовые руды и перекрывающие их окремненные породы) мы наблюдали в Криворожском железорудном бассейне [16].

Более достоверной для обеспечения указанного процесса представляется модель восходящего конвективно-кондуктивного теплопереноса со скоростью фильтрации 1—3 мм/год.

В заключение отметим, что на основании количественного термодинамического и гидрогеотермического анализа энергетических условий образования железистых кварцитов в древних геотермальных зонах

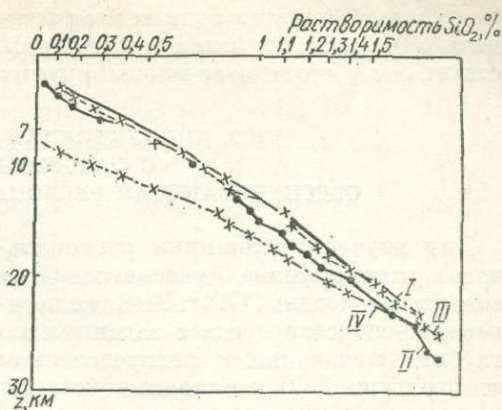


Рис. VII.4. Зависимость растворимости кварца в чистой воде от термобарических условий для различных моделей теплопереноса в земной коре

синклиналях (на примере Криворожского железорудного бассейна) наиболее обоснованной следует считать модель метаморфогенного рудообразования. При этом источником рудного материала являются первичные осадочно-кремнистые образования, опустившиеся в протерозойское время на глубину около 7 км и претерпевшие там метаморфизацию вместе с другими породами до амфиболитовой фации. Необходима для этого температура 500 °C получается за счет восходящего подтока водяного флюида со скоростью 1—3 мм/год от верхней мантии (обезвоживание первично-осадочных пород не может обеспечить необходимый нагрев).

Наблюдаемая особенность распределения кварца, при которой из железистых кварцитов в зонах трещиноватости он растворяется, а в перекрывающих породах отлагается, образуя окремнение пород, можно объяснить в рамках принятой модели теплопереноса, в соответствии с которой изменяющаяся при тектонических подвижках скорость восходящей фильтрации приводит к изменению распределения температур по вертикали и связанных с ними равновесий кремнезема в системе раствор — порода. Это в свою очередь обуславливает вымывание  $\text{SiO}_2$  из нижних горизонтов и перетолжение их в верхних слоях с более низкими температурами.

Предложенные гидрогеотермические и термодинамические модели энергетических условий метаморфогенного рудообразования являются типовыми. Их можно применять для количественных палеореконструкций различных процессов рудообразования с целью выявле-

ния условий генезиса рудных месторождений. Опыт их применения свидетельствует о том, что генезис многих рудных

месторождений может быть объяснен с позиций метаморфогенного рудообразования.

## VII.2. КОНДУКТИВНАЯ МОДЕЛЬ ТЕПЛОПЕРЕНОСА С ФАЗОВЫМИ ПЕРЕХОДАМИ, ОБЕСПЕЧИВАЮЩАЯ РЕГИОНАЛЬНЫЙ МЕТАМОРФИЗМ ПОРОД<sup>4</sup>

Для изучения динамики регионального метаморфизма рассматривается следующая модель [170]<sup>5</sup>. Имеется неоднородно-слоистая среда с заданным по глубине  $x$  начальным распределением температуры  $T$ . В этой среде действуют постоянные в пределах слоев непрерывно распределенные радиоактивные источники. На нижней границе области при  $t > 0$  задается тепловой поток  $q = \text{const} > 0$ . В процессе нагревания при достижении температур  $T_i$ ,  $i = 1, 2, \dots, n - 1$  возникают стоки тепла, обусловленные соответствующими метаморфическими реакциями, которые протекают без изменения агрегатного состояния, но с изменением физических свойств среды. При этом  $T_i^* > T_{\Pi}^*$ ;  $i = 1, 2, \dots, n - 1$ , где  $T_{\Pi}^* = T_{\Pi}^*(x)$  — температура плавления пород. Учитывая схематичность рассматриваемой модели, для простоты полагаем, что фазовые превращения протекают эвтектически при  $T_j^*$ ,  $j = 1, 2, \dots, n$ , теплофизические характеристики постоянны в пределах каждой зоны и скачкообразно изменяются при переходе через соответствующую подвижную границу раздела. Внутри области исследований учитываются непрерывно распределенные источники радиоактивного тепла.

Математическая постановка рассматриваемой задачи имеет следующий вид. Требуется найти температуру  $T(x, t)$  и подвижные границы раздела (если они существуют) зон метаморфизма  $v_i(t)$ ,  $i = 1, 2, \dots, n - 1$  и плавления  $v_{\Pi}(t)$  при  $t \in (0, t_0)$  из условий

$$T(x, t) = a^2(x) T_{xx} + r(x), \quad x \in (0, l_m), \\ x \neq l_k \quad (\text{VII.9})$$

$$k = 1, 2, \dots, m - 1; \quad x \neq v_i(t);$$

$$x \neq v_n(t);$$

$$T_{v_i(t), t} = T_i^*, \quad \{[\lambda \partial T / \partial x]_{v_i(t)} +$$

$$+ [\lambda \partial T / \partial x]_{v_i(t)}\} \frac{1}{2} = Q_i v_i'(t);$$

$$T_{v_{\Pi}(t), t} = T_{\Pi}^*,$$

$$[\lambda \partial T / \partial x]_{v_{\Pi}(t)} = Q_{\Pi} v_{\Pi}'(t),$$

$$[T(l_k, t)] = [\lambda \partial T / \partial x]_{x=l_k} = 0, \quad T(0, t) = 0,$$

$$(\lambda \partial T / \partial x)_{x=l_m} = q_1 t > 0; \quad T(x, 0) = \Phi(x),$$

$$x \in [0, l_m], \quad \Phi(0) = 0, \quad \lambda \Phi'(l_m) = q.$$

Здесь температуропроводность  $a^2(x)$ , коэффициент теплопроводности  $\lambda(x)$  и интенсивность радиоактивных источников тепла  $r$  суть кусочно-постоянные функции, претерпевающие разрыв типа скачка на контактах слоев  $x = l_k$ , а также, исключая  $r(x)$  и при  $x = v_i(t)$ ,  $x = v_{\Pi}(t)$ ;  $m$  — число слоев,  $l_m$  — подоплава последнего слоя (нижняя граница области исследования),

$$l_k = \text{const}, \quad 0 < l_1 < l_2 < \dots$$

$\dots l_{m-1} < l_m, \quad v_i(t) > v_{i+1}(t); \quad Q_i, Q_{\Pi}$  — «скрытая» теплота реакций метаморфизма и плавления соответственно

$$Q_i, Q_{\Pi} = \text{const} > 0, \quad q = \text{const} > 0;$$

$$[F(z)]_{z=s} \equiv F(s+0) - F(s-0);$$

$$T_{\Pi}^*, T_i^* \text{ const} > 0,$$

упорядоченные неравенства

$$t_1^* < t_2^* < \dots < t_{n-1}^* < T_{\Pi}^*.$$

Особый вид условия при  $x = v_i(t)$  связан с необратимым характером фазовых переходов при развитии реакций регионального метаморфизма.

Учитывая схематичность постановки, решение этой задачи для различных значений  $q$  и  $m$  осуществлялось на аналоговой вычислительной машине ИГЛ (гидравлический интегратор В. С. Лукьянова), позволяющей достаточно легко получить качественно хорошее и количественно удовлетворительное решение одно- и многомерных задач Стефана при общих краевых условиях. Рассматривалось развитие трех фаций регионального метаморфизма: зеленых сланцев

<sup>4</sup> Написано В. Г. Меламедом.

<sup>5</sup> Задача автором рассматривается для условий кондуктивного теплообмена и фазовых переходов в равновесном приближении (задача Стефана).

Таблица VII.1. Теплофизические характеристики пород и расплава

Наименование	Температура, °C				Расплав
	0—300	300—600	600—700	$T_{пл}$ 700	
Теплопроводность, Вт/м °C	1,40	1,98	2,33	2,56	1,05
Теплоемкость, кДж/м <sup>3</sup> ·°C	1751,40	2095,00	2095,00	2095,00	1948,00

( $T_1^* = 300$  °C), эпидот-амфиболитовой ( $T_2^* = 600$  °C) и амфиболитовой ( $T_3^* = 700$  °C). Строение земной коры принято двухслойным ( $m = 2$ ): «гранитный» слой от глубины 30 до 10 и «осадочный» слой от глубины 10 км до поверхности. Кроме того, для сравнения рассматривалась динамика метаморфического преобразования и плавления пород для однослойной модели при различных значениях теплопотока к нижней границе «осадочного» слоя ( $m = 1$ ).

Температурные границы перечисленных фаций, а также зависимость температуры плавления  $T_{пл} = T_{п}^*(x)$  и начального распределения температур  $\varphi(x)$  от глубины для исследуемой модели приведены на рис. VII.5. Интенсивность радиогенных источников задавалась из условий, что начальное распределение температур  $\Phi$  в пределах точности остается неизменным для любых  $t > 0$  в случае  $q = 0$ . Теплофизические характеристики пород и расплава представлены в табл. VII.1. Зависимость  $T_{пл} = T_{п}^*(x)$  принималась по данным из работы [231].

Прежде чем перейти к анализу результатов решения рассматриваемой задачи, отметим, что в рамках принятой модели регионального метаморфизма и палингенеза критерием выбора допустимых значений того или иного параметра (величины потока  $q$ , времени его действия и т. д.) является предположение отсутствия значительного перегрева расплава относительно  $T_{пл}$ . В связи с этим время проявления метаморфизма и палингенеза  $t_0$  оценивается из условия, что в «гранитном» слое коры может формироваться магма с температурами не выше 1600—1800 °C.

Характерные распределения температуры в земной коре, полученные в результате решения описанной задачи при  $m = 2$  ( $l_m = 30$  км) и  $m = 1$  ( $l_m = 10$  км) для двух значений  $q$  — близкого к среднеземному у поверхности (0,063 Дж/м<sup>2</sup>·с) и предельного (0,126 Дж/м<sup>2</sup>·с) — см. на рис. VII.7.

Отметим наиболее существенные результаты расчетов динамики процесса для указанных моделей. Для мощных потоков, действующих на глубине 30 км, время формирования фаций регионального метаморфизма относительно невелико и вряд ли превышает 6—7 млн. лет (рис. VII.6, а). Вместе с тем длительность действия слабых потоков тепла ( $q = 0,063$  Дж/м<sup>2</sup>·с) может достигать 20—30 млн. лет (рис. VII.6, б).

Динамика разрастания метаморфических зон и их мощности для разных  $q$  также существенно различны. Для интенсивных теплопотоков характерно развитие более узких метаморфических зон пород высокотемпературных фаций, чем для более слабых теплопотоков. Максимальная мощность фации амфиболитов при действии мощных теплопотоков достигает 1,5, эпидотовых амфиболитов — порядка 4,5 км. При более слабых теплопотоках мощности пород этих фаций максимально увеличиваются соответственно до 3 и 6 км. При глубинном высокотемпературном метаморфизме перемещения вверх верхней границы фации зеленых сланцев при любых значениях  $q$  в рассматриваемом диапазоне весьма незначительны. Мощность

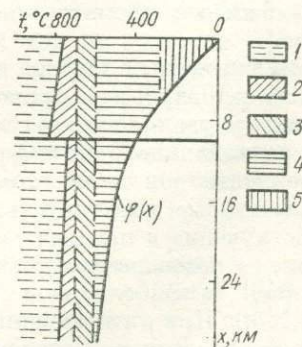


Рис. VII.5. Зависимость температурных границ фаций регионального метаморфизма и температуры плавления от глубины в двухслойной модели регионального метаморфизма в земной коре [170]:

1 — расплав; фации: 2 — амфиболитов, 3 — эпидот-амфиболитов, 4 — зеленых сланцев; 5 — неизменные осадочные породы;  $\varphi(x)$  — начальное распределение температур

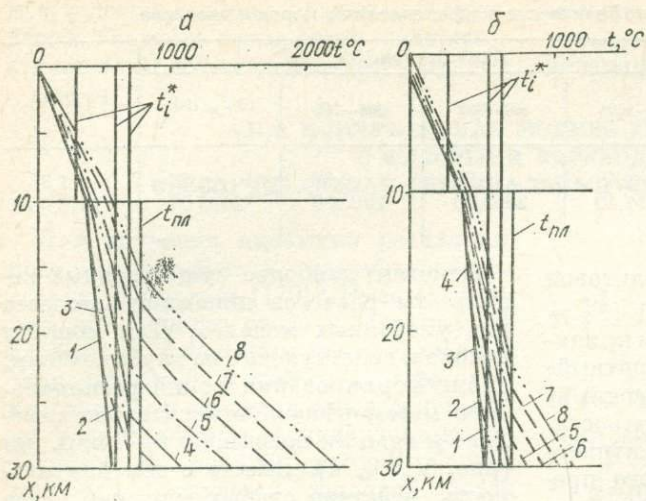


Рис. VII.6. Распределение температур по глубине «осадочного» и «гранитного» слоев с учетом метаморфических преобразований и плавления пород в различные моменты времени при теплопотоке на подошве «гранитного» слоя  $q = 0,126$  (а) и  $0,063$  Дж/м<sup>2</sup> · с (б) [170]:

1 — начальное распределение, 2—8 — соответственно через 1, 3, 5, 10, 15, 20, 25 и 30 млн. лет

пород этой фации определяется масштабами развития высокотемпературных фаций. Скорость продвижения границ пород отдельных фаций в зависимости от мощности теплопотока колеблется в пределах 0,5—1,0 км/млн. лет.

Напряженность температурного поля внутри отдельных метаморфических зон также существенно зависит от величины  $q$ . Для больших  $q$  градиент температур в породах фации зеленых сланцев может быть вдвое больше среднеземного, в высокотемпературных фациях он близок к среднеземному. В случае малых  $q$  градиент температур в отдельных метаморфических зонах либо близки к среднеземному, либо несколько ниже него. Учитывая сказанное относительно времени действия рассматриваемых потоков на глубине 30 км, мощности зоны расплавления для малых  $q$  могут достигать 8—9 км, для мощных — несколько меньше.

Действие указанных потоков на больших (меньших) глубинах приведет соответственно к увеличению и уменьшению зон регионального метаморфизма, и в особенности зон палингенеза. Относительно слабые дополнительные потоки, действующие в пределах «осадочного» слоя, не приводят даже к появлению пород амфиболовой фации (рис. VII.7, а). При этом максимальные мощности пород фации эпидотовых амфиболитов около 2, а фации зеленых сланцев до 4,5 км. Время формирования зоны метаморфизма достигает 10—11 млн. лет, температурный градиент вдвое больше среднеземного.

При действии мощных теплопотоков на глубине 10 км (рис. VII.7, б) проис-

ходят некоторое смещение вверх границы фации зеленых сланцев, уменьшение ее мощности и, следовательно, увеличение в этой зоне градиента температур. Мощность фации эпидотовых амфиболитов также уменьшается. Мощность пород этих фаций снижается за счет развития амфиболитов, максимальная мощность которых достигает к началу палингенеза 2 км, а затем несколько сокращается за счет переплавления. Мощность зон метаморфизма растет в первые 6—7 млн. лет, после чего устанавливается положение равновесия между отводом тепла к поверхности и его переносом из глубин. Масштабы переплавления относительно невелики (до 1 км).

Необходимо отметить, что стоки тепла, возникающие при формировании метаморфических пород, существенно влияют на масштабы палингенеза. Бо-

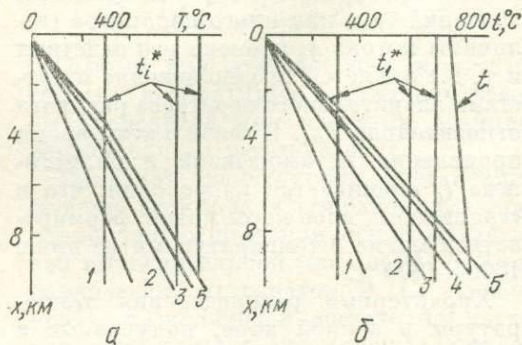


Рис. VII.7. Распределение температур по глубине «осадочного» слоя с учетом метаморфических преобразований при теплопотоке на его подошве  $q = 0,063$  (а) и  $0,126$  Дж/м<sup>2</sup> · с (б) в различные моменты времени [170]:

1 — начальное распределение, 2—5 — соответственно через 1, 3, 5 и 25 млн. лет

лее всего это проявляется при развитии метаморфизма в пределах «осадочного» слоя, при этом мощность расплавленных пород почти в три раза меньше, чем при отсутствии перекристаллизации. Если же переплавлению подверга-

ются предварительно метаморфизованные породы более глубоких горизонтов коры, то масштаб их расплавления лишь в 1,5—1,7 раза больше, чем при параллельном развитии процессов метаморфизма и палингенеза.

### VII.3. Динамика регионального метаморфизма при погружении пород в геосинклинальных впадинах [170]

В отличие от рассмотренной модели регионального метаморфизма, которая характеризует условия процесса, отвечающие «молодым» складчатым сооружениям, в геологии существует также другой тип регионального метаморфизма, проявляющийся на ранних этапах развития геосинклиналей (при «активизации» древних платформенных областей и т. д.). Эта модель сводится к следующему. На первично «базальтовой» коре мощностью  $H$  с постоянной скоростью накапливаются осадки, что вызывает соответствующее погружение коры. На поверхности и подошве слоя  $H$ , который принимается в качестве области исследования, задаются соответственно температуры  $0^\circ\text{C}$  и  $t_0 \gg 0$ . Породы, погружившиеся ниже глубины  $H$ , не рассматриваются. Принимается, что «осадочные» породы имеют однородные петрофизические свойства, причем температура осадков в момент выпадения равна  $0^\circ\text{C}$ .

По мере погружения температура в «осадочных» породах и «базальтовой» коре повышается. При этом в слоях, где она достигает некоторых фиксированных значений (заданных заранее как для «осадочных», так и «базальтовых» пород), возникают мгновенные стоки тепла, характеризующие реакции метаморфизма и расплавления этих пород. Одновременно в указанных слоях происходит скачкообразное изменение их петрофизических свойств. Исследования проводятся на отрезке времени, в пределах которого первичная «базальтовая» кора полностью «погружается» ниже глубины  $H$ . В результате с течением времени образуется многозонная среда, где каждая область (зона) со своими петрофизическими особенностями, ограниченная одной или двумя подвижными границами раздела, перемещается по разрезу в соответствии с динамикой температурного поля.

Целью решения данной задачи является определение динамики подвижных

границ фаций метаморфизма и плавления во времени. Математическая формулировка задачи не приводится, так как она аналогична рассмотренной выше. При этом необходимо иметь в виду, что в связи с опусканием области в уравнении теплопроводности для каждой зоны имеется дополнительный член с первой производной.

Учитывая схематизацию рассматриваемой модели и усреднение входящих в нее параметров, решение задачи получено в результате моделирования на АВМ ИГЛ. При этом принималось:  $H = 60$  км, скорость осадконакопления 1 км за 1 млн. лет, начальное распределение по линейному закону вида  $t(x, 0) = t_0 x H^{-1}$ . Интервал времени, в течение которого ищется решение, при принятых условиях равен, очевидно, 60 млн. лет.

Выбор указанного значения  $H$  условен, но оправдан тем, что принятая глубина может отвечать границе основания коры или переходной области в верхней мантии. Трудности при формулировке модели погружения скорее всего связаны не с выбором глубин, а с определением закона изменения температуры во времени в области нижней границы при погружении. На этот счет никаких указаний, кроме предположения о «господстве» некоторой температуры, не имеется. Поэтому для простоты и в качестве первого шага рассматривалась модель с постоянной температурой  $t_0$  на нижней границе области исследования.

Решение поставленной задачи производилось для  $t_0 = 800$  и  $1200^\circ\text{C}$ . При этом принималось, что в базальтовом слое метаморфическая реакция преобразования базальтов в эклогиты протекает при температуре  $800^\circ\text{C}$  в соответствии с данными А. Грина и Д. Рингвуда. Таким образом, при  $t_0 = 1200^\circ\text{C}$  в соответствии с принятым начальным распределением температур мощность исходного разреза «эклогит-базальтового»

Таблица VII.2. Теплофизические характеристики пород осадочно-метаморфического слоя, океанической коры и верхней мантии

Порода (температура, °C)	Плотность, г/см <sup>3</sup>	Теплоемкость, Дж/г·°C	Теплопроводность, Вт/м·°C	Термический эффект, Дж/г
Осадочный слой (0—300)	2,5	0,754	8,38	—
Метаморфические породы				
300—400	2,6	0,796	1,68	293,3
400—500	2,6	0,796	2,10	104,8
500—600	2,6	0,796	2,10	146,6
600—700	2,6	0,796	2,10	167,6
Гранитный расплав (выше 700)				
Базальты (0—800)	2,9	0,838	2,51	—
Эклогиты (выше 800)	3,3	0,838	2,51	419,0

слоя условной океанической коры и верхней мантии такова: базальты 40, эклогиты 20 км.

Теплофизические характеристики осадочных и метаморфических пород, гранитного расплава, а также пород океанической коры, принятые в расчетах, представлены в табл. VII.2. Температурные границы метаморфических ступеней фаций и субфаций, вблизи которых протекают наиболее важные метаморфические реакции, а также температурные границы плавления в осадочно-метаморфическом слое приведены на рис. VII.8 в соответствии со схемой фаций. В расчете границы фаций приняты независимыми от давления.

Результаты расчетов рассматриваемой задачи приведены на рис. VII.9 и VII.10. При этом результаты графически представлены таким образом, чтобы показать динамику смещения границы «базальтового» слоя (диагональная линия), а также границ метаморфических реакций и плавления во времени. Из рисунков видно, что по ме-

ре погружения температура в осадочно-метаморфическом слое существенно понижается по сравнению с исходной. Метаморфизм проявляется на достаточно больших глубинах спустя значительные отрезки времени после начала осадконакопления. Так, первые проявления низкотемпературного метаморфизма (при  $t^* = 300^\circ\text{C}$ ) для  $t_0 = 800^\circ\text{C}$  (см. рис. VII.9) отмечаются на глубине 25 км (примерно через 25 млн. лет), при  $t_0 = 1200^\circ\text{C}$  (см. рис. VII.10) на глубине 16 км (через 16 млн. лет). Эти

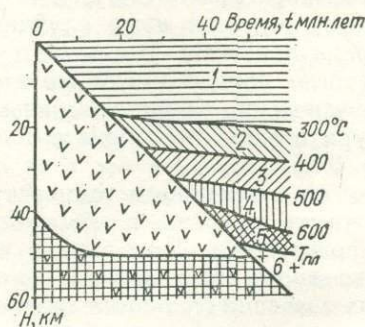


Рис. VII.9. Динамика перемещения границ метаморфических фаций во времени при  $t = 800^\circ\text{C}$  [170].

Усл. обозначения 1—5 те же, что и на рис. VII.8, 6 — базальты

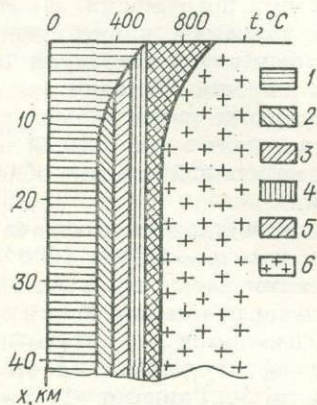


Рис. VII.8. Температурные границы фаций регионального метаморфизма и плавления пород осадочно-метаморфического слоя [170]: 1 — неизменные породы, 2—5 — фации регионального метаморфизма, 6 — расплав

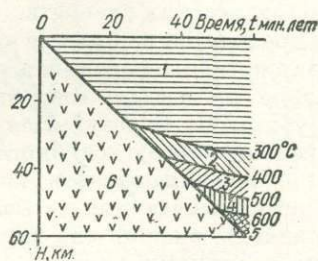


Рис. VII.10. Динамика перемещения границ метаморфических фаций и границ плавления пород осадочного и базальтового типов при  $t = 1200^\circ\text{C}$  [170].

Усл. обозначения 1—6 те же, что и на рис. VII.8

результаты легко экстраполируются на случай более высоких  $t_0$ . Например, при исходном геотермическом градиенте  $30^\circ\text{C}/\text{км}$ , когда  $t_0 = 1800^\circ\text{C}$ , метаморфизм начинается на глубинах 7—8 км (через 7—8 млн. лет). Естественно, что при увеличении (уменьшении) скоростей прогибания коры эти границы сместятся соответственно вниз (вверх).

Полученные результаты хорошо согласуются с геологическими наблюдениями, свидетельствующими о том, что при метаморфизме погружения в складчатых поясах (где мощности осадков достигают порядка 20 км) развиваются лишь низкотемпературные метаморфические фации, тогда как быстро отложившиеся толщи в межгорных прогибах и авлакогенах, даже при мощности 10—15 км (Ферганская и Куринская депрессии, Донбасс), вообще не метаморфизованы. Лишь на платформах и в некоторых краевых прогибах, где осадконакопление с прогибанием коры шло достаточно медленно (порядка 1 км за 10 млн. лет), начальный метаморфизм происходил на глубинах 3—5 км.

Характерно, что низкотемпературный метаморфизм при принятой скорости погружения осуществляется при больших давлениях (свыше 500—700 МПа).

Появление других типов метаморфизма на меньших глубинах при прогибании возможно лишь при повышении температуры на нижней границе области, что соответствует условиям действия постоянного или возрастающего во времени теплопотока или более высоким начальным температурам в недрах коры на границе с верхней мантией, как это предполагается в раннем докембрии. Следует отметить характерную деталь протекания метаморфизма для принятой модели. При образовании «слоя» расплава заметной мощности происходит более быстрое погружение границ метаморфических фаций (порядка 1—2 км за 10 млн. лет) по сравнению с тем, когда плавление отсутствует. Это связано не только с появлением еще одного стока тепла, но и с более низкими величинами теплопроводности в возникшем «слое» гранитного расплава. Из принятой модели следует, что тепловой поток на поверхности по мере прогибания и осадконакопления уменьшается.

Мощности метаморфических зон при длительном прогибании различаются мало и имеют величины 6—7 км при градиентах температур внутри их  $15$ — $16^\circ\text{C}/\text{км}$ . Это определяется, в первую очередь, мощностью стока тепла и скоростью погружения осадков.

## ОБОБЩАЮЩАЯ МОДЕЛЬ ЭВОЛЮЦИИ ЭНДОГЕННОГО РУДООБРАЗОВАНИЯ В СВЯЗИ С РАЗВИТИЕМ ЗЕМНОЙ КОРЫ

### VIII.1. ВОЗНИКНОВЕНИЕ И РАЗВИТИЕ ЗЕМНОЙ КОРЫ

Согласно радиохронологическим данным, Земля образовалась 4550—4600 лет назад, а возраст древнейших пород, обнажающихся на ее поверхности, определен в 3900—3800 лет. Важное значение для понимания догеологической истории нашей планеты имеют исследования Луны, Венеры, Марса. Характерной особенностью строения этих планет является расслоенность каждой на оболочки. В центре планеты находится плотное ядро, затем протяженная нижняя мантия, составляющая основную массу планеты, далее — переходный слой и верхняя мантия, окруженная на больших планетах газовой и жидкой оболочками.

Опираясь на космохимические данные, В. Л. Барсуков [9] развил представление о том, что различный состав оболочек обусловлен гетерогенной аккрецией материала, состав которого менялся в ходе развития Солнечной системы. Так, на ранних стадиях конденсации в основном аккумуляровались железо-никелевые и алюмо-кальциевые силикаты, отвечающие хондритам. При формировании верхней мантии главное значение имели нобулярные конденсаты типа углистых хондритов, обогащенные летучими. На больших планетах дегазация верхней мантии приводила к образованию на заключительных стадиях аккреции атмосферы и гидросферы, о чем свидетельствует совпадение изотопных составов водорода и азота, многих инертных газов в земной коре с таковыми в углистых хондритах при резком их отличии в других типах метеоритов.

Заметим, что поиски первичной земной коры «лунного типа» до настоящего времени не дали положительных результатов. Предполагается, что бомбардирующий поток тяжелых метеоритов, контракционное растрескивание, опус-

кание отдельных блоков в верхнюю мантию и вулканизм частично уничтожили ее, и что горячие кислотные восстановительные дожди быстро изменили древнейшие магматические породы с переотложением кремнезема, глинозема, карбонатов. Действительно, появляются все новые доказательства того, что уже на самых ранних этапах геологической истории Земли важнейшую роль в образовании литосферы играли процессы выветривания и седиментации, которые способствовали глубокой дифференциации вещества и в значительной степени определили строение гранит-метаморфического слоя земной коры.

Древнейшие блоки обнажаются в пределах архейских кратонов Южной Африки, Австралии, Гренландии, Северной Америки. Обычно в архейских кратонах различаются зеленокаменные пояса и поля гранито-гнейсов. Однако ни тот, ни другой термин нельзя считать удачным. Название «зеленокаменные пояса» обусловлено довольно широким развитием в этих структурах слабо измененных вулканитов. Но степень метаморфизма в некоторых поясах увеличивается до амфиболитовой и гранулитовой фаций. Сильно колеблются и количественные соотношения в разрезе между осадочными и вулканогенными породами. В полях гранито-гнейсов распространены не только граниты, но и тоналиты, гранодиориты, мраморы, кварциты, амфиболиты. Одно время считалось, что зеленокаменные пояса и поля гранито-гнейсов отражают два первичных типа земной коры: океанический и континентальный. Сейчас большинство исследователей признают, что зеленокаменные пояса возникли на достаточно зрелой континентальной коре. Поэтому предпочтительнее применять термины супракrustальный пояс и его метаморфические основания.

Надежные доказательства несогласного залегания супракрустальных серий на метаморфическом основании получены для сравнительно молодых поясов возрастом 3,0—2,6 млрд. лет. Убедительным примером служат супракрустальная группа Йеллоунайф в провинции Слейв на Канадском щите.

Контакты супракрустальных отложений с предполагаемыми породами основания в таких поясах имеют тектонический характер и представлены мощными зонами расщепления и перекристаллизации. Среди гнейсов встречаются расслоенные интрузии габбро-анортозитов, подвергшиеся интенсивным деформациям и метаморфизму, однако по совокупности петрографических и петрохимических признаков они отличаются как от лунных анортозитов, так и от стратифицированных основных массивов офиолитовых комплексов. Как правило, гнейсы отвечают по составу тоналитам и трондjemитам. Одни из них образовались за счет осадочных пород, другие, так называемые серые гнейсы, вероятно, имеют первично магматическое происхождение. Самые древние «серые гнейсы» обнаружены в Южной Африке в складчатом поясе Лимпопо, разделяющем кратоны Каапвааль и Зимбабве. По данным рубидий-стронциевого изохронного метода, их возраст 3790 млн. лет, в течение архея они испытали несколько фаз деформаций, сопровождающихся метаморфизмом и интрузивной деятельностью [303].

Как известно, докембрий охватывает семь восьмьх геологической истории Земли. Все новые и новые данные свидетельствуют о резкой дифференциации тектонических структур в самом начале этого периода [212]. В результате сопоставления материалов по Азии, Северной и Южной Америке, Австралии и Европе мобильные пояса докембрия были разделены на две категории, условно названные поясами (орогенами): с геосинклинальной подготовкой и без таковой. В первых находятся синхронные им по развитию вулканогенные и (или) осадочные комплексы, которые при переработке завершающими тектоническими и плутоно-метаморфическими процессами вместе с другими геологическими образованиями определяют особенности вновь возникшего участка земной коры. Формирование вторых не сопровождалось осадконакоплением и вулканизмом, но проявилось в интенсивной перестройке

более древних комплексов основания, а также залегающих на них платформенных отложений. В начале докембрия тектонические рубежи определялись развитием поясов с геосинклинальной подготовкой и последующей стабилизацией коры, а также все большее значение приобретали пояса без геосинклинальной подготовки. Соответственно в истории развития материков в докембрии выделяются стадии главных тектонических, плутонических и метаморфических процессов возрастом 3,8—3,5; 3,5—2,5; 2,5—1,6 и 1,6—0,5 млрд. лет.

Самая ранняя стадия развития мобильных поясов с присущим ей периодом эндогенных процессов, завершившимся ранней, вероятно, неовсеместной стабилизацией материковой коры, относится к времени древнее 3,8—3,5 млрд. лет. Этой стадии отвечают супракрустальные комплексы Исуа в Гренландии, Себаквийский комплекс в Зимбабве, иенгская серия и серия Зверева на Алдане, канский комплекс Енисейского края, комплекс Бому в Центральной Африке. Однако последовавшая стабилизация еще не привела к консолидированной, зрелой коре, и на разных материках встречаются лишь ее небольшие реликтовые участки. Возможно, поэтому процессы регионального метаморфизма гранулитовой фации, относимые к ранней стадии развития, радиологически надежно не датированы.

Вторая стадия развития земной коры завершается формированием мощной континентальной коры в интервале 3,0—2,5 млрд. лет. В современном эрозионном срезе площади развития эндогенных процессов того времени представлены широким спектром геологических образований — от низкометаморфизованных гранит-зеленокаменных до гранит-гранулитовых комплексов. Для этого периода развития коры в докембрии установлены достоверно датированные образования гранулитовой фации. Период 3,0—2,5 млрд. лет обладает рядом важных отличий. Прежде всего, в то время интенсивные тектонические процессы сопровождались мощным гранитным плутолизмом, охватывающим до 80 % областей древних щитов. Такое мощное поступление гранитного материала привело к резкому увеличению мощности и общей консолидации земной коры. Наряду с натриевыми гранитоидами в то время появ-

лялись ранее практически неизвестные поздние и посторогенные комплексы калиевых гранитоидов, свидетельствующие о резко изменившемся состоянии континентальной коры.

О возникновении в то время мощной консолидированной зрелой коры свидетельствует и появление комплексов древнейших неметаморфизованных платформенных отложений: системы Понгола (3,0 млрд. лет) и Доминион-Риф (2,8 млрд. лет) в Африке, платформенный чехол (2,7 млрд. лет) на Бандельхандском массиве в Индии и др. Это подтверждается и появившимися в то время наиболее ранними мобильными поясами без геосинклинальной подготовки (например, пояс Лимпопо возрастом 2,6 млрд. лет).

С интенсивной тектонической и плутонической деятельностью и последовавшей за ней кратотизацией обширных участков коры связано внедрение протяженных трещинных интрузий основных пород (рои даек в Гренландии, вулканические борозды и рои даек в Карелии, Великая Дайка и др.). Они предшествовали дроблению коры и возникновению новых мобильных поясов.

Для следующей, раннепротерозойской, стадии (2,5—1,6 млрд. лет) характерно одновременное развитие мобильных поясов с геосинклинальной подготовкой и без нее. Пояса первого типа отличаются от зеленокаменных мобильных поясов предшествующих стадий большей дифференцированностью накапливающихся в них осадочно-вулканических формаций, нередко разделением на прогибы эв- и миогеосинклинального типа, наличием самостоятельных невулканических терригенно-сланцевых поясов и т. д.

По характеру громадное большинство мобильных поясов этой стадии является интракратонным. Эти пояса, не нарушая общей целостности континентальных массивов, расчленяют последние на отдельные сегменты, по размерам значительно более крупные, чем таковые в гранит-зеленокаменных областях ранних стадий развития коры (например, кратон Сьюприор в Канаде, раннепротерозойский Восточно-Сибирский кратон, массив Хоггар в Африке и на п-ове Индостан). Одновременно с развитием мобильных поясов на обширных площадях происходило накопление эпикратонных (платформенных) отложений, в том числе и самых древ-

них красноцветов (системы Витватерсранд в Африке и Карпентарий в Австралии, удоканская серия Сибири, ятулий в Карелии, раннепротерозойские платформенного типа отложения Канады).

Описываемая стадия эволюции завершается периодом интенсивных тектонических и плутоно-метаморфических процессов (2,0—1,6 млрд. лет назад). Этот период отличается значительным разнообразием мобильных поясов, регионального метаморфизма (вплоть до появления гранулитового метаморфизма преимущественно поясового типа), как правило, двумя этапами гранитного плутонизма (соответственно натриевого и калиевого), становлением платформенных интрузий типа Бушвельдского плутона. Как и в предыдущий период активности, эти процессы охватили все материи в виде сплошной системы мобильных поясов, разделяющих более древние, архейские, кратоны. Процессы в кульминационный период определили основной структурно-тектонический рисунок большинства древних щитов (Канадского, Балтийского, Украинского, Алданского, Гвианского, щитов Южной, Центральной и Западной Африки, Гренландии, п-ова Индостан) и окончательно сформировали структуру большей части фундамента современных материков. Окончание этого периода характеризуется образованием на многих материках вулканогенных и терригенных моласс, кислых вулкано-плутонических (рапакиви-гранитных, рапакиви-анортозитовых) и долерит-трапловых формаций, роев даек, свидетельствующих о новом этапе общей кратотизации континентальной коры.

Последнюю стадию эволюции докембрийской коры (1,6—0,5 млрд. лет) нередко называют геосинклинально-платформенной. Она напоминает фанерозойский тип развития материковой коры. Такое представление верно лишь в том смысле, что в то время возникли обширные платформы, в основном сохранившиеся в фанерозое. Действительно, к этой стадии относятся платформенные чехлы на всех материках (рифейско-вендские отложения севера Евразии и Китая, отложения серии Кивино и Белт в Северной Америке, формации Рорайма в Южной Америке, система Болчална в Австралии, позднекембрийский чехол Северной Африки). Мобильные пояса, которые в той или

иной мере можно отнести к фанерозойскому геосинклинальному типу, единичны; они приурочены к окраинам материков и появились в основном в конце докембрия (юго-восточная часть Австралии, западное побережье Южной Африки, восточная часть Бразилии). Значительно больше мобильных поясов без геосинклинальной подготовки. Лишь изредка появляются пояса с синхронными терригенно-сланцевыми отложениями, а проявления вулканизма в них отмечаются крайне редко.

В развитии континентальной земной коры докембрия, как и фанерозоя, следует различать две тенденции: последовательная консолидация стабильных масс и их разрушение под действием более поздних тектонических движений. Длительный и сложный процесс консолидации континентальной земной коры в раннем докембрии завершился на границе архея и протерозоя, когда на размытой поверхности древних кратонов начали формироваться протоплатформенные отложения.

В разрезе этих отложений преобладают терригенные формации; вулканогенные, хемогенные и карбонатные породы играют подчиненную роль. Стабильность протоплатформ была заметно меньшей, чем платформ фанерозоя, и мощный, обычно слабометаморфизованный протоплатформенный слой сохранился в изолированных эпикратонных впадинах. Почти одновременно начался обратный процесс — разрушение стабильных структур земной коры с образованием областей протоактивизации. В отличие от протерозойских подвижных поясов в областях протоактивизации крупные расколы гранит-метаморфической оболочки сопровождались эпиконтинентальным осадконакоплением и вулканизмом, прогрессивным и регрессивным метаморфизмом, внедрением гигантских расслоенных интрузий ультраосновного — основного состава, гранитов рапакиви, первых в геологической истории Земли магматических комплексов центрального типа.

Консолидация континентальных блоков земной коры в разных регионах происходила в разное время. Поэтому и явления протоактивизации не везде были синхронными. Их возрастной диапазон достаточно широк: 2,5—1,2 млрд. лет. Внутри него выделяется четкий максимум в 2,0—1,8 млрд. лет, причины которого недостаточно ясны.

Переход к следующей, геосинклинально-платформенной, стадии развития литосферы в различных районах земного шара также происходил в разное время, начиная со среднего протерозоя и кончая рифеем. В Восточной Сибири платформенный режим установился 1,6 млрд. лет назад. На глубоко размытых архейских — нижнепротерозойских гнейсах, кристаллических сланцах, гранито-гнейсах, гранитах начал формироваться терригенно-осадочный чехол, практически не затронутый метаморфизмом. Самые полные сведения об эволюции рифейских и более молодых геосинклинально-складчатых зон, древних и молодых платформ помещены в объяснительных записках к тектоническим картам Евразии и Северной Евразии. В последней наиболее аргументирована идея А. В. Пейве о том, что основное содержание геосинклинального процесса заключается в преобразовании океанической коры в континентальную. Согласно этой точке зрения, любая складчатая область, возникающая на месте эвгеосинклинали, проходит три главные стадии: *океаническую* — с разрезами и палеогеографической обстановкой, подобными современным океанам; *переходную* — с локальным развитием гранит-метаморфического слоя и палеогеографическими обстановками, сходными с современными островными дугами, краевыми морями и глубоководными желобами; *континентальную* — с повсеместно развитым гранит-метаморфическим слоем, типичным для современных материков.

Предполагается, что образование континентальной коры, начиная с рифея, осуществлялось двумя способами: автохтонным и аллохтонным. В первом случае гранит-метаморфический слой возникал в результате неоднократного тектонического сгущивания, метаморфизма и гранитизации формаций океанической и переходной стадии, во втором — путем тектонического совмещения палеоокеанической структуры с более древней континентальной корой. Выдвинутая концепция отнюдь не отрицает предыдущих достижений геосинклинальной теории, а является дальнейшим ее развитием с учетом новейших результатов геологических и геофизических исследований океанов и признания ведущей роли горизонтальных движений в формировании тектонических структур земной коры.

Например, эвгеосинклиналям соответствуют океанические палеообласти, инициальному магматизму — офиолитовые комплексы океанов, магматизм переходной стадии — синорогенному магматизму, миогеосинклиналям — пассивные окраины континентов, позднеорогенному периоду — начало континентальной стадии развития земной коры.

Однако применение описываемой гипотезы к отложениям докембрия сопряжено с большими трудностями, поскольку зрелые офиолитовые комплексы в архее и раннем протерозое не обнаружены. Многие сторонники тектоники плит стремятся распространить ее и на ранние этапы развития Земли [212]. Одни считают, что в архее и протерозое действовал тот же механизм, что и в мезозое и кайнозое. Другие предлагают различные его модификации, исходя из небольших размеров литосферных плит и ограниченного раскрытия океанов. Третьи выражают сомнение относительно использования геохимических параметров горных пород для определения геодинамического режима, поскольку некоторые породы, в частности бимодальные вулканические серии и андезиты, а также их интрузивные аналоги, могли образоваться вследствие разных процессов и в различной геологической обстановке. Труднее всего с позиции тектоники плит увязать термальную историю Земли с ростом континентальной коры. Если тепловой поток в архее был в 2,5—3 раза больше, чем в настоящее время, то вся литосфера была подвижной и не могло быть ни субдукции, ни гравитационной неустойчивости. Соответственно лишь в конце протерозоя, когда тепловой поток уменьшился, литосферные плиты смогли приобрести достаточную мощность, началась генерация океанической коры и т. д.

Основные закономерности тектоники геосинклиналей и платформ были установлены в результате геологического изучения Европы и Северной Америки. Но еще в начале XX в. В. А. Обручев доказал, что история развития Восточной Сибири и Центральной Азии в мезозое и кайнозое не укладывается в классическую схему превращения геосинклиналей в устойчивую платформу. Действительно, эти территории, начиная с середины мезозоя, были охвачены процессами тектоно-магматической

и тектонической активизации, которые переработали платформы на архейском, протерозойском, раннепалеозойском основании, а также ранее консолидированные складчатые области [128, 273].

За последние 10 лет появилось мнение о самостоятельном геотектоническом значении областей тектоно-магматической и тектонической активизации. Одновременно наметилась тенденция к более широкому толкованию этого термина, объединению заключительных этапов развития складчатых поясов и собственно явлений активизации в особый орогенный этап, или режим земной коры [27]. С этих позиций была пересмотрена геотектоническая природа орогенных структур и формаций мезозойских и палеозойских складчатых областей Дальнего Востока, Сибири, Казахстана, Средней Азии. Появились новые доказательства связи мощных трапповых излияний и сопровождающих их основных — ультраосновных интрузий, а также щелочных — ультращелочных магматических комплексов и кимберлитов с «базальтоидной» активизацией древних платформ.

В последнее время стало очевидным, что выдающуюся роль в современной структуре Земли и ее позднекайнозойской истории играют рифтовые пояса. Некоторые исследователи рассматривают рифтогенез как раннюю стадию геосинклинального процесса. Но кардинальным отличием геосинклинального процесса от рифтового является преобладание значительных погружений земной коры, тогда как рифтогенез протекает в условиях ее общего вздымания.

Современные рифтовые пояса подразделяются на внутрокеанические, внутриконтинентальные и периконтинентальные. Внутриконтинентальные, в свою очередь, делятся на эпиплатформенные и эпигеосинклинальные. Развитие самого крупного эпиплатформенного рифтового пояса — Африкано-Аравийского — предварялось и сопровождалось мощными вспышками субщелочного и щелочного вулканизма (Эфиопская, Кенийская сводово-вулканические рифтовые зоны), но в щелочных рифтовых зонах (Танганьикской и др.) их масштаб был невелик. К щелочному типу относится и Байкальский эпиплатформенный рифтовый пояс.

Таким образом, анализ материалов позволяет наметить следующий эволю-

ционный ряд региональных структур материков: архейские супракрустальные пояса — протерозойские подвижные пояса — протоплатформы — области протоактивизации — рифейские и фанерозойские складчатые области — древние и молодые платформы — области тектоно-магматической и тектонической активизации — континентальные рифты. По геолого-геофизическим дан-

ым, глубинное строение земной коры изменялось с переходом от ранних членов этого ряда к поздним. Однако глубинные геофизические исследования отражают главным образом современное состояние земной коры. Поэтому рассматривая взаимосвязи эволюции земной коры и рудообразования, мы будем опираться прежде всего на геологические материалы и их интерпретацию.

## VIII.2. РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЭНДОГЕННЫХ РУДНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ ПО РАЗНОВОЗРАСТНЫМ РЕГИОНАЛЬНЫМ СТРУКТУРАМ МАТЕРИКОВ

Главная масса полезных ископаемых архейского возраста сосредоточена в супракрустальных поясах. Это железистые кварциты, колчеданные месторождения цветных металлов в ассоциации с коматиитами, гидротермальные месторождения золота, редкометалльные пегматиты.

Самые интересные проявления рудоносности раннего архея отмечены на западном побережье Гренландии в поясе Исуа, где обнаружены древнейшие железистые кварциты возрастом  $3769 \pm 70$  млн. лет. Установлены три типа железистых кварцитов: магнетитовые, сидерит-грюнерит-магнетитовые и гриюнерит-магнетитовые. Предполагается, что они соответствуют трем фациям — окисной, карбонатной, силикатной, и что уже в самом начале архея железистые кварциты формировались осадочным путем при участии вулканических продуктов. Кроме того, в супракрустальном поясе Исуа обнаружена стратиформная сульфидная минерализация (пирротин, халькопирит, кубазит, галенит, сфалерит, зигенит). Соотношения изотопов серы в сульфиде близки к метеоритному стандарту, у свинца из галенита отличается исключительно низким содержанием радиогенных изотопов.

Архейские колчеданные месторождения цинка, свинца, меди, золота достигают очень крупных масштабов (например, пояс Абитибби на Канадском щите). Они ассоциируются с субмаринными сериями основных, средних, кислых эффузивов и туфов, пространственно связаны с подводными вулканическими аппаратами, имеют вулканогенно-осадочное происхождение, а также подвергались складчатости и метаморфизму с изменением первичной формы и минерального состава рудных залежей. Возраст подавляющей массы кол-

чеданных месторождений 2,9—2,7 млрд. лет. Древнейшее колчеданно-полиметаллическое месторождение Биг-Стаби (3,4 млрд. лет) обнаружено в северо-западной части Австралии. Оно залегает среди супракрустальных отложений группы Уарравуна, подстилается агломератами с обломками риолитов, пространственно связано с интрузивами кислого состава и перекрывается средними и кислыми туфами. Детальные литологические исследования показали, что осадочные породы группы Уарравуна отлагались в мелководном бассейне и некоторые из них являются древними эвапоритами. В самом нижнем горизонте эвапоритов обнаружены согласно залегающие залежи барита, имеющие промышленное значение.

Важным стимулом в изучении архейских супракрустальных поясов явилось открытие в Западной Австралии крупных сульфидных медно-никелевых месторождений, ассоциирующихся с коматиитовыми лавами. Вопреки первоначальному представлению о коматиитах как о «первичной» океанической коре мантийного происхождения, в районе Камбалда они залегают на мощных толеитовых базальтах, а те, в свою очередь, — на гранит-метаморфическом основании. Относительно генезиса сульфидных медно-никелевых месторождений, ассоциирующихся с коматиитами, высказаны разные точки зрения. Наиболее обосновано предположение о том, что они образовались при отделении сульфидной магмы из богатого фенокристами ультрамафитового расплава, который был продуктом двухстадийного выплавления из мантии. Окончательная кристаллизация имела место при внедрении сульфидного расплава в уже излившиеся коматиитовые потоки, которые, вероятно,

были приурочены к депрессиям морского дна.

Архейские гидротермальные месторождения золота пространственно сближены с колчеданными и медно-никелевыми, но локализуются в иной геологической обстановке. Они распространены по всему разрезу архейских супракрустальных отложений, включая верхнюю терригенную грубообломочную часть, образованы после регионального метаморфизма и многофазных пликвативных дислокаций, контролируются зонами крупных разрывных нарушений, но в каждом конкретном случае имеют четкие признаки литологического контроля (Калгурли, Поркьюпайн и др.). Чаще всего эти месторождения залегают в метабазах, испытавших интенсивные гидротермальные изменения, относятся к золото-кварцевому и золото-теллуридовому типу и характеризуются большой устойчивостью оруденения на глубину (например, месторождения Колар, Керкленд-Лейк). Широко известна гипотеза Р. Бойля о заимствовании золота из окружающих основных пород. Однако она не объясняет преимущественной локализации месторождений золота в слабометаморфизованных породах, исключительных масштабов концентрации золота на ограниченных площадях и не подтверждена точными расчетами баланса петрогенных и рудных компонентов. Остается открытым и вопрос об источнике гидротермальных растворов.

Как уже отмечалось, континентальная земная кора существовала уже в раннем архее. Предполагается, что отдельные ее блоки находились в консолидированном состоянии. Об этом, в частности, свидетельствует открытие на западном побережье Гренландии анортозитового комплекса Фискенесет — типичного представителя расслоенных интрузий; возраст его  $3030 \pm 20$  млн. лет и в нем находится хромитовое оруденение. Первоначально рудосные слои, вероятно, слагались хромитами, обогащенными хромитами, и были сходны с образованиями Бушвельдского комплекса. Но между ними существуют и серьезные различия: разные масштабы месторождений, наложение на анортозитовый комплекс Фискенесет складчатости и метаморфизма в условиях гранулитовой и затем амфиболитовой фаций.

Подвижные пояса, несомненно, отличаются геологическим строением и историей формирования. Некоторые (Южная Африка) возникли еще в архее, но наиболее распространены они были в раннем и среднем протерозое. Детальная классификация их еще не разработана. Но два типа выделяются вполне надежно.

К первому относятся линейные складчато-глыбовые шовные зоны, вмещающие крупнейшие месторождения железистых кварцитов. Они известны на всех континентах — на Восточно-Европейской и Южно-Американской платформах, Канадском щите и т. д. Железу в Южной Африке и Индии сопутствуют месторождения марганца в кристаллических сланцах. При всем разнообразии точек зрения на генезис железистых кварцитов большинство исследователей рассматривают их как осадочно-вулканогенные образования, возникшие на значительном удалении от аппаратов подводных извержений. Предполагается, что именно они были главными источниками железа и кремния. Что же касается эндогенных процессов, то они создали складчато-разломные структуры железорудных бассейнов, обусловили региональный метаморфизм джеспилитов и образование богатых руд путем избирательного выноса кремнезема или переотложения железа метаморфогенными гидротермальными растворами.

Второй тип представлен эпикратонными протгеосинклиналями, в которых важное значение имеют субмаринные вулканогенные и черносланцевые толщи. С субмаринными вулканогенно-осадочными формациями нижнего протерозоя связаны колчеданные месторождения цветных металлов, во многом сходные с архейскими. В некоторых регионах они подверглись интенсивному метаморфизму вплоть до гранулитовой фации, который сопровождался несколькими этапами складчатых и разрывных деформаций и частичной ремобилизацией рудного вещества (Брокен-Хилл, Маунт-Айза, Главный сульфидный рудный пояс Финляндии). Черносланцевые толщи нижнего протерозоя вмещают полигенные стратиформные золото-урановые месторождения, которые возникли в результате сингенетического обогащения ураном богатых органическим веществом морских осадков и последую-

щего переотложения урана в виде прожилково-вкрапленных руд под воздействием метаморфогенных и магматогенных растворов (Северная Австралия).

В некоторых регионах в протерозойских подвижных поясах находятся блоки архейд. В них во время протерозойской складчатости и метаморфизма формировались новые метаморфогенные месторождения полезных ископаемых. Например, архейский беломорский комплекс первоначально был метаморфизован в условиях гранулитовой фации, а около 2 млрд. лет назад испытал зональный метаморфизм амфиболитовой фации, сопровождавшийся гранитизацией и формированием «перекрестных» складок, к которым тяготеют кусты мусковитовых и редкометалльных пегматитов. Повторный метаморфизм архейских гранулитовых комплексов Алданского щита в раннем протерозое сопровождался образованием скарновых месторождений флогопита и магнетита, в которых прослеживаются явные признаки литологического контроля и которые одновременно связаны с передовым фронтом региональной гранитизации. Причиной таких наложенных метаморфических процессов, вероятно, были мощные флюидные и тепловые потоки подкорового происхождения.

Собственно магматические процессы в металлогении протерозойских подвижных поясов играли подчиненную роль. С интрузивами раннего протерозоя ассоциируются сульфидные медно-никелевые месторождения в базитах и гипербазитах, железо-титановые — в габбро-анортозитах, редкометалльные пегматиты и грейзены, сопровождающие поздние гранитоиды.

С протоплатформами связаны уникальные месторождения металлоносных конгломератов (Витватерсранд, Эллиот-Лейк). Они залегают в основании или в средней части мощных осадочно-вулканогенных чехлов, которые накапливались в интервале 2,8 — 2,0 млрд. лет, с резким угловым несогласием перекрывают гнейсы и зеленокаменные породы архея и располагаются либо во внутренних частях кратонов (как в Южной Африке), либо на границе с протерозойскими мобильными поясами (как, например, в Канаде). Ведущую роль в образовании эпикратонных впадин, вмещающих металлоносные конгломераты, играли вер-

тикальные тектонические движения, которые в течение сотен миллионов лет сохраняли свою направленность.

Области протоактивизации в зависимости от ведущего рудообразующего процесса можно разделить на три основных типа: тектоно-плутонические, тектоно-вулканические и тектоно-метасоматические.

С протоактивизацией первого типа было связано формирование гигантских расслоенных интрузивных комплексов и даек ультраосновного — основного состава (Бушвельд, Садбери, Великая Дайка, Зимбабве). Положение их определялось зонами мантийной конвекции и крупными разломами, рассекающими внутренние структуры архейских кратонов. Поднявшись из мантии по этим разломам, рудоносные магмы кристаллизовались на небольших глубинах (2—5 км) в жесткой тектонической раме, которая способствовала образованию удивительно выдержанных платино- и хромитоносных горизонтов. Пульсационное поступление подкоровых расплавов обусловило циклическое строение расслоенных серий. Позднее возникли богатые эпигенетические залежи сульфидных медно-никелевых руд. Протоактивизация тектоно-плутонического типа была ознаменована также появлением первых в геологической истории рудоносных магматических комплексов центрального типа.

Для областей протоактивизации второго типа характерно развитие эпиплатформенных вулканических поясов, которые явно наложены на раннедокембрийские структуры и вместе с тем затронуты более поздними деформациями и метаморфизмом. Характерным примером является Печенга-Имадра-Варгужский вулканический пояс, сопровождаемый ультраосновными — основными интрузивами; с последними ассоциируются сульфидные медно-никелевые месторождения. Вмещающий их осадочно-вулканогенный комплекс по формационным признакам похож на траппы и вместе с тем испытал прогрессивный метаморфизм в диапазоне от пренит-пумпеллитовой до амфиболитовой фации. Метаморфизм происходил в ходе крупных чешуйчатых перемещений коры, почти полностью изменил первично-магнетическое орудование в гипербазитах и в результате сформировались залежи богатых

эпигенетических сульфидных медно-никелевых руд.

Отличительным признаком областей протоактивизации третьего типа являются рудоносные щелочные метасоматиты. Они представляют собой особую генетическую группу месторождений тантала, ниобия, бериллия, урана и контролируются крупными разломами кристаллического фундамента, которые возникли в условиях амфиболитовой фации и в дальнейшем неоднократно подновлялись. Характерная особенность этих месторождений — проявление вертикальной метасоматической зональности, обусловленной падением температуры в медленно поднимающейся колонне гидротермальных растворов постметаморфического происхождения. В некоторых районах (например, в Северном Саскачеване) с ранними урановыми месторождениями (1,8 млрд. лет) совмещены более поздние никель-урановые (1,4—1,2 млрд. лет). Последние относятся к так называемому межформационному типу и уходят корнями в кристаллический фундамент вдоль мощных зон катаклаза и низкотемпературных гидротермальных изменений.

Как известно, основные принципы металлогенического анализа были разработаны на примере фанерозойских геосинклинально-складчатых областей [273]. Ю. А. Билибин разделил историю их развития на пять этапов, каждому из которых присущ определенный набор геологических и рудных формаций. В. И. Смирнов [227] установил, что байкальские (1000—600 млн. лет), каледонские (600—400 млн. лет), герцинские (400—250 млн. лет), киммерийские (250—100 млн. лет) и альпийские (менее 100 млн. лет) геосинклинали отличаются историей развития, характером эндогенного ору-денения и металлогенией.

Байкалиды обычно слагают основание фанерозойских складчатых областей, реже — образуют обособленные пояса. Крупнейшей самостоятельной структурой являются позднпротерозойские сооружения Центральной Африки, которые вмещают стратиформные месторождения меди, кобальта, урана. Первичные концентрации рудных компонентов обусловлены седиментационно-диагенетическими процессами, а их перераспределение — магматизмом основного субщелочного

типа, который происходил 720—520 млн. лет назад. Сложное полигенное происхождение имеют и стратиформные месторождения золота в черносланцевых толщах рифея — нижнего палеозоя. Большинство исследователей признают первично-осадочное обогащение углеродсодержащих толщ золота, а последующее его перераспределение объясняют воздействием метаморфизма или скрытых на глубине гранитных интрузий. С основными интрузиями байкалид связаны магматические титаномагнетитовые руды, с базальт-липаритовыми вулканическими формациями — колчеданные месторождения Северной Америки и Южной Сибири, в том числе Холодненское. Изотопный состав рудных свинцов Холодненского месторождения свидетельствует о том, что их первичные концентрации возникли около 900 млн. лет назад, т. е. в период, близкий ко времени накопления вмещающих вулканогенно-осадочных толщ. Наиболее типичными продуктами байкальских гранитоидов являются пегматиты и грейзены с вольфрамом, оловом, танталом, ниобием, литием, известные в Северной и Южной Африке, Индии, Австралии.

Каледонские геосинклинали отличаются интенсивным проявлением ранней стадии развития и более слабыми тектоникой и магматизмом поздней стадии (Алтае-Саянская область, каледониды Норвегии). Глубинные основные и ультраосновные интрузии и связанные с ними месторождения хромитов и титаномагнетитов проявлены очень слабо; несколько отчетливее выражены кислые производные базальтоидной магмы в виде плагиогранитов и плагиосиенитов, сопровождаемые скарновыми месторождениями железа. Но субмаринный базальтоидный вулканизм был обильным, что обусловило широкое развитие каледонских колчеданных месторождений в Скандинавии, Туве, Южном Прибайкалье. С каледонскими гранитами ассоциируются незначительные редкометалльные пегматиты, альбититы и грейзены, а также отдельные гидротермальные месторождения золотых и полиметаллических руд.

Наиболее представительными герцинидами являются крупнейший Урало-Монгольский пояс и среднепалеозойские складчатые сооружения Западной Европы. Герцинские структу-

ры известны и в других регионах. Соотношения ранней геосинклинальной и поздней орогенной стадий в разных областях были разными. На Урале и в Рудном Алтае преобладал ранний базальтоидный магматизм, в Центральном Казахстане и Средней Азии — поздний гранитоидный. Но в целом герциниды знаменуют собой расцвет геосинклинального режима. Рудные месторождения этого этапа весьма разнообразны: магматические месторождения хромитов и титаномагнетитов в ассоциации с гипербазитами; скарновые месторождения железа — с плагиогранитами и сиенитами; субмаринные колчеданные месторождения меди, свинца, цинка; пегматитовые, грейзеновые и скарновые месторождения олова и вольфрама, сопровождающие крупные гранитоидные интрузивы; скарновые и гидротермальные месторождения свинца, цинка, меди, золота, молибдена, урана, кобальта, висмута, связанные с пестрыми по составу малыми интрузиями, а также телотермальные месторождения ртути, сурьмы, свинца, цинка.

Киммерийские (мезозойские) складчатые области в типичном виде проявлены на периферии Тихого океана (например, Верхоянская, Сихотэ-Алиньская). Ранние базальтоиды в них распространены очень ограниченно, а поздний гранитоидный магматизм развит широко, представлен плутоническими и вулканическими фациями и сопровождается скарновыми и гидротермальными месторождениями олова, вольфрама, золота, цинка, серебра.

Наконец, в альпийских геосинклиналях базальтоидный магматизм также имеет подчиненное значение. Но местами он сопровождается значительными колчеданными месторождениями (в Японии, на Малом Кавказе, Кипре). С гранитоидами орогенной стадии ассоциируются медно-порфировые и оловянные месторождения Кордильер (США, Мексика, Перу, Чили), некоторые скарновые месторождения вольфрама и молибдена.

Следует подчеркнуть, что самые молодые геосинклинальные зоны и современные их аналоги подвергаются тщательному анализу с позиций тектоники плит. Особое внимание уделяется островным дугам, глубоководным желобам и активным окраинам кон-

тинентов типа Американских Кордильер. Высказано предположение о том, что интенсивный андезит-базальтоидный вулканизм Американских Кордильер обусловлен погружением океанической плиты под континент с последовательным увеличением мощности земной коры, выплавлением кислых магм и миграцией магматических очагов с запада на восток. По мнению Р. Силлитоу, крупнейшие медно-порфировые месторождения Чили и Аргентины (Чукикамата, Эль-Теньенте, Эль-Сальвадор, Рио-Бланко) связаны с корневыми частями третичных стратовулканов, в которых располагаются крупные плутоны гранитоидов и более молодые рудоносные штоки монзонитов, диоритов и т. д.

В металлогеническом отношении древние платформы изучены меньше, чем геосинклинально-складчатые области. Формирование докембрийского фундамента и связанных с ним месторождений относится к предшествующим этапам геологической истории и рассмотрено ранее. На примере Сибирской и некоторых других платформ Ю. Г. Старицкий [236] выделил три основных этапа их развития.

Первый охватывает рифей — начало палеозоя, характеризуется преобладанием континентального режима и медленным осадконакоплением в локальных впадинах. В некоторых регионах на периферии платформ в конце первого этапа отлагались мощные карбонатные и эвапоритовые толщи. Второй этап (палеозой — начало мезозоя) отличается наступлением эпиконтинентальных морей, в пределах которых отлагались карбонатные, терригенные и угленосные формации. Наконец, третий этап (мезозой и кайнозой) сопровождался резкой дифференциацией тектонических движений и накоплением в приразломных прогибах карбонатно-терригенных и угленосных отложений. С осадочным чехлом древних платформ связаны крупные осадочные месторождения фосфора, железа, марганца, меди, каменных солей, а также угля, нефти и газа. С галогенными и нефтеносными формациями тесно связаны стратиформные свинцово-цинковые месторождения (район Миссури — Миссисипи). Считается, что первичные концентрации рудных компонентов в этих месторождениях возникли в процессе седиментации, а дальнейшее их

перераспределение происходило при участии вадозных и ювенильных вод.

На некоторых древних платформах проявлен ультраосновной, основной и щелочной магматизм, сопровождавшийся интенсивным эндогенным оруденением. Первоначально его считали типичным платформенным. В настоящее время преобладает точка зрения о его связи с особым «базальтоидным» типом тектоно-магматической активизации. Заметим, что по объему излившихся базальтоидных магм траппы превосходят любые геосинклинальные области. В этот сложный и длительный процесс (десятки и сотни миллионов лет) было вовлечено также вещество верхней мантии, вследствие чего траппы сопровождаются кимберлитами, кольцевыми ультраосновными — щелочными комплексами и обширной группой магматогенных месторождений. Главное значение среди них имеют сульфидные медно-никелевые и магнетитовые месторождения, а также алмазные кимберлиты и редкометальные карбонатиты в связи с ультраосновными — щелочными массивами. За исключением магнетитовых, все месторождения относятся к собственно магматическому классу. В образовании магнетитовых залежей большую роль, вероятно, играло взаимодействие траппов с подстилающими соленосными толщами.

В некоторых полиформационных магматических комплексах центрального типа разрыв во времени между крайними интрузивными фазами достигает 200—500 млн. лет, что свидетельствует о длительном функционировании питающих каналов и определяет совмещение разнотипной минерализации, например, магнетитовой, апатитовой, флогопитовой, титаномагнетитовой, редкометальной (Ковдор, Арбарастах), платиновой, вермикулитовой, апатитовой (Инагли).

Для областей мезозойской тектоно-магматической активизации характерно проявление гранитоидного и субщелочного магматизма, что в значительной степени определяется типом структурных элементов, вовлеченных в активизацию [128]. Так, в Восточной Азии на активизированных платформах с архейско-нижнепротерозойским основанием образовались скарновые гидротермальные месторождения свин-

ца, цинка, золота, вольфрама, молибдена, флюорита, ассоциирующиеся с близповерхностными интрузивами и экстрезивами щелочноземельного и щелочного состава; на платформах с верхнепротерозойско - нижнепалеозойским основанием возникли гигантские рещетчатые интрузии гранитоидов, сопровождаемые скарновыми и гидротермальными месторождениями вольфрама, олова, свинца, цинка, меди, мышьяка, а также сурьмяные, ртутные, флюоритовые, золото-вольфрам-сурьмяные вне связи с магматической деятельностью. В палеозойских складчатых областях на первой стадии тектоно-магматической активизации образовались гидротермальные месторождения молибдена, вольфрама, а также молибден-вольфрамовые, ассоциирующиеся с трещинными приповерхностными интрузиями гранитов и гранитпорфиров, на второй — эпитеральные месторождения золота, олова, ртути, барита, имеющие отдаленную парагенетическую связь со щелочными габброидами. Наконец, для вулканических поясов характерны близповерхностные гидротермальные месторождения золота, ртути, серебра, олова, меди, молибдена, тяготеющие к гипабиссальным и субвулканическим интрузивам среднего — кислого состава и поясам основных даек.

В осадочном чехле молодых платформ, подвергшихся тектонической активизации, находятся инфильтрационные месторождения урановых и селеновых руд. Сначала они трактовались как типично осадочные, но по мере накопления фактических данных все большая роль в их образовании отводилась эпигенетическим процессам. В ранних вариантах эпигенетической теории решающая роль отводилась инфильтрации поверхностных вод, в более поздних — взаимодействию кислородных вод с восходящими углекислотобитумными.

Наконец, современные континентальные рифтовые зоны, хоть и сопровождаются разнообразным магматизмом (от базальтоидного до щелочного) и карбонатитами, но не содержат сколько-нибудь значительных рудных скоплений, за исключением высокоминерализованных вод. Иное дело океанические рифты и сопряженные с ними трансформные разломы. В некоторых из них, в частности в Галапагос-

ской рифтовой зоне, обнаружены сульфидные руды свинца, цинка, меди, железа, которые обоснованно счита-

ются аналогами более древних субмаринных колчеданных месторождений.

### VIII.3. ЭВОЛЮЦИЯ ЭНДОГЕННОГО ОРУДЕНЕНИЯ

Развитие тектонических структур земной коры в архее, протерозое и фанерозое сопровождалось закономерной сменой одних рудных месторождений другими, появлением новых их типов и более сложных комбинаций.

В зависимости от общей направленности развития и состояния региональные рудоносные структуры материков делятся на три группы: конструктивные, стабильные и деструктивные. К первой относятся архейские супракрустальные, протерозойские подвижные и фанерозойские складчатые пояса, ко второй — протоплатформы и платформы, к третьей — области протоактивизации, тектоно-магматической и тектонической активизации, континентальные рифты, последовательно сменяющие друг друга в ходе геологической истории.

Анализ имеющихся данных указывает на неравномерное разделение во времени и по структурным элементам материков рудных месторождений, принадлежащих к различным генетическим сериям, группам, классам и типам. Одни месторождения формировались от архея до кайнозоя, сохраняя главные отличительные черты. Наиболее яркий пример — колчеданные месторождения цветных металлов, ассоциирующиеся с субмаринными базальтоидными сериями. Они известны в архейских супракрустальных и протерозойских подвижных поясах, а также в байкальских, каледонских, герцинских и альпийских геосинклинальных зонах. Другие характерны для весьма значительных временных интервалов и двух-трех разновозрастных структурных элементов земной коры. Это месторождение железистых кварцитов, которые появились 3,8 млрд. лет назад в древнейших супракрустальных поясах, достигли максимального развития в протогеосинклиналях и почти исчезли 1,6 млрд. лет назад; редкометалльных карбонатитов, характерных для областей протоактивизации и тектоно-магматической активизации; постмагматические гидротермальные месторождения цветных и редких металлов в ассоциации с гранитоидами, ко-

торые во многом определяют металлогению фанерозойских геосинклинально-складчатых зон областей тектоно-магматической активизации. Наконец, третьи ограничены более четкими возрастными рамками и связаны с определенными типами структур земной коры. Это, например, сульфидные медно-никелевые месторождения в ассоциации с коматиитами и постметаморфические гидротермальные золото-рудные месторождения супракрустальных поясов, магматические месторождения хрома, платины, титана, никеля, меди, связанные со стратифицированными интрузиями, и рудоносные щелочные метасоматиты областей протоактивизации, хромитоносные гипербазиты палеозойских складчатых областей и гидротермальные флюоритовые месторождения областей тектоно-магматической активизации.

Эндогенное рудообразование происходило на протяжении всей геологической истории Земли и было отчетливо связано с формированием и разрушением геологических структур. Стабильные блоки континентальной земной коры (будь то протоплатформы, древние или молодые платформы) отличаются резким преобладанием экзогенной серии рудных месторождений.

Открытие железистых кварцитов возрастом 3,8 млрд. лет, раннеархейских баритовых, колчеданных и сульфидных медно-никелевых месторождений показывает, что субмаринное рудообразование началось уже в раннем докембрии. С некоторыми вариациями оно продолжалось в протерозойских подвижных поясах, фанерозойских геосинклинальных зонах и в настоящее время формируется в океанических рифтах. Поразительное сходство древних и молодых колчеданных месторождений меди, свинца, цинка, золота во многом обусловлено устойчивостью во времени подводного базальтоидного вулканизма. Согласно преобладающей точке зрения, подводные излияния основных лав были главным источником железа и кремнезема при образовании железистых кварцитов. Однако остается неясным, почему формирование

последних закончилось в середине протерозоя.

Наличие в разрезе архейских супракрустальных поясов достаточно мощных коматиитовых лав указывает на более прямую связь с верхней мантией, чем в поздние периоды, когда инициальный магматизм геосинклинальных зон сопровождался интрузиями ультраосновных — основных пород с месторождениями хрома, платины, титана. К этому следует добавить, что некоторые фанерозойские складчатые области вообще не сопровождаются инициальным магматизмом.

Вместе с тем при переходе от древних конструктивных структур к молодым, несомненно, возрастает роль карбонатных и углеродсодержащих формаций, гранитоидного магматизма и орогенного вулканизма, вплоть до появления кислых вулканоплутонических комплексов и широкого спектра постмагматических месторождений редких, цветных и благородных металлов. Гидротермальные медно-порфировые, оловянные и вольфрамовые месторождения во многом определяют металлогению молодых складчатых поясов, обрамляющих Тихий океан. Но меднопорфировое оруденение докембрийского возраста обнаружено также на Канадском щите и Сибирской платформе. Это показывает, что внутрикоровые магматические источники функционировали уже в конце архея, хотя их роль в рудообразовании была гораздо меньше, чем в палеозое, мезозое и кайнозое.

Деструктивные рудоносные структуры появились позднее, чем конструктивные, и для них характерно прерывистое и контрастное развитие. Первый мощный импульс эндогенного оруденения был связан с протоактивизацией архейских кратонов 2,5—1,9 млрд. лет назад, когда внедрились мантийные интрузии ультраосновного — основного состава с магматическими месторождениями хрома, титана, платины, никеля, меди, кобальта; второй импульс — с базальтоидной активизацией древних платформ (конец палеозоя — начало мезозоя), сопровождавшейся субвулканическими никеленосными интрузиями ультраосновных — основных пород, образованием алмазоносных кимберлитов ультраосновными — щелочными комплексами с редкометалльными карбонатами, фло-

гопитовыми и магнетитовыми рудами. Наконец, третий импульс, точнее, серия сближенных импульсов повышенного эндогенного рудообразования, приходится на конец мезозоя — начало палеогена. Он характеризуется исключительно широким развитием постмагматического оруденения в связи с гранитоидными интрузиями, а также эпиконтинентальными вулканоплутоническими и вулканическими комплексами.

Как и в фанерозойских складчатых поясах, с внутрикоровыми гранитоидными интрузиями гипабиссального типа ассоциируются обширные серии скарновых и гидротермальных месторождений золота, олова, вольфрама, молибдена, меди, свинца, цинка и других металлов, с субвулканическими интрузиями и экструзиями — гидротермальные золото-серебряные, ураномолибденовые, флюоритовые и некоторые другие руды. Именно в фанерозое возникла подавляющая часть штокверковых медно-молибденовых жильных оловянных, вольфрамовых, золото-серебряных и серебряных месторождений, скарновых месторождений шеелита, ртутных и сурьмяных залежей согласного типа, жильных флюоритовых месторождений. Они локализуются либо в орогенных отложениях, либо в более древних комплексах, будучи связаны с зонами крупных, длительно развивающихся разломов.

Эндогенные процессы существенно влияли и на концентрацию рудного вещества в амагматических областях. В карбонатно-терригенных чехлах древних платформ они способствовали образованию стратиформных свинцово-цинковых месторождений, в терригенных чехлах молодых платформ обусловили функционирование сложных гидродинамических систем и формирование эпигенетических урановых и селеновых залежей.

Интенсивные рудообразующие процессы под влиянием метаморфизма проходили и внутри земной коры [16, 234]. Уже в раннеархейских осадочных и вулканогенных отложениях присутствуют геохимически специализированные горизонты, обогащенные рудными элементами. В позднем архее и раннем протерозое количество таких горизонтов увеличилось, а их геохимическая специализация стала более разнообразной. Прогрессивный метаморфизм этих толщ сопровождался миграцией рудных ком-

понентов и возникновением собственно метаморфических месторождений. Последние имеют четкие признаки стратиграфического и литологического контроля и в то же время образованы в тех же термодинамических условиях, что и регионально метаморфизованные породы. Максимум метаморфогенного рудообразования приходится на средний протерозой (богатые железные руды Кривого Рога, редкометалльные пегматиты Беломорья). В рифее — раннем палеозое его интенсивность ослабевает, хотя и формировались значительные месторождения этого класса, в частности стратиформные месторождения золота в черных сланцах.

Процессы метаморфизма изменяют и ранее образованные эндогенные месторождения с частичной ремобилизацией рудных компонентов (колчеданные месторождения цветных металлов). При этом изменяются форма и минеральный состав залежей колчеданов, но сами они не исчезают вплоть до гранулитовой фации метаморфизма (Брокен-Хилл). На какой глубине от ранее существовавшей земной поверхности происходили эти превращения — сказать трудно, поскольку прогрессивный метаморфизм проходил в условиях повышенного геотермического градиента и мощных подкорových тепловых потоков.

В зонах ультраметаморфизма частичное плавление раннедокембрийских комплексов сопровождалось интенсивной гранитизацией под влиянием трансмагматических флюидов и внедрением ремобилизованных гранитов. В некоторых регионах эти процессы развивались очень интенсивно, затушевывая первичную природу осадочно-вулканогенных толщ и более раннюю метаморфическую зональность (Алданский щит). При этом на передовом фронте региональной гранитизации формировались высокотемпературные магнезиально-скарновые месторождения флогопита и магнетита, приуроченные к определенным благоприятным горизонтам. Максимальное развитие продуктов ультраметаморфизма приходится на ранний протерозой, хотя в отдельных зонах они отмечены и в рифее (Гренвиллский пояс).

Существует довольно обширная группа месторождений, которые образовались после регионального метаморфизма и ультраметаморфизма, не име-

ют видимой связи с магматизмом и обладают большой выдержанностью по вертикали. К ним относятся золоторудные гидротермальные месторождения супракрустальные поясов и редкометалльные целочленные метасоматиты областей протоактивизации. Не исключено, что эти постметаморфические месторождения возникли в результате подъема мантийных флюидов в более высокие горизонты литосферы. Высказывались предположения, что в некоторых месторождениях рудные компоненты были заимствованы из вмещающих или подстилающих пород. Однако эти предположения не были подкреплены надежными доказательствами.

Вследствие направленного развития земной коры в течение докембрия и фанерозоя на континентах возник эволюционный ряд тектонических структур первого порядка: архейские супракрустальные — протерозойские подвижные пояса — протоплатформы — области протоактивизации — рифейские и фанерозойские складчатые области — древние и молодые платформы — области тектоно-магматической и тектонической активации. В зависимости от общей направленности тектонического процесса и состояния их можно разделить на три группы: конструктивные, стабильные и деструктивные. Формирование конструктивных связано с отложением субмаринных осадочно-вулканогенных толщ и последующим их превращением в стабилизированную земную кору, деструктивных — с разрушением континентальной земной коры под воздействием более поздних тектонических движений.

Открытие раннеархейских железистых кварцитов, баритовых, колчеданных и сульфидных медно-никелевых месторождений показало, что субмаринное рудообразование происходило уже в самом начале геологической истории Земли. С некоторыми вариациями оно продолжалось и в более молодых конструктивных структурах, что объясняется поразительной устойчивостью во времени подводного базальтоидного вулканизма. Вместе с тем при переходе от древних конструктивных структур к молодым, несомненно, возрастает роль основного, ультраосновного и гранитоидного магма-

тизма, а также орогенного вулканизма и широкого спектра магматических, постмагматических месторождений редких, цветных и благородных металлов.

Деструктивные рудоносные структуры появились позднее, чем конструктивные, и для них характерно более прерывистое и контрастное развитие. Первый мощный импульс эндогенного оруденения был связан с протоактивизацией архейских кратонов 2,5—1,9 млрд. лет назад, когда внедрились гигантские мантийные интрузии бушвельдского типа, второй — с базальтоидной активизацией древних платформ в конце палеозоя — начале мезозоя (месторождения никеля, меди, железа, алмазов), третий приходится на конец мезозоя — начало палеогена и характеризуется исключительно широким развитием постмагматического оруденения редких, цветных и благо-

родных металлов в связи с гранитоидными интрузиями, а также эпиконтинентальными вулканогенно-плутоническими, вулканическими комплексами.

Интенсивные рудообразующие процессы происходили и внутри земной коры под воздействием метаморфизма, который изменял ранее образовавшиеся залежи полезных ископаемых с частичной их ремобилизацией, формировал собственно метаморфические месторождения в геохимически специализированных толщах (например, стратиформные месторождения золота в черных сланцах, редкометалльно-мусковитовые пегматиты) и заканчивался постметаморфическим гидротермальным рудоотложением (редкометалльные щелочные метасоматиты). В отличие от магматогенных основная масса метаморфогенных месторождений сформировалась в протерозое.

1. Александров И. В. Натровый метасоматоз в Криворожье.— В кн.: Геохимия щелочного метасоматоза. М.: Изд-во АН СССР, 1963, с. 74—148.
2. Альтшулер Л. В., Капель Г. И., Чекин Б. С. Новые измерения вязкости воды за фронтом ударных волн.— Журн. эксп. теорет. физики, 1977, 72, № 2, с. 663—666.
3. Аммосов И. И., Горшков В. И., Гречишников Н. П. Палеотемпературы преобразования нефтегазоносных отложений.— М.: Наука, 1980.— 110 с.
4. Амшинский Н. Н., Меленевский В. Н. О взаимосвязи дегидратации и выделения аргона слюдами при нагревании.— Тр. Зап.-Сиб. отд-ния Всес. минерал. о-ва, 1976, вып. 3, с. 10—14.
5. Аникин И. Н., Шушканов А. Д. Определенные растворимости флюорита в водных растворах электролитов.— Кристаллография, 1963, 8, № 1, с. 128—130.
6. Артюшков Е. В. О характере изменения вязкости верхней мантии с глубиной.— Изв. АН СССР. Сер. Физика Земли, 1966, № 8, с. 13—21.
7. Баддингтон А. Ф. Формирование гранитных тел.— М.: Изд-во иностр. лит-ры, 1963.— 108 с.
8. Валдина Л. И. Исследование взаимодействия окислов свинца, висмута и никеля с расплавленными метафосфатами и тетраборатами калия, натрия и лития.— Автореф. дис. ... канд. хим. наук.— Свердловск, 1972.— 20 с.
9. Барсуков В. Л. Сравнительная планетология и ранняя история Земли.— Геохимия, 1981, № 11, с. 1603—1615.
10. Бейли Д. Введение в петрологию.— М.: Мир, 1972.— 280 с.
11. Белевцев Я. Н. Метаморфогенные месторождения.— В кн.: Генезис эндогенных рудных месторождений.— М.: Недра, 1968, с. 648—712.
12. Белевцев Я. Н. Условия образования метаморфогенных месторождений.— В кн.: Проблемы метаморфогенного рудообразования. Киев: Наук. думка, 1969, с. 19—23.
13. Белевцев Я. Н. Урановые месторождения Канады.— Геология руд. месторождений, 1973, № 2, с. 13—27.
14. Белевцев Я. Н. Источники рудного вещества при образовании метаморфогенных месторождений урана.— Геол. журн., 1978, 38, № 6, с. 22—31.
15. Белевцев Я. Н. Генетическая классификация эндогенных рудных месторождений.— В кн.: Проблемы эндогенного рудообразования и металлогении.— Новосибирск: Наука, 1976, с. 17—29.
16. Белевцев Я. Н. Метаморфогенное рудообразование.— М.: Недра, 1979.— 274 с.
17. Белевцев Я. Н., Гречишников Н. П., Крамар О. А. Структурные условия образования и размещения некоторых типов урановых месторождений.— Геология руд. месторождений, 1968, № 1, с. 3—14.
18. Белевцев Я. Н., Жуков Ф. И., Гнатенко О. В. и др. Источники вещества при формировании метаморфогенных месторождений урана по изотопно-геохимическим данным.— Геол. журн., 1980, 40, № 3, с. 55—64.
19. Белевцев Я. Н., Жуков Ф. И., Радзиховский В. Ф. Роль вариаций  $^{34}\text{O}$  для понимания условий образования пород и руд докембрийских железорудных формаций.— Тез. докл. на VI Всесоюз. симпоз. по стабил. изотопам в геохимии. М., 1976, с. 21—22.
20. Белевцев Я. Н., Жуков Ф. И., Сjobелев В. И. и др. Особенности формирования докембрийских пород Криворожского железорудного бассейна по данным изотопного состава серы в сульфидах.— Геол. журн., 1978, 38, № 1, с. 1—19.
21. Белевцев Я. Н., Коваль В. Б. Генетическая схема урановых месторождений, связанных с натриевым метасоматозом в кристаллических породах щитов.— Геол. журн., 1968, № 3, с. 3—17.
22. Белевцев Я. Н., Коваль В. Б., Николаенко В. И. Современные проблемы эндогенного рудообразования.— Киев: Наук. думка, 1972.— 228 с.
23. Белевцев Я. Н., Коптюх Ю. М. Особенности формирования железисто-кремнистых пород в докембрии по данным изучения изотопного состава серы в сульфидах.— Геол. журн., 1974, 34, вып. 3, с. 41—48.
24. Белевцев Я. Н., Луговая И. М., Мельник Ю. П. Изотопный состав кислорода рудных минералов железистых пород Криворожья.— В кн.: Проблемы образования железистых пород докембрия. Киев: Наук. думка, 1969, с. 271—279.
25. Белевцев Я. Н., Лялько В. И., Митник М. М. Энергетические условия метаморфогенного рудообразования.— Геол. журн., 1983, № 2, с. 49—58.
26. Белевцев Я. Н., Оверчук В. М. Значение изотопного состава серы сульфидов для понимания генезиса пород и железных

- руд Кривого Рога. — Тез. докл. на VII Всесоюз. симпози. по стабил. изотопам в геохимии. (М., 23 — 26 сент. 1978 г., с. 45).
27. Белоусов В. В. Эндогенные режимы материков. М.: Недра, 1978, — 232 с.
  28. Бергман И. А., Тугаринюв А. И. Уран в породах Криворожской серии (Кривбасс). — В кн.: Радиоактивные элементы в горных породах. Ч. II. Новосибирск, 1972, с. 53—54.
  29. 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, с. 125—278.
  30. Бетехтин А. Г. О поведении радиоактивных элементов при процессах образования эндогенных месторождений. — Геология руд. месторождений, 1959, № 1, с. 5—24.
  31. Бетехтин А. Г. О причинах движения гидротермальных растворов. — В кн.: Основные проблемы в учении о магматогенных рудных месторождениях. М.: Изд-во АН СССР, 1965, с. 457—478.
  32. Беус А. А., Залащникова Н. Е. О процессах высокотемпературного постмагматического метасоматоза в гранитоидах. — Изв. АН СССР. Сер. геол., 1962, № 4, с. 13—31.
  33. Беус А. А., Северов Э. А., Сытник А. А. и др. Альбитизированные и грезенизированные граниты (аюграниты). — М.: Изд-во АН СССР, 1962. — 196 с.
  34. Бибикова Е. В., Бергман И. А., Грачева Т. В. и др. Архейский возраст железорудных формаций Карелии. — В кн.: Геохронология и проблемы рудообразования. М., 1977, с. 25—32.
  35. Блох А. М. О соответствии свойств связанной воды минеральных систем и воды при повышенных температурах. — Литология и полезные ископаемые, 1970, № 5, с. 120—130.
  36. Блох А. М. Гидроксильная вода первично осадочных пород как источник метаморфогенных рудообразующих флюидов: Проблемы осадоч. геологии декабря, 1975, вып. 4, кн. 2, с. 264—270.
  37. Блох А. М. О термодинамических особенностях природной микропористой системы порода — вода. — Изв. АН СССР. Сер. геол., 1980, № 8, с. 115—123.
  38. Блох А. М., Афанасьева Р. Н. Опыт оценки вмещающих пород рудного поля как генераторов природных растворов. — В кн.: Метаморфогенное рудообразование. М.: Наука, 1977, с. 140—149.
  39. Блох А. М., Давыдова И. В. Щелочной метасоматоз в неметаморфизованных осадках юры Чульманской впадины (Южная Якутия). — Сов. геология, 1980, № 8, с. 69—82.
  40. Блох А. М., Моисеев Б. М., Миловидова Н. Д. и др. Состояние воды в минеральных системах в связи с вопросами фильтрации. — В кн.: Кинетика и динамика геохим. процессов. Изд-во ВИМС, 1974, с. 197—209.
  41. Блох А. М., Симошенко В. Ф. Измененность растворяющих свойств воды в поле поверхностных сил минеральных систем. — В кн.: Поверхност. силы в тонких пленках и устойчивость коллоидов. М.: Наука, 1974, с. 72—76.
  42. Богомолов В. Н. Введение жидких металлов под высоким давлением в кристаллические тела с регулярными пустотами. — Физика твердого тела, 1971, 13, № 3, с. 815—818.
  43. Богомолов В. Н. Жидкости в ультратонких каналах (нитяные и кластерные кристаллы). — Успехи физ. наук, 1978, 124, № 1, с. 171—182.
  44. Бондаренко Н. Ф. О природе фильтрационных аномалий жидкостей. — Докл. АН СССР, 1967, 177, № 2, с. 383—386.
  45. Браун Дж. С. Рудные свинца и изотопы. — В кн.: Изотопы свинца в рудных месторождениях. М.: Атомиздат, 1969, с. 124—175.
  46. Браун Т. Н., Лялько В. П., Шпортюк З. М. Моделирование задач трехмерного теплопереноса в водонапорных системах на ЭВМ БЭСМ-6. Тез. докл. семинара «Мат. моделирование гидрогеол. процессов». М.: ВСЕГИНГЕО, 1981, с. 57—59.
  47. Брилинг И. А., Рошаль А. А., Чичкина Л. А. Диффузия ионов и сопутствующие процессы в каолине. — Вестн. МГУ. Геология, 1978, № 3, с. 86—98.
  48. Брусиловский С. А. Исследование осаждения гидроксидов шестивалентного урана. — Докл. АН СССР, 1958, 120, № 2, с. 305—308.
  49. Бэрнем К. В. Гидротермальные флюиды магматической стадии. — В кн.: Геохимия руд. месторождений. М.: Мир, 1970, с. 40—73.
  50. Веризин П. Н., Голубев В. С. О динамике рудоотложения на подвижном температурном геохимическом барьере. — Изв. АН СССР. Сер. геол., 1975, № 2, с. 69—79.
  51. Винклер Г. Генезис метаморфических пород. — М.: Мир, 1969. — 274 с.
  52. Винклер Г., Платен Х. Экспериментальный метаморфизм и анатексис. — Новосибирск: Наука, 1968. — 155 с.
  53. Виноградов А. П. Среднее содержание технических элементов в главных типах изверженных пород земной коры. — Геохимия, 1962, № 7, с. 555—571.
  54. Виноградов А. П., Ярошевский А. А., Ильин Н. П. Физико-химические модели разделения элементов в процессе дифференциации вещества мантии. — Геохимия, 1970, № 4, с. 383—401.
  55. Виноградов В. И. Роль осадочного цикла в геохимии изотопов серы. — М.: Наука, 1980. — 192 с.
  56. Возный П. А., Дущенко В. П., Чураев Н. В. Термоосмотическое течение воды в пористых стеклах. — В кн.: Поверхн. силы в тонких пленках. М.: Наука, 1979, с. 109—114.
  57. Вольфсон Ф. И., Дружинин А. В. Главнейшие типы рудных месторождений. М.: Недра, 1975, с. 306—333.
  58. Галабурда Ю. А. Характеристика физико-химических условий метаморфизма пород Криворожского бассейна (по данным включений растворов). Тез. докл. IV Регион. совещ. по термобарогеохимии процессов минералообразования. Изд-во РГУ, 1973, с. 229—230.
  59. Галимов Э. М., Кузнецова Н. Г., Протооров В. С. К вопросу о составе древней атмосферы Земли в связи с результатами

- изотопного анализа углерода докембрийских карбонатов.— *Геохимия*, 1968, № 11, с. 1376—1381.
60. *Ганев И. Р.* О возможном переносе вещества в форме сложных комплексных соединений.— *Геохимия*, 1962, № 10, с. 917—925.
  61. *Ганоцкий В. И.* Строение и состав осадочно-вулканогенной толщи района Чертомлыкского железорудного месторождения (Украинский щит).— В кн.: *Геология, петрология и металлогения кристаллических образований Восточно-Европейской платформы*. М.: Недра, 1976, с. 239—242.
  62. *Гаррелс Р. М., Крафт И. Л.* Растворы, минералы, равновесия.— М.: Мир, 1968.— 368 с.
  63. *Гаррелс Р. М., Маккензи Ф.* Эволюция осадочных пород.— М.: Мир, 1974.— 271 с.
  64. *Геологическое строение и железные руды Криворожского бассейна* / Под ред. Я. Н. Белевцева. М.: Госгеолтехиздат, 1957.— 263 с.
  65. *Геология гидротермальных урановых месторождений*.— М.: Наука, 1966.— 443 с.
  66. *Геология и вопросы генезиса эндогенных урановых месторождений*.— М.: Недра, 1968.— 472 с.
  67. *Геохимия щелочного метасоматоза*.— М.: Изд-во АН СССР, 1963.— 203 с.
  68. *Гецева Р. В.* К характеристике осадочно-метаморфогенного типа уранового оруднения.— В кн.: *Вопросы геологии урана*. М.: Атомиздат, 1957, с. 20—37.
  69. *Гинзбург А. И., Родионов Г. Г.* О глубине образования гранитных пегматитов.— *Геология руд. месторождений*, 1960, № 1, с. 45—54.
  70. *Гленсдорф П., Пригожин И.* Термодинамическая теория структуры, устойчивости и флуктуаций.— М.: Мир, 1973.— 280 с.
  71. *Гнатенко О. В.* Температурные условия образования гранитов одного из районов докембрия.— *Геол. журн.*, 1976, 36, вып. 1, с. 103—109.
  72. *Гнатенко О. В.* Температурные условия образования альбититов на одном из месторождений урана в докембрии.— *Геол. журн.*, 1976, 36, вып. 4, с. 134—139.
  73. *Гогшицели В. Г.* О минералогическом значении воды на поверхности аморфного кремнезема.— В кн.: *Поровые растворы в геологии*. Минск: Наука и техника, 1980, с. 66—74.
  74. *Голубев В. С.* Динамика физико-химических и геохимических процессов.— Автореф. дис. ... доктор. геол.-мин. наук. М.: ВИМС, 1970.— 50 с.
  75. *Голубев В. С., Шапанов В. Н.* Динамика эндогенного рудообразования.— М.: Недра, 1977.— 280 с.
  76. *Гольдберг В. М., Скворцов Н. П.* Влияние температуры и минерализации подземных вод на проницаемость глинистых водоупоров: Докл. сов. геологов на 26 сес. Межд. геол. конгр.: *Гидрогеология, инж. геология и строит. материалы*. М.: Наука, 1980, с. 73—77.
  77. *Горжевский Д. И., Козеренко В. Н.* Связь эндогенного рудообразования с магматизмом и метаморфизмом.— М.: Недра, 1965.— 300 с.
  78. *Горьковец В. Я., Раевская М. Б., Белоусов Е. Ф. и др.* Геология и металлогения района Костомукшского железорудного месторождения.— Петрозаводск: Карелия, 1981.— 143 с.
  79. *Готман Я. Д., Голева Р. В.* Баланс вещества при формировании натриевых метасоматитов.— *Геол. журн.*, 1973, № 4, с. 17—24.
  80. *Гречишников Н. П., Зинченко В. А., Крамар О. А. и др.* Структурные условия локализации уранового оруднения одного из месторождений в докембрийских породах.— *Геол. журн.*, 1963, № 1, с. 3—11.
  81. *Гречишников Н. П., Зинченко В. А., Крамар О. А. и др.* Структурные особенности и история формирования одного из месторождений натриево-урановой формации.— *Геол. журн.*, 1973, № 4, с. 56—64.
  82. *Гречишников Н. П., Зинченко В. А., Крамар О. А. и др.* О причинах связи уранового оруднения с натриевыми метасоматитами.— *Геол. журн.*, 1974, № 1, с. 75—84.
  83. *Гречишников Н. П., Ракович Ф. И., Зинченко В. А. и др.* Минеральный состав, структурно-текстурные особенности и стадии минерализации уранового оруднения в натриевых метасоматитах.— *Геол. журн.*, 1971, № 1, с. 121—131.
  84. *Грибина И. А., Тарасевич Ю. И.* Изучение состояния воды в каолините методом ИК-спектроскопии.— *Геохимия*, 1971, № 7, с. 878—882.
  85. *Грицай Ю. Л., Педан М. В.* Некоторые данные о температурных условиях формирования метаморфических толщ Криворога по включениям в минералы: Тез. докл. IV Регион. совещ. по термобарогеохимии процессов минералообразования. Изд-во РГУ, 1973, с. 227—229.
  86. *Гурьянов В. В., Дубинин М. М., Мисин М. С.* Влияние на плотность адсорбата стерических ограничений и адсорбционного сжатия при предельном заполнении цилиндрических и шелевых микропор.— *Журн. физ. химии*, 1975, 44, № 9, с. 2370—2374.
  87. *Дегенс Э.* Геохимия осадочных образований.— М.: Мир, 1967.— 125 с.
  88. *Денисенко В. Е.* Геохимия углеводородных газов горных пород Октябрьского массива (Восточное Приазовье): Автореф. дис. ... канд. геол.-мин. наук (ВНИИЯГГ).— М., 1970.— 25 с.
  89. *Денисов Н. Я.* О гидрогеологическом значении процессов адсорбции влаги глинистыми минералами.— Докл. АН СССР, 1947, 58, № 7, с. 1435—1438.
  90. *Дерягин Б. В.* К вопросу об определении понятия и величины расклинивающего давления и его роли в статике и кинетике тонких слоев жидкостей.— *Коллоид. журн.*, 1955, 17, № 3, с. 207—214.
  91. *Дерягин Б. В.* Некоторые итоги исследований в области поверхностных сил и тонких пленок.— В кн.: *Поверхность. силы в тонких пленках и устойчивость коллоидов*. М.: Наука, 1974, с. 5—13.
  92. *Дерягин Б. В., Захаваева Н. Н., Лопатина А. М.* Исследования фильтрации растворов электролитов в высокодисперсных порошках.— В кн.: *Исслед. в обл. поверхность. сил*. М.: Изд-во АН СССР, 1961, с. 175—182.

93. *Дерягин Б. В., Зорин З. М., Лапутина И. П. и др.* Исследование состава модифицированной воды методом электронного зонда.— Докл. АН СССР, 1973, 209, № 1, с. 101—104.
94. *Дерягин Б. В., Карасев В. В., Хромова Е. Н.* Тепловое расширение обычной и тяжелой воды в порах двуокиси титана.— Коллоид. журн., 1980, 42, № 4, с. 808—809.
95. *Дерягин Б. В., Чураев Н. В.* Новые свойства жидкостей.— М.: Наука, 1971.— 176 с.
96. *Джеллифф А., Эвой Е.* Месторождение Гуннар.— В кн.: Структурная геология рудных месторождений Канады. М.: Мир, 1964, с. 223—228.
97. *Добрецов Н. Л., Соболев В. С., Ревердатто В. В. и др.* Фации метаморфизма.— М.: Наука, 1970.— 322 с.
98. *Добровольский Е. В., Лялько В. И., Шпортюк З. М.* Математическое моделирование динамики гидрогеохимических процессов с учетом взаимодействия в системе «раствор — порода».— В кн.: Мат. моделирование гидрогеол. процессов: Тез. докл. М.: ВСЕГИНГЕО, 1981.— 64 с.
99. *Долгов Ю. А.* Пневматолитиз и развитие гранитных интрузий.— В кн.: Физико-химические условия магматизма и метасоматоза. М.: Наука, 1964, с. 162—172.
100. *Домарев В. С.* О метаморфогенном рудообразовании.— Сов. геология, 1967, № 4, с. 6—17.
101. *Дроздовская А. А.* Физико-химическое моделирование на ЭВМ динамики процессов формирования джеспилитов в докембрии в связи с естественной эволюцией Земли.— Тез. IV Всесоюз. симпози. по кинетике и динамике геохим. процессов. Киев: Наук. думка, 1983, с. 5—10.
102. *Дубинин М. М.* Адсорбция паров воды и микропористые структуры углеродных адсорбентов.— Изв. АН СССР. Сер. хим., 1981, № 1, с. 9—23.
103. *Дударев А. И., Сотников В. И., Васильева А. И.* Мобилизация рудных элементов в термоградиентных полях.— М.: Наука, 1976.— 135 с.
104. *Дударев А. И., Сотников В. И.* Термосмотическая фильтрация растворов в горных породах.— М.: Наука, 1982.— 109 с.
105. *Ермаков Н. П.* Геохимические системы включений в минералах.— М.: Недра, 1972.— 375 с.
106. *Ермаков Н. П.* Исследования минералообразующих растворов.— Изд-во Харьк. ун-та, 1950.— 460 с.
107. *Ермолаев Н. П., Жидкова А. П.* Поведение урана в процессах прогрессивного метаморфизма и ультраметаморфизма на примере западной части Алданского щита.— Геохимия, 1966, № 8, с. 900—916.
108. *Ершова Г. Ф., Чураев Н. В.* ИК-спектры поглощения воды в тонком слое между кварцевыми пластинками.— Коллоид. журн., 1977, 39, № 6, с. 1151—1154.
109. *Жариков В. А.* Основы физико-химической петрологии.— М.: Изд-во МГУ, 1976.— 420 с.
110. *Жариков В. А.* Проблемы кислотности рудообразующих флюидов.— В кн.: Основные параметры природ. процессов эндоген. рудообразования. Т. I. Новосибирск: Наука, 1979, с. 9—29.
111. *Жариков В. А.* Физико-химические исследования околорудного метасоматизма.— Геохимия, 1982, с. 1754—1779.
112. *Жариков В. А., Зарайский Г. П.* Экспериментальные исследования метасоматоза: состояние, перспективы.— Геология руд. месторождений, 1973, № 4, с. 3—19.
113. *Жданов В. В.* Метасоматизм и рудообразование в гранитном слое земной коры.— В кн.: Метасоматизм и рудообразование. М.: Недра, 1975, с. 44—53.
114. *Жуков Ф. И., Гнатенко О. В., Лапушта В. Ф.* Опыт использования вариаций изотопов свинца для характеристики метасоматических процессов в породах докембрия.— Геол. журн., 1977, 37, вып. 6, с. 61—67.
115. *Жуков Ф. И., Гнатенко О. В.* Стадийность формирования зоны натриевых метасоматитов по данным изотопии и термобарометрии.— ДАН УССР, Сер. Б, 1978, № 2, с. 55—61.
116. *Жуков Ф. И., Гнатенко О. В.* Вариации изотопного состава серы сульфидов месторождения урана в альбититах.— Геол. журн. Сер. Б, 1981, № 4, с. 9—11.
117. *Жуков Ф. И., Гнатенко О. В., Савченко Л. Т.* Факторы формирования урановых концентраций в щелочных метасоматитах докембрия (по термобарогеохимическим и изотопным данным).— Геол. журн. Сер. Б, 1981, № 2, с. 20—23.
118. *Жуков Ф. И., Лапушта В. Ф.* Вариации изотопу  $^{206}\text{Pb}$  в гранитах докембрия центральной части Украинского щита.— Геол. журн., 1977, 37, вып. 1, с. 129—132.
119. *Зарайский Г. П., Балашов В. Н.* Горные породы как среда транспорта гидротермальных растворов.— Геол. журн., 1983, № 43, с. 29—38.
120. *Зверев В. П.* Роль подземных вод в миграции химических элементов.— М.: Недра, 1982.— 184 с.
121. *Зверев В. П., Ильин В. А., Кононов В. И., Макаренко Ф. А.* Особенности миграции подземных вод и их круговорот.— Тр. Геол. ин-та АН СССР, 1974, вып. 261, с. 16—31.
122. *Зорин З. М., Соболев В. Д., Чураев Н. В.* Измерение капиллярного давления и вязкости жидкости в кварцевых капиллярах.— Докл. АН СССР, 1970, 193, № 3, с. 630—633.
123. *Иванов И. П.* Опыт экспериментального моделирования альбитизации слюдяных сланцев в гидротермальных условиях.— Бюл. науч.-техн. информ., 1961, № 2 (30).— 27 с.
124. *Иванов И. П.* О природе альбитизирующих растворов.— В кн.: Экспериментальные исследования в области глубинных процессов. М.: Изд-во АН СССР, 1962, с. 92—103.
125. *Иванов И. П.* Эксперименты по гидротермальному метаморфизму слюдяных сланцев в динамических условиях.— Тр. VI Совет. по эксперим. и техн. минералогии и петрографии. М.: Изд-во АН СССР, 1962, с. 53—60.
126. *Иванов И. П.* Экспериментальное воспроизведение зональности при гидротермальном метаморфизме амфиболовых

- сланцев.— Изв. АН СССР. Сер. геол., 1968, № 2, с. 134—137.
127. *Кадик А. А., Луканин О. А.* Поведение воды и углекислоты в магматических процессах, определяемое их растворимостью.— *Геохимия*, 1973, № 2, с. 163—179.
  128. *Казанский В. И.* Рудоносные тектонические структуры активизированных областей. М.: Недра, 1972.— 240 с.
  129. *Казанский В. И., Лаверов Н. П.* Месторождения урана.— В кн.: Рудные месторождения СССР, т. 2. М.: Недра, 1974, с. 319—386.
  130. *Казанский В. И., Лаверов Н. П., Тугаринов А. И.* Источники рудного вещества эндогенных урановых месторождений.— *Геология руд. месторождений*, 1975, № 4, с. 53—67.
  131. *Казичин Ю. В., Рудник В. А.* Руководство к расчету баланса вещества и внутренней энергии при формировании метасоматических пород.— М.: Недра, 1968.— 364 с.
  132. *Караетьянд М. Х.* Введение в теорию химических процессов.— М.: Высш. шк., 1970.— 287 с.
  133. *Карякин А. В., Холина Ю. Б., Соболева Н. В.* О взаимодействии воды с кремнеземом.— *Геохимия*, 1975, № 10, с. 1590—1593.
  134. *Кларк С. П.* Растворимость.— В кн.: Справочник физических констант пород. М.: Мир, 1969, с. 385—404.
  135. *Климов Н. Я.* Дифракционные исследования структуры расплавов ионных солей и их бинарных смесей.— *Ионные расплавы*, 1974, вып. 1, с. 154—167.
  136. *Клыгин А. Е., Смирнова И. Д.* Ионы  $O_2$  ( $CO_3$ )<sup>4-</sup> в константе нестойкости.— *Журн. неорг. химии*, 1959, 4, с. 42—45.
  137. *Коваль В. Б.* Геохимическая модель накопления урана в щелочно-карбонатных метасоматитах докембрия.— К.: Наук. думка, 1980.— 148 с.
  138. *Колесников Е. М., Денисов А. Б., Блох А. М.* О возможности определения радиологического возраста калиевого метасоматоза по осадочным породам с помощью К/Аг метода.— *Бюл. Моск. о-ва испытателей природы, отд. геол.*, 1982, 57, № 6, с. 80—83.
  139. *Комплексные соединения урана* / Под ред. Черняева И. И. М.: Наука, 1964.— 491 с.
  140. *Константинов М. М., Куликова Е. А.* Урановые провинции.— М.: Атомиздат, 1960.— 306 с.
  141. *Копелиович А. В.* Эпигенез древних толщ юго-запада Русской платформы.— М.: Наука, 1965.— 312 с.
  142. *Копченова Е. В., Авдонин А. С., Сидоренко Г. А., Быков В. П.* К изучению тонкодисперсных урано-титановых минералов из альбитов.— *Изв. АН СССР. Сер. геол.*, 1970, № 1, с. 73—83.
  143. *Коржинский Д. С.* Очерк метасоматических процессов.— В кн.: Основные проблемы в учении о магматогенных рудных месторождениях. М., 1955, с. 335—453.
  144. *Коржинский Д. С.* Теория метасоматической зональности.— М.: Наука, 1969.— 112 с.
  145. *Корнилов Н. А., Деревянкин Ю. А., Шатурбов Л. П.* Геологические и металлогенетические особенности Белорусского кристаллического массива.— *Сов. геология*, 1980, № 9, с. 34—36.
  146. *Котляр В. Н.* Основы теории рудообразования.— М.: Недра, 1970.— 464 с.
  147. *Котов А. И., Нерпин С. В.* Водоупорные свойства глинистых почв и грунтов и природа начальных градиентов фильтрации.— *Изв. АН СССР, отд. техн. наук*, 1958, № 9, с. 106—109.
  148. *Коттрелл А. Х.* Строение металлов и сплавов.— М.: Metallurgizdat, 1959.— 288 с.
  149. *Крупенников В. А.* Гидротермальные месторождения древних платформ.— В кн.: Месторождения урана и редких металлов. М.: Атомиздат, 1976, с. 24—37.
  150. *Крупеникова А. Ю.* Поглощение водяных паров на высококремнистых цеолитах.— В кн.: Исслед. адсорбц. процессов и адсорбентов. Ташкент: Изд-во ФАН, 1979, с. 132—134.
  151. *Куширо И.* Состояние  $H_2O$  в верхней мантии: Проблемы петрологии и генет. минералогии, т. 1.— М.: Наука, 1969, с. 21—28.
  152. *Левуцкий О. Д.* К вопросу о значении коллоидных растворов при рудоотложении.— В кн.: Основные проблемы в учении о магматогенных рудных месторождениях. М.: Изд-во АН СССР, 1953, с. 312—334.
  153. *Летников Ф. А.* Гранитоиды глыбовых областей.— Новосибирск: Наука, 1975.— 214 с.
  154. *Летников Ф. А., Чигринаева А. И.* О газово-водном режиме формирования гранитоидов Коччетавской глыбы.— *Изв. АН СССР. Сер. геол.*, 1970, № 3, с. 49—56.
  155. *Лифшиц И. М., Косевич А. М., Гегузин Я. Е.* Поверхностные явления и диффузионный механизм движения дефектов в ионных кристаллах.— В кн.: Поверхн. диффузия и растекание. М.: Наука, 1969, с. 243—263.
  156. *Любимова Л. Н., Пахомова К. С.* Анализ полиметаллических руд.— В кн.: Определение рудных и рассеянных металлов в минеральном сырье. М.: Недра, 1982, с. 208—234.
  157. *Лялько В. И.* Исследование особенностей тепло- и массопереноса в подземных водах юго-запада Русской платформы и сопредельных регионов.— Автореф. дис. ... д-ра геол.-мин. наук.— Киев, 1971.— 69 с.
  158. *Лялько В. И.* Методы расчета тепло- и массопереноса в земной коре.— Киев: Наук. думка, 1974.— 129 с.
  159. *Лялько В. И., Митник М. М.* Исследование процессов переноса тепла и вещества в земной коре.— Киев: Наук. думка, 1978.— 150 с.
  160. *Лялько В. И., Митник М. М., Добровольский Е. В.* Новые решения задач тепло-массопереноса для целей геологии.— *Геол. журн.*, 1982, № 3, с. 13—23.
  161. *Лялько В. И., Митник М. М., Ткаченко В. Г.* Об одной математической модели процесса гидротермального рудообразования.— В кн.: Гидрогеология и инж. грунтоведение. Киев: Наук. думка, 1970, с. 237—250.
  162. *Лялько В. И., Митник М. М., Шпортьук З. М., Рябовская Т. В.* Решение

- двухмерных задач теплопереноса в недрах на ЭВМ. (Препринт 83—5 ИГН АН УССР. Киев, 1983.— 52 с.).
163. *Лялько В. И., Олейник А. Я., Шпортюк З. М.* О программах решения на ЭВМ задач пространственного теплопереноса в подземных водах применительно к водоохраным прогнозам: Тр. Междунар. конф.: Современный подход к использ. запасов подзем. вод (25—27 окт. 1982 г.). Капри, Италия, 1982, с. 373—380 (на англ. яз.).
  164. *Макаренко Ф. А., Зверев В. П., Кононов В. И. и др.* Гидрофизическая зональность.— В кн.: Тепловой режим недр СССР. М.: Наука, 1970, с. 173—181.
  165. *Макарун В. Н., Щегров Л. Н.* Состояние воды в неорганических кристаллогидратах и особенности реакций их дегидратации.— Успехи химии, 1937—1959, 41, вып. 11, 1972.
  166. *Маракушев А. А.* Проблемы минеральных фаций.— М.: Наука, 1965.— 327 с.
  167. *Маракушев А. А.* Термодинамика метаморфической гидратации минералов.— М.: Наука, 1968.— 199 с.
  168. *Маракушев А. А., Перчук Л. Л.* Происхождение и эволюция граномагматических и метаморфических флюидов: Междунар. геохим. конгр. Тез. докл. Ч. II. М., 1971, с. 513—514.
  169. *Марфулин А. С.* Спектроскопия, люминесценция и радиационные центры в минералах.— М.: Недра, 1975.— 328 с.
  170. *Меламед В. Г.* Тепло- и массообмен в горных породах при фазовых переходах.— М.: Наука, 1980.— 228 с.
  171. *Мельков В. Г., Пухальский Л. Ч.* Поиски месторождений урана.— М.: Госгеолтехиздат, 1957.— 219 с.
  172. *Мельник Ю. П.* Термодинамические константы для анализа условий образования железных руд: Справочник.— Киев: Наук. думка, 1972.— 195 с.
  173. *Мельник Ю. П.* Физико-химические условия образования докембрийских железистых кварцитов.— Киев: Наук. думка, 1973.— 287 с.
  174. *Мельник Ю. П.* Термодинамическая модель геохимической эволюции атмосферы и океана в докембрии.— Геохимия, 1973, № 12, с. 1855—1863.
  175. *Менерт К.* Мигматиты и происхождение гранитов.— М.: Мир, 1971.— 328 с.
  176. *Месторождения радиоактивных и редких металлов.*— М.: Атомиздат, 1973.— 336 с.
  177. *Минеева И. Г., Копченко Е. В.* О соотношении метасоматической и рудной зональности в процессе формирования ураноносных альбититов докембрия.— В кн.: Метасоматизм и рудообразование. Л., 1976.— 66 с.
  178. *Минералогия* Криворожского бассейна.— Киев: Наук. думка, 1977.— 543 с.
  179. *Митник М. М.* Влияние вертикальной фильтрации подземных вод на температуру приповерхностных слоев.— Докл. АН УССР. Сер. Б, 1980, № 11, с. 23—25.
  180. *Мори Г. У.* Растворимость твердых веществ в газе.— Пробл. эндоген. месторождений, 1960, вып. 1, с. 97—138.
  181. *Нагата О.* Магнетизм горных пород.— М.: Изд-во иностр. лит., 1956.— 226 с.
  182. *Наумов Г. Б.* К вопросу о карбонатной форме переноса урана в гидротермальных растворах.— Геохимия, 1959, № 1, с. 6—19.
  183. *Наумов Г. Б.* Некоторые физико-химические особенности поведения урана в гидротермальных растворах.— Геохимия, 1961, № 2, с. 132.
  184. *Наумов Г. Б.* Синтез и разложение настурана в карбонатной среде.— Тр. VI совещ. по эксперим. минералогии и петрографии.— М.: Изд-во АН СССР, 1962, с. 88—95.
  185. *Наумов Г. Б., Миронова О. Ф.* Окислительно-восстановительные равновесия в системе уран—железо в карбонатной среде и его значение в геохимии.— Геохимия, 1960, № 3, с. 241—246.
  186. *Наумов Г. Б., Миронова О. Ф.* О миграции урана в карбонатных гидротермальных растворах.— В кн.: Проблемы геохимии. М.: Наука, 1965, с. 158—166.
  187. *Наумов Г. Б., Миронова О. Ф., Кузьмин М. Б.* Углекислота гидротермальных растворов.— В кн.: Очерки современной геохимии и аналитической химии. М.: Наука, 1972, с. 166—172.
  188. *Наумов Г. Б.* Основы физико-химической модели уранового рудообразования.— М.: Атомиздат, 1978.— 213 с.
  189. *Николаенко В. И.* Роль процессов фильтрации при урановом рудообразовании в метаморфических породах (по геологическим и экспериментальным данным).— Автореф. дис. ... канд. геол.-мин. наук.— Киев, 1978.— 24 с.
  190. *Николис Г., Пригожин И.* Самоорганизация в неравновесных системах от диссипативных структур к упорядоченности через флуктуации.— М.: Мир, 1979.— 512 с.
  191. *Оверчук В. М., Луговая И. П.* Закономерности распределения изотопов серы и кислорода в породах железорудной свиты Кривбасса.— В кн.: VIII Всесоюз. симпоз. по стабил. изотопам в геохимии (М., нояб., 1980).— М., 1980.— 146 с.
  192. *Овчинников Л. Н.* Механизм и термодинамические параметры магматогенного рудообразования.— Геология руд. месторождений, 1967, 9, № 5, с. 44—58.
  193. *Овчинников Л. Н., Шляпников Д. С., Шур А. С.* Мобилизация и перенос вещества при эндогенном рудообразовании.— В кн.: Проблемы генезиса руд. М.: Недра, 1964, с. 19—35.
  194. *Овчинников Л. Н., Шур А. С., Елькина Н. Т.* Некоторые результаты исследования ультра- и микропористости горных пород.— Тр. Горн.-геол. ин-та УФАН СССР, 1955, вып. 26, с. 198—210.
  195. *Олдовский П. П.* Плотность адсорбированной воды в дисперсных системах.— Инж.-физ. журн., 1981, 40, № 4, с. 711—716.
  196. *Основные черты геохимии урана* / Под ред. акад. А. П. Виноградова.— М.: Изд-во АН СССР, 1963.— 351 с.
  197. *Паталаха Е. И.* Магматическая проницаемость и энергетическая сущность «подвижности» зон глубинных разломов.— Сов. геология, 1967, № 11, с. 124—133.

198. *Паталата Е. И., Блох А. М.* Влияние тектонического фактора на обезвоживание пород и формирование рудообразующих растворов.— Вестн. АН КазССР, 1972, № 4, с. 24—26.
199. *Перевертаев В. Д., Мецки М. С.* Особенности теплового расширения водных пленок на кристаллах слюды вблизи 0 °С.— Журн. физ. химии, 1972, 46, № 9, с. 2318—2320.
200. *Перевертаев В. Д., Щербаченко Л. А.* Изменение диэлектрической постоянной пленок воды между пластинками мусковита в интервале температур 20—79°.— Коллоид. журн., 1979, 41, вып. 2, с. 367—369.
201. *Перельман А. И.* Геохимия эпигенетических процессов.— М.: Недра, 1968.— 332 с.
202. *Перчук Л. Л.* Сосуществующие минералы.— М.: Наука, 1971.— 424 с.
203. *Поляк Б. Г., Смирнов Я. Б.* Связь глубинного теплового потока с тектоническим строением континентов геотектоники, 1968, № 4, с. 3—12.
204. *Полов В. С., Церцев Н. Н.* Об оценках интрузивного давления.— В кн.: Актуальные вопросы совр. петрографии. М.: Наука, 1974, с. 67—78.
205. *Пригожин И.* Время, структура и флуктуации (Нобелевская лекция по химии 1977 г.).— Успехи физ. наук, 1980, 131, № 2, с. 185—207.
206. *Природа* метаморфизма.— М.: Мир, 1967.— 375 с.
207. *Пэк А. А.* Гидродинамические условия формирования гидротермальных рудных месторождений.— Автореф. дис. ... д-ра геол.-мин. наук.— М., 1982.— 50 с.
208. *Равич М. И.* Водно-солевые системы при повышенных температурах и давлениях.— М.: Наука, 1974.— 150 с.
209. *Рай Р., Омото Х.* Обзор исследований изотопов серы и углерода применительно к проблеме генезиса руд.— В кн.: Стабильные изотопы и проблемы рудообразования. М.: Мир, 1977, с. 175—212.
210. *Ракович Ф. И.* Околорудные изменения как поисковый признак урановой минерализации в натровых метасоматитах.— Геол. журн., 1972, № 3, с. 110—114.
211. *Ракчеев А. Д.* Термоэлектроосмотическая фильтрация восходящих метаморфизующих флюидов и растворов в земной коре.— Докл. АН СССР, 1982, 265, № 2, с. 450—453.
212. *Ранняя история* Земли / Под ред. Б. Уиндли.— М.: Мир, 1980.— 613 с.
213. *Рафальский Р. П.* Гидротермальные равновесия и процессы минералообразования.— М.: Атомиздат, 1973.— 288 с.
214. *Рафальский Р. П., Кудинов К. Ф.* Экспериментальное изучение условий отложения окислов урана из гидротермальных растворов.— Геология руд. месторождений, 1962, 47, № 6, с. 46—53.
215. *Рейф Ф. Г., Ишков Ю. М.* Возможности использования лазерного микроанализатора для изучения состава жидкой фазы индивидуальных включений.— В кн.: Использование методов термобарогеохимии при поисках и изучении руд. месторождений. М.: Недра, 1982, с. 14—24.
216. *Рехарский В. И.* О поведении врановидной смолки при воздействии фторсодержащих гидротермальных растворов.— Геология руд. месторождений, 1960, № 1, с. 92—97.
217. *Рингвуд А. Е.* Состав и петрология мантии Земли.— М.: Недра, 1981.— 575 с.
218. *Розен А. М., Кюдер Б. А., Крылов В. С.* Современное состояние теории массопередачи.— В кн.: Массопередача с химической реакцией. Химия, 1971, с. 169—195.
219. *Рундквист Д. В.* О влиянии распределения температур горных пород на процессы метасоматического гидротермального образования.— Зап. Всесоюз. минерал. о-ва, 1966, 495, вып. 5, с. 509—525.
220. *Семенов Н. П.* О миграции породообразующих элементов в постмагматических продуктах гранитных магм (в связи с изучением постмагматических метасоматических процессов в Украинском кристаллическом массиве).— В кн.: Вопросы петрографии и минералогии, 1953, т. 1, с. 66—75.
221. *Семенов Н. П.* Теория метаморфизма подвижных зон.— В кн.: Гранито-гнейсы. Пробл. 14. Киев: Изд-во АН УССР, 1960, с. 18—35.
222. *Семенов Н. П.* Альбититы Украины.— В кн.: Физ.-хим. пробл. формирования гор. пород и руд. Киев: Изд-во АН УССР, 1963, с. 196—205.
223. *Семишки В. И.* Взаимодействие некоторых веществ и металлов с твердыми кристаллогидратами.— Журн. неорг. химии, 1963, 8, вып. 1, с. 130—134.
224. *Сидоренко А. В., Сидоренко Св. А.* О распространенности предположительно биогенного углерода в докембрийе.— ДАН СССР, 1968, 183, № 1, с. 181—188.
225. *Сидоренко А. В., Сидоренко Св. А.* Органическое вещество в докембрийских осадочно-метаморфических породах и некоторые геологические проблемы.— Сов. геология, 1971, № 5, с. 3—20.
226. *Сидоренко А. В., Розен О. М., Теняков В. А. и др.* Метаморфизм осадочных толщ и «углекислотное дыхание» земной коры.— Сов. геология, 1973, № 5, с. 4—11.
227. *Смирнов В. И.* Эндеогенное рудообразование в геологической истории.— Геология руд. месторождений, 1982, № 4, с. 3—20.
228. *Смирнов В. И.* Энергетические основы постмагматического рудообразования.— Геология руд. месторождений, 1981, 23, № 1, с. 5—17.
229. *Смит Ф. Г.* Физическая геохимия.— М.: Недра, 1968.— 475 с.
230. *Смыслов А. А.* Уран и торий в земной коре.— Л.: Недра, 1974.— 231 с.
231. *Соболев В. С.* Физико-химические условия минералообразования в земной коре и мантии.— Геология и геофизика, 1964, № 1, с. 7—22.
232. *Соболев В. С., Добрецов Н. Л., Хлестов В. В.* Режим H<sub>2</sub>O и CO<sub>2</sub> при прогрессивном региональном метаморфизме.— Докл. АН СССР, 1966, 166, № 2, с. 451—454.
233. *Соловьев С. П.* Химизм магматических горных пород и некоторые вопросы петрохимии.— М.: Наука, 1970.— 311 с.

234. Соколов Ю. М. Метаморфогенные мусковитовые пегматиты.— Л.: Наука, 1970, 190 с.
235. Спицын В. И., Глазунов М. П., Муляр В. М. и др. Исследование аномальной воды методом нейтронно-активационного анализа.— Докл. АН СССР, 1972, 202, № 1, с. 132—135.
236. Старицкий Ю. Г. Некоторые особенности магматизма и металлогени платформенных областей.— В кн.: Закономерности размещения полезных ископаемых, Новосибирск: Наука, 1979.
237. Стрыгин А. И. Вопросы систематики, генезиса и рудоносности альбититов.— Геол. журн., 1970, № 2, с. 109—120.
238. Судовиков Н. Г. Региональный метаморфизм и некоторые проблемы петрологии.— Л.: Изд-во Ленингр. ун-та, 1964.— 550 с.
239. Сыромятников Н. Г., Иванова Э. И., Трофимова Л. А. Радиоактивные элементы как геохимические индикаторы породы и рудообразования.— М.: Атомиздат, 1976.— 232 с.
240. Сыромятников Ф. В. Новый аппарат (экзоклав) для изучения минералов при высокой температуре и большом давлении.— Докл. АН СССР, 1950, 70, № 1, с. 87—88.
241. Такеноучи С., Кеннеди Дж. К. Бинарная система  $H_2O - CO_2$  при высоких температурах и давлениях.— В кн.: Термодинамика постмагматических процессов. М.: Мир, 1968, с. 110—137.
242. Такеноучи С., Кеннеди Дж. К. Растворимость углекислоты в растворах NaCl при высоких температурах и давлениях.— В кн.: Термодинамика постмагматических процессов. М.: Мир, 1968, с. 137—149.
243. Тарасевич Ю. И., Теличкун В. П. Влияние природы поверхности силикатов на кислотность связанной воды.— Физ.-хим. аспекты реакций вод. систем на физ. воздействия. Л.: Изд-ние Агрофиз. ин-та, 1979, с. 75—81.
244. Тектоносфера Земли / Под ред. Белюсова В. В.— М.: Наука, 1978.— 524 с.
245. Тихомиров В. В. К вопросу о развитии земной коры и о значении в этом процессе явления метасоматоза.— В кн.: Гранито-гнейсы. Пробл. 14. Киев, Изд-во АН УССР, 1960, с. 107—126.
246. Товбина Э. М. Вязкость водных растворов в капиллярах силикагеля.— В кн.: Исслед. в обл. поверхност. сил. М.: Наука, 1967, с. 24—30.
247. Тугаринов А. И. О причинах формирования рудных провинций.— В кн.: Химия земной коры. Т. 1. М.: Изд-во АН СССР, 1963, с. 153—177.
248. Тугаринов А. И. Об эволюции рудообразования в истории Земли.— В кн.: Геохимия. М.: Наука, 1972, с. 43—49.
249. Тугаринов А. И. Происхождение урановых месторождений.— В кн.: Очерки современной геохимии и аналитической химии. М.: Наука, 1972, с. 263—271.
250. Тугаринов А. И. Общая геохимия: Краткий курс.— М.: Атомиздат, 1973.— 288 с.
251. Тугаринов А. И., Бергман И. А., Гаврилова Л. К. Фациальная природа железистой формации Кривого Рога.— В кн.: Геология и генезис докембрийских железисто-кремнистых и марганцевых формаций мира.— Киев: Наук. думка, 1972.— 387 с.
252. Тугаринов А. И., Наумов В. Б. Термобарические условия формирования гидротермальных урановых месторождений.— Геохимия, 1969, № 2, с. 131—146.
253. Тугаринов А. И., Наумов В. Б. Физико-химические параметры гидротермального минералообразования.— Геохимия, 1972, № 3, с. 259—265.
254. Тугаринов А. И., Пасленко А. С., Коваленко В. И. Происхождение апогранитов по геохимическим данным.— Геохимия, 1968, № 12, с. 1419—1437.
255. Уилли П. Дж. Проблема образования карбонатитов в свете экспериментальных данных: Возникновение и дифференциация карбонатитовой магмы.— В кн.: Карбонатиты. М.: Мир, 1969, с. 265—300.
256. Файф У., Прайс Н., Томпсон А. Флюиды в земной коре.— М.: Мир, 1981.— 435 с.
257. Фаши метаморфизма.— М.: Наука, 1970.— 432 с.
258. Федотьев К. Н. О формировании гидротермальных растворов, содержащих тяжелые элементы.— В кн.: Эндеогенные рудные месторождения. М.: Наука, 1968, с. 68—77.
259. Федякин И. Н. О движении жидкостей в микрокапиллярах.— Журн. физ. химии, 1962, 36, № 7, с. 1450—1457.
260. Халл Д. Введение в дислокации.— М.: Атомиздат, 1968.— 280 с.
261. Хейрих Э. У. Минералогия и геология радиоактивного минерального сырья.— М.: Изд-во иностр. лит., 1962.— 605 с.
262. Хеллессон Г. К. Комплексообразование в гидротермальных растворах / Пер. с англ. М.: Мир, 1967.— 184 с.
263. Ходюш Л. Я. Метаморфизованные железные руды докембрия и их генетическая классификация.— В кн.: Метаморфогенное рудообразование, ч. 1. Киев: Наук. думка, 1972, с. 281—296.
264. Холланд Х. Д. Некоторые приложения термодинамических данных к проблемам рудных месторождений: Минеральные ассоциации и состав рудообразующих флюидов.— В кн.: Термодинамика постмагматических процессов. М.: Мир, 1968, с. 9—109.
265. Храмов А. Н., Шолпо Л. Е. Палеомагнетизм.— М.: Недра, 1967.
266. Чермак В. Геотермическая модель литосферы и карта мощности литосферы на территории СССР.— Изв. АН СССР. Сер. Физика Земли, 1982, № 1, с. 25—38.
267. Чураев В. Ф. Изучение протонной структуры гидратированных неорганических соединений с кислородсодержащими анионами методами радиоспектроскопии.— Автореф. дис. ... д-ра хим. наук.— М., 1975.— 63 с.
268. Чураев Н. В. Влияние поверхностных сил на движение жидкости в пористых средах.— В кн.: Успехи коллоид. химии. М.: Наука, 1973, с. 78—85.
269. Чураев Н. В., Ершова И. Г. Влияние гидрофильной поверхности кварцевых

- капилляров на скорость испарения воды.— Коллоид. журн., 1971, 33, № 6, с. 913—918.
270. Чухров Ф. В. Коллоиды в земной коре.— М.: Изд-во АН СССР, 1955.— 672 с.
271. Чухров Ф. В., Виноградов В. И., Ермилова Л. П. К вопросу об изотопном фракционировании серы в протерозое.— Изв. АН СССР. Сер. геол., 1968, вып. 11, с. 3—11.
272. Чухров Ф. В., Ермилова Л. П., Виноградов В. И. Об изотопном составе серы как показателе возможности некоторых геохимических процессов в древнем докембри.— Изв. АН СССР. Сер. геол., 1965, вып. 9, с. 50—59.
273. Щеглов А. Д. Основы металлогенического анализа. М.: Недра, 1980.
274. Шидловский М. Изотопный состав серы в докембри: Свидетельства возникновения сульфатного дыхания.— Геохимия, 1980, № 2, с. 194—204.
275. Шиманович В. М., Мазнач А. А. Структурно-химические аспекты геохимии рассолов Припятской впадины.— Минск: Наука и техника, 1975.— 100 с.
276. Шляпников Д. С. О хлоридом комплексобразовании металлов в жидкой и газовой фазах.— В кн.: Экспериментальные исследования процессов минералообразования. М.: Наука, 1970.— с. 41—50.
277. Шоу Д. Радиоактивные элементы в докембрийских породах Канадского щита и глубинах Земли.— В кн.: Распространенность элементов в земной коре. М.: 1972, с. 50—53.
278. Шербак Д. Н. Опыт использования изотопных данных при изучении альбититов.— В кн.: Метасоматизм и рудообразование. Л., 1982, с. 87—88.
279. Южневич Г. В., Казаков Г. А., Карякин А. В. Формы природных соединений кислорода в глауконите и их связь с выделением аргона из кристаллической решетки при нагреве.— В кн.: Проблемы геохимии. М.: Наука, 1965, с. 494—501.
280. Якубович И. А. Физические основы использования ультразвука для интенсификации обогащенных процессов.— Тр. ВИМС, 1971, вып. 17, с. 5—51.
281. Ярославцев А. Б., Прозоровская З. Н., Чуваев В. Ф. Состояние молекулы воды в кристаллогидратах сульфатов цинка и магния.— Координац. химия, 1981, 7, вып. 5, с. 697—700.
282. Angell C. A., Kanno H. Density maxima in high-pressure supercooled water and liquid silicon dioxide.— Science, 1976, 193, N 4258, p. 1121—1122.
283. Arnold M., Guillou J.—J., Zimmermann J.— Difference fondamentale entre le chimisme des inclusions fluides visibles et celui des inframicropores du quartz; implications.— C. r. Acad. sci., 1979, D288, N 15, p. 1111—1113.
284. Blachere J. R., Young J. E. The freezing point of water in porous glass.— J. Amer. Ceram. Soc., 1972, 55, N 6, p. 306—307.
285. Blackmore A. V. Water structure and viscosity in kaolinite and bentonite.— Austral. J. Sci., 1969, 31, N 11, p. 402—404.
286. Blake C. A., Coleman C. F., Brown K. B. Studies in carbonate uranium system.— J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, N 23 p. 5978—5983.
287. Borovec Z., Modry S. Mikrostruktura a soustava poru v jilovych horninach.— In: 6<sup>th</sup> Conf. Clay Mineral and Petrol. in Praha and Kutna Hora, 1973. Geologica. Praha, 1975, p. 309—322.
288. Boyer F., Toyray J. C., Vogler M. Presence d'inclusions a CO<sub>2</sub> liquide dans les quartz du district aurifere de Salsigne.— C. r. Acad. Sci., 1967, D 265, N 1, p. 63—65.
289. Castellion G. A., Grabar D. G., Hession J. et al. Polywater: methods for identifying polywater columns and evidence for ordered growth.— Science, 1970, 167, N 3919, p. 865—867.
290. Chandi S. S., Grasty R. L., Grieve R. A. F. The geology and geochronology of the Makovik Bay area, Labrador.— Can. J. Earth Sci., 1969, 6, N 5, p. 1019—1035.
291. Clifford J., Pethica B. A. Hydrogen bonding in aqueous colloid systems.— In: Hydrogen-bonded solvent systems (A. K. Convington, P. Jones ed.). London, 1968, p. 169—179.
292. Deeg E., Huber O. Dielektrische Eigenschaften einiger Tonmassen im Dezimeterwellengebiet in Abhängigkeit vom Wassergehalt.— Ber. Deutsch. Keram. Ges., 1955, 32, N 9, S. 261—272.
293. Deicha G., Touray J. C. Internat. Geol. Congr. Part 23 Sess. Czechosl., 1968, Proc. Sec. I, Prague, p. 151—153.
294. Diamond S. Pore size distributions in clays.— Clays Clay Miner., 1970, 18, N 1, p. 7—23.
295. Dirksen C. Thermo-osmosis through compacted saturated clay membranes.— Proc. Soil. Sci. Soc. Amer., 1969 33, N 6, p. 821—826.
296. Duck W., Dass A. S. et al. Comparison of regional geochemical uranium exploration methods in the Beaverlodge area, Saskatchewan. Cim. special volume NII — Geochemical exploration, Canada, 1971, p. 77—85.
297. Engelhardt W., Schindewolf E. Zur Filtration von Tonsuspensionen.— Koll. Z., 1952, 127, N 2, 3, p. 150—164.
298. Enüstün B. V., Enuyal M., Dösemeci M. Solubility of SrSO<sub>4</sub> in capillaries.— J. Colloid. and Interf. Sci., 1976, 57, N 1, s. 143—147.
299. Fanale Fraser P. A. A case of catastrophic early degassing of the Earth.— Chem. Geol., 1971, 8, N 2, p. 79—105.
300. Fratta M. Study of pegmatitic uranium deposits in the Grenville province.— Geol. Surv. Can., 1969, paper 69—IA, p. 110—119.
301. Freund F. Beiträge zum keramischem Brennpzess.— Keram. Z., 1967, 19, N 5, p. 298—301 und N 7, p. 433—436.
302. Fripiat J. J., Chaussidon J., Touillaux R. Study of dehydration of montmorillonite and vermiculite by infrared spectroscopy.— J. Phys. Chem., 1960, 64, N 9, p. 1234—1241.
303. Fripp R. E. P. The Sand river gneisses, Limpopo Mobile belt South Africa «Geol. Soc. of Africa. Special Publ.», 1981, 87.
304. Candloff A. Notes sommaires sur la geologie des principaux districts uraniferes

- etudes par le C. E. A. Uranium exploration geology (Vienna, AEA), 1970, p. 77—105.
305. *Gilluly J.* The water content of magmas.— *Amer. J. Sci.*, 1937, N 198, p. 430—441.
  306. *Gladkikh N., Niedermayer R.* Nachweis grosser Schmelzpunktniederung des Silbers in dünnen Schichten: Kurznachrichten Akad. Wissensch. in Göttingen, 1966, H. 2, p. 69—76.
  307. *Gottini V.* Some remarks of contact anatexis.— *Bul. volcan.* 1970 (1971), 34, N 2.
  308. *Groos A. F., Koster Van, Wyllie P. J.* Liquid immiscibility in the system  $\text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{CO}_2$  at pressures to 1 kilobar.— *Amer. J. Sci.*, 1966, 264, N 3, p. 334—255.
  309. *Gutmann V., Resch G.* Solute-solvent interactions as required for the existence of a liquid.— *Inogr. Chim. Acta*, 1980, 40, N 2.
  310. *Hargraves, Petersen N.*— *J. Geophys.*, 1971, 37, N 3.
  311. *Henniker J. C.* Retardation of flow in narrow capillaries.— *J. Coll. Sci.*, 1952, 7, N 4, p. 443—446.
  312. *Hill Robin E., Boettcher A. L.* Water in the Earth's mantle melting curve of basalt-water and basalt-water-carbon dioxide.— *Science*, 1970, 267, N 3920.
  313. *Holloway John R.* Composition of fluid phase solutes in a basalt —  $\text{H}_2\text{O} - \text{CO}_2$  system.— *Bull. Geol. Soc. Amer.*, 1971, 82, N 1, p. 233—238.
  314. *Jiyama J. T.* Etude preliminaire de la solubilité du basalte dans l'eau a haute temperature.— *Bull. Soc. franc. Miner. Crist.*, 1961, LXXXIV.
  315. *Kürger J., Pfeifer H., Bülow M.* Untersuchung der Adsorpt — Selbstdiffusion auf Zeoliten mit Hilfe der NMR-Feldgradientenimpulstechnik.— *Zeitschr. Chem.*, 1976, 16, N 3, p. 85—90.
  316. *Kay B. D., Low Ph. F.* Heats of compression of clay — water mixtures.— *Clay Clays Miner.*, 1975, 23, N 4, p. 266—271.
  317. *Kennedy G. C.* A portion of the system silica — water.— *Econ. Geol.*, 1950, 45, p. 629—653.
  318. *Kennedy G. C.* Pressure-volume-temperature relations in  $\text{CO}_2$  at elevated temperatures and pressures.— *Amer. J. Sci.*, 1954, 252, N 4, p. 225—241.
  319. *Kermarec J., Fraissard J., Elston J. et al.* Application de la resonance magnetique nucleaire a l'eau de constitution de solides divises.— *J. Chim.-phys. et phys.-chim. Biol.*, 1968, 65, N 5, p. 920—925.
  320. *Kitahara S.* The solubility of quartz in the aqueous sodiumchloride solution at high temperatures and high pressures.— *Rev. Phys. Chem. Japan*, 1960, 30, p. 115—121.
  321. *Koepfel V.* Age and history of the uranium mineralization of the Beaverlodge area, Saskatchewan.— *Geol. Surv. Can.*, 1968, p. 67—81.
  322. *Lambert I. B., Heier K. S.* The vertical distribution of uranium, thorium and potassium in the continental crust.— *Geochimica et cosmochimica*, 1967, 31, N 3, p. 377—390.
  323. *Lambert J. B., Dunlop I. S. R., Donnelly T. H., Groves D. I.* Stable isotopic compositions of early Archaean sulphate deposits of probable evaporitic and volcanogenic origins.— *Nature*, 1978, 276, N 5690, p. 808—811.
  324. *Matos Dias J. M., Soares de Andrade A. A.* Portuguese uranium deposits. Uranium exploration geology. Vienna, IAEA, 1970, p. 142.
  325. *Millhollen G. L.* Melting of nepheline syenite with  $\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$  and the effect of dilution of the aqueous phase on the beginning of melting.— *Amer. J. Sci.*, 1971, 270, N 3.
  326. *Millhollen G. L., Wyllie P. J. and Burnham C. Wayne.* Melting relations of  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$  to 30 kb in the presence of  $\text{H}_2\text{O} : \text{CO}_2 = 50 : 50$  vapor.— *Amer. J. Sci.*, 1971, 271, N 5, p. 473—480.
  327. *Morey G. W., Hesselgesser J. M.* The solubility of some minerals in superheated steam at high pressures.— *Econ. Geol.*, 1951, 46, p. 821—835.
  328. *Muller R. H., Schufle J. A.* Shift in temperature of maximum density of water in capillaries.— *J. Geophys. Res.*, 1968, 73, N 10, p. 3345—3348.
  329. *Ohmoto H.* Systematics of sulphur and carbon in hydrothermal ore deposits.— *Econ. Geol.*, 1972, 67, p. 551—578.
  330. *de Paz M., Pozzo A., Vallauri M. E.* Mass-spectrometric evidence against «polywater».— *Chem. Phys. Lett.*, m. 7, 1970, N 1, p. 23, 24.
  331. *Perry E. C., Ahmad S. N.* Carbon isotope composition of graphite and carbonate minerals from 3.8 m. y. old metamorphosed sediments, Isukasia, Greenland.— *Earth and Planet. Sci. Lett.*, 1977, 36, N 2, p. 280—284.
  332. *Perry E. C., Ahmad S. N., Surilius T. M.* The oxygen isotope composition of 3.8 m. y. old metamorphosed chert and iron formation from Isukasia, Greenland.— *J. Geol.*, 1978, 86, N 2, p. 223—239.
  333. *Peschel G., Adlfinger K. H.* Temperaturabhängigkeit der Viskosität sehr dünner Wasserschichten zwischen Quarzglasoberflächen.— *Naturwissenschaften*, 1969, 56, N 11, p. 558.
  334. *Pfeffer R., Lux R., Berkowitz H., Lanford W. A., Burman C.* Nonequilibrium water permeation in  $\text{SiO}_2$  thin films.— *J. Appl. Phys.*, 1982, 53, N 6, p. 4226—4229.
  335. *Prigogine M., Fripiat J. J.* L'eau dite anormale: these nouvelle sur sa genese et sa nature.— *Bull. Soc. Chim. France*, 1971, N 12, p. 4291—4296.
  336. *Prigogine M., Fripiat J. J.* A possible mechanism of the interaction of absorbed water molecules with a silica surface.— *Bull. Soc. Roy. Sci. Liege*, 1974, 43, N 7—10, p. 449—458.
  337. *Roscoe S. M.* Huronian rocks and uraniferous conglomerates in the Canadian Shield.— *Geol. Surv. Can.*, 1969, p. 159—166.
  338. *Russel J. D., Farmer V. C.* Infra-red spectroscopic study of the dehydration of montmorillonite and saponite.— *Clay Miner. Bull.*, 1964, 5, N 32, p. 443—464.
  339. *Sato T.* A simple model of aqueous solution of strong electrolyte.— *J. Phys. Soc. Japan*, 1960, 15, N 6, p. 1134—1135.
  340. *Satran V. et al.* Problemy metalogenese Ceskeho masivu.— *Sb. geol. ved.*, cLV, Praha 8, 1966.

341. *Schidlowsky M., Appel P. W. U., Eichmann R., Yuge C. E.* Carbon isotope geochemistry of the  $3.7 \times 10^9$  yr. d. Isua sediments, west Greenland: implications for the Archaean carbon and oxygen cycles.— *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1979, 43, N 2, p. 189—199.
342. *Shimada M.* Earth and Planet.— *Sci. Letters*, 1969, 6, N 6, p. 447.
343. *Schufle J. A., Venugopalan M.* Specific volume of liquid water to  $-40^\circ\text{C}$ .— *J. Geophys. Res.*, 1967, 72, N 12, p. 3271—3276.
344. *Schuchart C.* Sites and nature of the North American geosynclines.— *Bull. geol. Soc. Am.*, 1923, 34, p. 151.
345. *Schwarz R., Tragesser G.* Zur Kenntnis des Kaolins.— *Chem. Erde*, 1932, 7, N 4, p. 566—585.
346. *Sekita Y., Hayashi N.* Production, thermal stability and mass-spectrometry of capillary-grown anomalous water. Japan.— *J. Appl. Phys.*, 1976, 15, N 6, p. 955—962.
347. *Somayajulu B. L. R., Church T. M.* Radium, thorium and uranium isotopes in the interstitial water from the Pacific ocean sediment.— *J. Geophys. Res.*, 1973, 78, N 21, p. 4529—4531.
348. *Stewart G. L., Wyerman T. A., Sherman M., Schneider R.* Tritium in pine trees from selected locations in the United States, including areas near nuclear facilities.— *US Geol. Surv. Prof. Papers*, 1972, N 800B, p. 265—271.
349. *Takagi M.* Electron-diffraction study of liquid transition of thin metal films.— *J. Phys. Soc. Japan*, 1954, 9, N 3, p. 359—363.
350. *Tötheide K.* Wassrige Lösungen bei hohen Drucken und Temperaturen.— *Ber. Bunsenges. phys. Chem.*, 1966, 70, N 9, 10, p. 1022—1030.
351. *Touillaux R., Salvador P., Vandermeersche C., Fripiat J. J.* Study of water layers adsorbed on Na- and Ca-montmorillonite by the pulsed nuclear magnetic resonance technique.— *Israel J. Chem.*, 1968, 6, N 3, p. 337—348.
352. *Touret Jacques* Le facies granulite, metamorphisme en milieu carbonique.— *C. r. Acad. Sci.*, 1970, D 271, N 25, p. 2228—2231.
353. *Touret Jacques* Le facies granulite en Norvège meridionale. II Les inclusions fluides.— *Lithos*, 1971, 4, N 4.
354. *Tremblay L. P.* The significance of uranium in quartzite in the Beaverlodge area, Saskatchewan.— *Can. J. Earth Sci.*, 1970, 7, N 2, p. 280.
355. *Tsui T. F., Holland H. D.* The analysis of fluid inclusions by laser microprobe.— *Econ. Geol.*, 1979, 74, N 7, p. 1647—1653.
356. *Wadden M. M., Katsule T. J.* Radionuclide diffusion rates in igneous crystalline rocks.— *Chem. Geol.*, 1982, 36, N 1—2, p. 191—214.
357. *Wyllie P. J., Tuttle O. F.* Effect of carbon dioxide on the melting of granite and feldspars.— *Amer. J. Sci.*, 1959, 257, N 5.
358. *Yoder H. S.* Annu. Rept. Dir Geophys. Lab. Carnegie Inst., 1970, p. 1968—1969.

# ОГЛАВЛЕНИЕ

Исходные положения. Постановка задачи исследований . . . . .	5
--	---

## ГЛАВА I

Общие вопросы физико-химической теории метаморфогенного рудообразования (В. Б. Коваль) . . .	8
---	---

## ГЛАВА II

<b>Температура, тепловой режим и давление при рудообразовании</b>	
I.1. О температуре и тепловом режиме (Я. Н. Белевцев, В. Б. Коваль) . . . . .	47
Термобарические исследования условий образования ураноносных метасоматитов . . . . .	20
Термобарическая история ураноносных метасоматитов в железорудных провинциях . . . . .	21
Температурные условия образования ферромагнитных минералов в породах железорудных формаций . . . . .	24
Методика исследования . . . . .	24
Результаты исследований . . . . .	25
Термобарическая история ураноносных метасоматитов в зонах альбитизации алюмосиликатных пород . . . . .	28
Породы ультраметаморфического комплекса . . . . .	28
Натриевые метасоматиты . . . . .	29
Кварцевые жилы . . . . .	31
Термобарическая история ураноносных метасоматитов, связанных с пегматоидами . . . . .	31
Породы ультраметаморфического комплекса . . . . .	32
Породы гранулитовой фации метаморфизма (чарнокитовый комплекс) . . . . .	32
II.2. О давлении, глубине рудообразования и размахе оруденения (Я. Н. Белевцев, В. Б. Коваль) . . . . .	33

## ГЛАВА III

### Источники растворов, их состав и концентрация

III.1. Высвобождение летучих из горных пород в процессе метаморфизма (Я. Н. Белевцев, В. Б. Коваль) . . . . .	37
Механизм генерации воды при метаморфогенных преобразованиях гидроксилсодержащих минералов (А. М. Блох) . . . . .	42
Генерация водного растворителя из вмещающих толщ пород (А. М. Блох) . . . . .	46
III.2. Состав и концентрация рудоносных растворов в зависимости от степени метаморфизма (В. Б. Коваль) . . . . .	57
III.3. Особое состояние воды в микропористых толщах метаморфических пород (А. М. Блох) . . . . .	68
Изменение физических свойств воды в микропространствах земных недр как следствие ее диссипативного состояния . . . . .	73
Геологические данные и экспериментальные свидетельства формирования сверхвысококонцентрированного раствора при метаморфогенных преобразованиях в земных недрах . . . . .	78
Экспериментальное воспроизведение метаморфогенного выноса металлов на натуральных блоках пород . . . . .	82
Представление о сверхвысококонцентрированном растворе как растворе-расплаве . . . . .	84

## ГЛАВА IV

<b>Фильтрация рудообразующих растворов в породах различных фаций метаморфизма и ее роль в рудоотложении</b>	
IV.1. Характеристика физико-химических свойств и проницаемости пород (Я. Н. Белевцев, В. Б. Коваль, В. И. Николаенко) . . . . .	89
IV.2. Особенности массопереноса водных растворов в пористых средах (А. М. Блох) . . . . .	96
IV.3. Особенности массопереноса в микропористых средах (А. М. Блох) . . . . .	98
IV.4. Тепло- и массоперенос в подземной гидросфере (В. И. Лялько) . . . . .	99
Общие сведения о процессах тепло- и массопереноса в недрах . . . . .	99
Гидрофизическая зональность литосферы . . . . .	101
Модели тепло- и массопереноса в различных гидрофизических зонах литосферы . . . . .	105
Решения задач подземного тепло-массопереноса . . . . .	109

## ГЛАВА V

### Экспериментальное изучение форм переноса и отложения металлов в условиях различных фаций метаморфизма (на примере урана и железа) (Я. Н. Белевцев, В. Б. Коваль)

V.1. Мобилизация и перенос железа (Я. Н. Белевцев, В. Б. Коваль) . . . . .	114
V.2. Мобилизация и перенос урана (В. Б. Коваль) . . . . .	119
Перенос урана в форме простых ионов . . . . .	124
Нейтральная среда . . . . .	124
Кислая среда . . . . .	125
Щелочная среда . . . . .	126
Экспериментальное изучение мобилизации, переноса и осаднения урана в гидротермальных карбонатных растворах . . . . .	126
Опыты по выяснению роли состава, pH и температуры карбонатных гидротермальных растворов . . . . .	127
Роль давления в переносе урана гидротермальными карбонатными растворами . . . . .	128
Изучение осадительной способности пород и отдельных минералов . . . . .	129
Экспериментальное изучение роли CO <sub>2</sub> в формировании ураноносных растворов . . . . .	137
Экспериментальное изучение переноса урана в кальций-магниевых карбонатных растворах . . . . .	140
Экспериментальное изучение процессов формирования натрий-карбонатных растворов . . . . .	141
Экспериментальное изучение форм и условий переноса урана-VI в карбонатно-фторидно-фосфатных растворах . . . . .	144

## ГЛАВА VI

Данные о рудообразовании по вариациям изотопов свинца, серы, углерода, кислорода (Ф. И. Жуков) . . . . .	147
--	-----

## ГЛАВА VII

### Энергетические условия метаморфогенного рудообразования (Я. Н. Белевцев, В. И. Лялько)

VII.1. Кондуктивно-конвективные модели, обеспечивающие метаморфогенное рудообразование . . . . .	163
VII.2. Кондуктивная модель теплопереноса с фазовыми переходами, обеспечивающая региональный метаморфизм пород . . . . .	170
VII.3. Динамика регионального метаморфизма при погружении пород в геосинклинальных впадинах . . . . .	173

## ГЛАВА VIII

### Обобщающая модель эволюции эндогенного рудообразования в связи с развитием земной коры (В. И. Казанский)

VIII.1. Возникновение и развитие земной коры . . . . .	176
VIII.2. Распределение эндогенных рудных месторождений по разновозрастным региональным структурам материков . . . . .	181
VIII.3. Эволюция эндогенного оруденения . . . . .	187
Список литературы . . . . .	191

Яков Николаевич Беленцев, Вадим Борисович Коваль,  
Вадим Иванович Лялько, Абрам Моисеевич Блох,  
Фридрих Иванович Жуков, Владимир Иванович Николаенко,  
Вадим Иванович Казанский

МЕТАМОРФОГЕННОЕ РУДООБРАЗОВАНИЕ  
В ДОКЕМБРИИ  
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ТЕОРИИ  
МЕТАМОРФОГЕННОГО РУДООБРАЗОВАНИЯ

Утверждено к печати ученым советом  
Отделения металлогении  
Института геохимии и физики минералов АН УССР

Редактор  
Л. К. МЕДНИКОВА  
Художественный редактор  
Р. И. КАЛЫШ  
Технический редактор  
В. А. КРАСНОВА  
Корректоры  
Л. Ф. РЯБЦЕВА, Т. Я. ЧОРНА

Информ. бланк № 6810.

Сдано в набор 08.01.85. Подп. в печ. 18.06.85. БФ 01625. Формат 70×108/16. Бум.  
тип. № 1. Обычн. нов. гарн. Выс. печ. Усл. печ. л. 17,85. Усл. гр.-отт. 17,85.  
Уч.-изд. л. 20,53. Тираж 1430 экз. Заказ 5-192. Цена 3 р. 40 к.

Издательство «Наукова думка». 252601 Киев 4, ул. Ренна, 3.

Отпечатано с матриц Головного предприятия республиканского производственно-  
го объединения «Полиграфвиага». 252057 Киев, ул. Довженко, 3 в Нестеровской  
городской типографии. 292310, Нестеров, Львовской обл., ул. Горького, 8.  
Зак. 3256.

4744