

11-59/3
424

А. Л. Павлов, А. М. Дымкин

**ТЕРМОДИНАМИКА
ПРОЦЕССОВ
ФЕРРИТИЗАЦИИ
В СИЛИКАТНЫХ
РАСПЛАВАХ
И
ПРОБЛЕМЫ
РУДООБРАЗОВАНИЯ**



ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»
СИБИРСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	3
Глава I. Магнетитовые интрузии, их пространственное положение и связь с вулcano-плутоническим магматизмом	5
Глава II. Физическая химия силикатных, ферритных и окисных расплавов	14
Глава III. Ферритизация силикатных расплавов	26
Ферритизация силикатных расплавов при росте щелочного потенциала системы	26
Степень окисленности железа изверженных пород, как возможный индикатор процесса ферритизации силикатных расплавов	37
Глава IV. Процессы дифференциации силикатно-ферритных расплавов	39
Глава V. Гибридность силикатных расплавов	56
Глава VI. Постмагматические процессы и их роль в петро- и рудогенезисе	59
Глава VII. Процессы ферритизации и титаномагнетитовое оруденение	63
Глава VIII. Геологические условия и возможный механизм образования магматических титаномагнетитовых (магнетитовых) месторождений	77
Патынское титаномагнетитовое месторождение Горной Шории	78
Лысанское титаномагнетитовое месторождение Восточного Саяна	82
Заключение	84
Литература	86

АКАДЕМИЯ НАУК СССР
СИБИРСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ

ТРУДЫ ИНСТИТУТА ГЕОЛОГИИ И ГЕОФИЗИКИ
Выпуск 424

А. Л. ПАВЛОВ, А. М. ДЫМКИН

ТЕРМОДИНАМИКА ПРОЦЕССОВ ФЕРРИТИЗАЦИИ В СИЛИКАТНЫХ РАСПЛАВАХ И ПРОБЛЕМЫ РУДООБРАЗОВАНИЯ

Ответственный редактор академик В. А. Кузнецов



ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»
СИБИРСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ,
Новосибирск 1979г.

УДК 553.12 + 553.3

На основе методов равновесной термодинамики с привлечением данных по природным рудным объектам доказывает возможность отделения рудного расплава в процессе дифференциации силикатных магм. Особое внимание акцентируется на активной роли щелочей, воды и других компонентов, которые предопределяют процессы ферритизации, лежащие в основе дифференциации силикатных расплавов.

Книга рассчитана на геологов, занимающихся проблемами рудообразования.



© Издательство "Наука", 1979.

20802 - 767
П 055(02) - 78 343.79.1904030000.

ВВЕДЕНИЕ

В современной стадии этой проблемы вопрос заключается не в том, являются ли эти месторождения действительно магматическими образованиями, а сводятся к более конкретным вопросам: на какой стадии магматического процесса происходит обособление так называемых магматических руд и какими факторами магматического процесса обусловлена концентрация руды, которая первоначально находилась в магме в более или менее рассеянном состоянии.

Ф.Ю.Левинсон-Лессинг

Дискуссия, связанная с проблемой рудной магмы, уже многие годы ведется на страницах геологической печати. Широко обсуждаются вопросы, касающиеся возможностей и причин дифференциации сложных силикатных расплавов, обособления в них существенно рудной магмы, путей ее движения, особенностей кристаллизации в приповерхностных и глубинных условиях. В отечественной и особенно в зарубежной литературе приводятся примеры образования ряда месторождений, в частности магнетитовых, путем интрузии рудных магм или же излияния рудных расплавов в период вулканической деятельности.

Особенно популярной теория рудной магмы была в начале века и в 20-е годы. Утверждению этой гипотезы в немалой мере способствовали замечательные труды Ф.Ю.Левинсона-Лессинга (1952), А.Н.Заварицкого (1922), А.Е.Ферсмана (1958) и других известных геологов. В своих работах они теоретически обосновали идею обособления рудной магмы и на природных объектах пытались показать, что целый ряд рудных залежей, например магнетитовых, представляют собой интрузивные тела, отделенные от силикатного расплава вследствие его дифференциации и затем внедрившиеся в земную кору. Такие рудные тела рассматривались и продолжают рассматриваться поныне как отдельные интрузивные фазы в составе сложных магматических комплексов.

В 40-е годы и позже, в связи с успешным развитием теории метасоматических процессов, глубоко разработанной Д.С.Коржинским (1965), гипотеза интрузивного генезиса рудных тел стала отходить на задний план. Многие рудные месторождения,

ранее считавшиеся магматическими, под влиянием новых воззрений стали рассматриваться как послемагматические.

В настоящее время, пожалуй, не осталось ни одного известного месторождения, в котором метасоматоз не играл бы определяющей роли в рудообразовании. И действительно, метасоматические процессы столь широко и разнообразно проявлены в природе, что трудно представить себе формирование какого-либо месторождения без явлений замещения. Однако эти процессы в ряде случаев оказываются наложенными на более ранние продукты магм и затушевывают истинную картину рудообразования. Поэтому объяснять происхождение рудных месторождений только метасоматическим путем — значит неоправданно сузить многообразие природных процессов, которые имеют место в земной коре.

Исследования последних лет, проведенные в СССР, Канаде и Чили, позволили вновь поставить вопрос и в определенной мере обосновать существование рудной магмы. Описаны магнетитовые месторождения, источником железа которых, как полагают авторы (Старостин, Кудряцева, 1973; Badham, Morton, 1977; и др.), были рудные расплавы, отделившиеся от силикатных магм, а метасоматические процессы являются наложенными.

Аналогичный материал используется и в предлагаемой книге. Однако мы не ограничились только констатацией фактов. Нами проведены термодинамические расчеты, позволившие подтвердить принципиальную возможность отделения рудного расплава в процессе дифференциации силикатных магм. Внимание акцентируется на активной роли щелочей, воды и других компонентов, которые, предопределяя процессы ферритизации, лежат в основе дифференциации исходных силикатных расплавов. Их повышенная концентрация может быть связана в одних случаях с интрателлурическими потоками, а в других — с ассимиляцией магмой пород руды.

Монография не претендует на исчерпывающее освещение или окончательное решение проблемы рудной магмы. Однако постановка этого вопроса своевременна, и даже частичное его решение представляется весьма важным.

МАГНЕТИТОВЫЕ ИНТРУЗИИ, ИХ ПРОСТРАНСТВЕННОЕ ПОЛОЖЕНИЕ И СВЯЗЬ С ВУЛКАНО-ПЛУТОНИЧЕСКИМ МАГМАТИЗМОМ

При характеристике изверженных горных пород А.Н.Заварицкий (1956) было обращено особое внимание на случаи нахождения несилкатных магматических тел, которые по способу образования являются настоящими изверженными породами. К числу их были отнесены: 1) магматические магнетитовые железняки; 2) магматические сульфидные руды; 3) магматические карбонаты (мраморы). Названные породы отличаются не только составом слагающих их минеральных парагенезисов, но и условиями формирования. Они достаточно полно описаны в геологической литературе, поэтому в соответствии с поставленной задачей мы остановимся на характеристике только магматических магнитных железняков. Еще совсем недавно такие породы выделялись на Урале, в Алтае-Саянской складчатой области и других регионах. Однако в последнее время все эти образования, или, во всяком случае, подавляющее их большинство, были переведены в число послемагматических.

В своих ранних работах А.Н.Заварицкий (1922) рассматривал магнетитовые руды горы Магнитной как магматические образования, тесно связанные с формированием гранитоидов. Позднее, однако, он отнес эти руды к типу послемагматических на том основании, что находящиеся в ассоциации с магнетитом скарные минералы развиваются по гранитоидам и дайкам лапрофиров. И действительно, скарнирование вмещающих толщ в зоне оруденения горы Магнитной развито довольно широко. Пироксен и гранат заместились не только карбонатные, но и алюмосиликатные породы. В разрезе карьера мы наблюдали различные морфоструктурные типы такого замещения. Например, скарная ассоциация минералов развивается сплошным фронтом, образуя почти мономинеральные "сливные" породы. В этих скарнях не сохраняются реликты исходных пород, но, как правило, присутствует кальцит. В других случаях пироксен и гранат образуют блочные обособления в силикатных породах или же оказываются неравномерно рассеянными в них. Реже встречаются прожилковые скарны сложносетчатого строения. Все это однозначно указывает на наложенный характер процессов скарнирования.

Что касается магнетитовых руд, то их взаимоотношения со скарнами более сложные. Прежде всего, обращает на себя внимание наличие многочисленных прожилок и жил безрудных скарнов среди сплошных магнетитовых руд. Иногда в таких жилах бывают видны остроугольные обломки массивной руды, практически не содержащей силикатных минералов. Характерно, что структура рудных обломков мелкозернистая, заметно отличающаяся от крупно- и среднезернистых руд, вмещающих жильные скарны. Создается впечатление, что это реликтовые руды, не претерпевшие существенных изменений. Кроме жильных скарнов, пироксен и гранат образуют в рудах гнездово-блочные обособления, очень сходные с теми, что развиты во вмещающих толщах. Такие участки скарнов либо совсем не содержат магнетита, либо он наблюдается в виде небольших изолированных пятен. Соотношение руд и блочных обособлений скарнов свидетельствует, скорее всего, о позднем развитии пироксен-гранатового парагенезиса в рудах. Не исключено, что железо для образования скарнов заимствовалось из первичных руд, а все другие компоненты привнеслись.

Приводя доказательства в пользу позднего развития скарнов в рудах, мы вместе с тем должны отметить и обратные их соотношения. В скарнах нередко бывают видны многочисленные жилы магнетита, различная ориентировка и взаимное пересечение которых создают впечатление о штокверковом типе оруденения. Магнетит в таких жилах, как правило, средне- или даже крупнозернистый, он явно перекристаллизован и, возможно, переотложен.

Вышеприведенные факты возвращают нас к прежним взглядам А.Н.Заварицкого в вопросе об интрузивном характере магнетитовых руд. Что касается скарнирования, то есть основания рассматривать его как процесс наложенный, обусловивший глубокое преобразование не только вмещающих пород, но и магнетитовых руд.

Скарново-рудные залежи горы Магнитной расчленены дайками-аплитов, являющимися комагматами гранитов. Это свежие породы, они не несут наложенной скарновой минерализации и оруденения. А.Н.Заварицкий рассматривает гранитоидную ассоциацию района месторождения как единый дифференцированный комплекс и делает вывод о близости формирования руд и магматических пород. Железоруденение в данном случае может считаться частью единого и более общего эндогенного процесса, который начинался и завершался становлением глубинных пород. Подобное соотношение оруденения и магматизма свойственно ряду других железорудных провинций - Тургайской, Восточно-Саянской (Дымкин и др., 1974).

Магматические магнитные железняки, по А.Н.Заварицкому (1956), представляют собой последние остатки расплава при застывании соответствующих силикатных пород. Они обособляются в

виде вкрапленности среди силикатных минералов или же образуют самостоятельные интрузивные (экструзивные) тела.

Необходимо заметить, что ассоциирующие с рудами такого типа интрузивные породы характеризуются повышенной щелочностью, которая заметно возрастает в образованиях завершающих фаз магматизма. В принципе, как показано ниже (см. гл. III-V), повышенно химического потенциала щелочей способствует расщеплению сложных силикатных систем, создавая благоприятные условия для отделения рудных расплавов.

Классическим примером развития магматических магнетитовых руд служит район Северной Швеции. Здесь известен ряд крупных месторождений, среди которых наибольший промышленный интерес представляет Кирунавара. Месторождения этого района изучались многими зарубежными исследователями (см. обзорную статью Формозовой, 1965). Из имеющихся в настоящее время трех точек зрения на генезис руд Северной Швеции - типично осадочной, вулканогенно-осадочной и магматической - пожалуй, самая обоснованная - гипотеза интрузивного происхождения руд, согласно которой рудные тела Кирунавары и ряда других недалеко расположенных месторождений представляют собой пластовые интрузии, сформированные в результате глубокой дифференциации кислой щелочной магмы. Наиболее характерные признаки, подтверждающие эту гипотезу: 1) дайкообразная форма рудного тела; 2) отсутствие внутри руд реликтов алюмосиликатных пород и признаков метасоматоза; 3) миндалекаменная текстура руд. Округлые и несколько вытянутой формы миндалины в сплошных магнетитовых рудах, хотя и выполнены вторичными минералами (кальцитом), сохранили свою ориентировку, которая в совокупности с другими геологическими данными может служить указанием на течение рудного расплава. Особенно четко расплавная природа магнетитовых руд подчеркивается флюиальностью; 4) "стратифицированный" характер руд, обусловленный наличием и перемежаемостью "слоев" магнетитовых и существенно апатитовых. Многие геологи в этом видят элемент дополнительного расслоения рудного расплава, подтвержденное, кстати сказать, экспериментальными исследованиями: (Фишер, 1954).

Залегающие в подошве и кровле рудных тел сиенит-порфиры и кварцевые порфиры характеризуются высокой щелочностью и наличием многочисленных миндалин, определяющих в целом миндалекаменный облик этих пород. Рассматривая эту морфологическую особенность вмещающих толщ с генетических позиций, Л.Н. Формозова (1965) считает, что миндалекаменная текстура не свойственна интрузивным породам, так как она чаще всего проявляется в эффузивах, возникших в условиях быстрого застывания лав на поверхности суши или же под водой. Это мнение явно ошибочное. Многочисленные дайки и жилы среднеосновных пород,

ассоциирующиеся с магнетитовыми месторождениями Сибири, Урала, Казахстана, часто имеют миндалекаменную текстуру и, конечно же, не являются поверхностными излияниями. Такие породы, судя по реставрации разрезов, возникали на глубинах до 3 км и более. В равной мере можно рассматривать и другие признаки, присущие рудам Кирунавары, и показать, как сделала Л.Н.Формозова для утверждения тезиса об их вулканогенно-осадочном генезисе, что данный тип руд является магматическим. Однако в этом, по-видимому, нет особой необходимости.

В пределах Алтае-Саянских складчатой области также имеются месторождения, формирование которых, вероятно, обусловлено дифференциацией силикатного расплава с последующим интрузивным или экструзивным обособлением рудной составляющей. Однако в отличие от руд Кирунавары магнетитовые месторождения рассматриваемой провинции сильно изменены наложенными послемагматическими процессами. В современном виде это скарново-магнетитовые руды с различным количественным соотношением силикатных и окисножелезных минералов. Тем не менее если обратиться к некоторым деталям строения таких руд, то и здесь обнаружатся признаки, которые удачнее всего решаются с магматических позиций.

Во многих месторождениях, подобно Кирунаваре, магнетитовые залежи размещены среди пород высокой щелочности. И это, разумеется, не случайное явление. Как уже отмечалось, щелочность расплавов предопределяет дифференциацию магматических систем и обособление рудного остатка.

Высокая щелочность вмещающих толщ и вулканоплутонический характер магматизма присущ Инскому месторождению (Горный Алтай). Магнетитовая залежь подстилается здесь плагиогранитами (Корель, 1972), а в кровле залегают ороговикованные вулканиты. По мнению В.Г.Кореля, это месторождение относится к типу интрамагматических, оно сформировалось до начала кристаллизации плагиогранитной магмы. Рудная залежь расположена в кровле массива (рис. 1), и ее морфология определена строением апикальной части плагиогранитов. Интенсивный метаморфизм и метасоматоз руд могли быть вызваны поздней формирующимися Тигирекскими гранитами.

Большое сходство с Кирунаварой по составу вмещающих пород и железных руд обнаруживает месторождение Маркакуля (Алтай). Оно изучалось А.С.Калугиным (1968), В.И.Ивановым (1969) и др.

Руды этого месторождения, подобно Кирунаваре — апатит-магнетитовые, магнетитовые и, в меньшей мере, гематитовые. В геохимическом отношении они примечательны тем, что содержат повышенное количество TiO_2 — до 3,65%, но это свойственно только богатым магнетитовым рудам, в апатит-магнетитовых

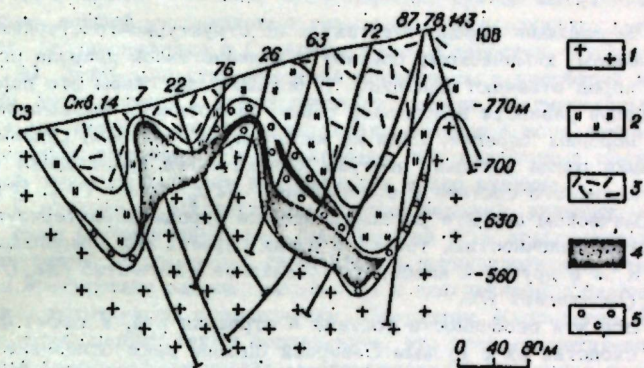


Рис. 1. Разрез Инского железорудного месторождения (по В.И.Иванову и В.Г.Корелю).

1-3 — роговики: 1 — апоальбитовые биотит-кварц-альбитовые; 2 — кварц-плагиоклаз-пироксеновые, кварц-плагиоклаз-амфиболовые; 3 — кварц-плагиоклазовые, биотит-кварц-плагиоклазовые, амфибол-кварц-плагиоклазовые лейкократовые; 4 — магнетитовые руды; 5 — амфиболовые, пироксеновые, гранатовые и смешанного состава скарны.

разностях количество TiO_2 не превышает обычно десятых долей процента.

Высокое содержание Ti в магнетитовых рудах Маркакуля сближает их с титаномagnetитовыми рудами расслоенных габброидов. Совсем не исключено, что селективное распределение в рудах Маркакуля TiO_2 является отражением скрытой расслоенности магнетитовой залежи.

Текстурный рисунок руд довольно однообразен. В месторождении обычными являются руды массивные и полосчатые. Последние представлены чередующимися в разрезе полосами магнетита и апатита. По данным В.И.Иванова (1969), содержание апатита в отдельных полосках колеблется от 1-10 до 40-50%. Заслуживают внимания порфириовидные разности апатит-магнетитовых руд, в которых крупные (1,5-2 см. в поперечнике) выделения апатита ориентированы одинаково с гнейсовидностью вмещающих пород. Аналогичные руды Кирунавары рассматриваются как магматические, и направленное расположение вкрапленников апатита объясняется движением рудного расплава. Совсем не исключено, что и в Маркакульском месторождении этот структурный признак отражает динамику железистого расплава. В.И.Иванов (1969) связывает образование флюидальной структуры в рудах с процессами динамометаморфизма.

Вмещающие породы Маркакуля по структурно-текстурным признакам, химическому составу и вулканогенной природе исходных пород отвечают лептитам. В большинстве своем это порфиридные разновидности лептитовой серии, аналогичные метаморфическим породам Карелии. Судя по химическим анализам, рудовмещающая толща довольно пестрая, однако в ней преобладают продукты кислого состава с содержанием SiO_2 более 70%. В петрохимическом аспекте рассматриваемые породы характеризуются высокой щелочностью, только в одних случаях Na преобладает над K , а в других — наоборот. Суммарное количество $Na_2O + K_2O$ достигает 9%.

Все эти особенности состава и строения руд, а также большое сходство их с рудами Северной Швеции дают основание предполагать, что гипотеза магматического происхождения руд приемлема и для Маркакульского месторождения. Однако следует отметить, что В.И.Иванов (1969), А.С.Калугин (1968), опираясь, в сущности, на те же факты, обосновывают вулканогенно-осадочный генезис железорудения.

Своеобразный тип магнетит-апатитовой интрузии, связанный с известково-щелочным магматизмом, подробно описан Дж.Бэдгэмом и Р.Мортоном (Badham, Morton, 1977) из района р. Камсалл (Канада). Здесь, как и в Северной Швеции, магнетит-апатитовые интрузии состоят преимущественно из магнетита (60-70%) и апатита (30-40%) и ассоциируются с промежуточными известково-щелочными магматическими породами, развитыми в пределах орогенных поясов.

В вопросе о происхождении рудных магм и рудных магнетит-апатитовых интрузий большинство исследователей придерживается гипотезы о ликвидационной и кристаллизационной дифференциации веществ рудно-силикатных расплавов. Так, например, Дж. Бэдгэм и Р.Мортон (1977), ссылаясь на А.Филлпоттса (Phillipotts, 1967), считают магнетитовые тела дериватами родоначальной монзонитовой магмы. Как известно, А.Филлпоттс предполагал, что смесь магнетита с апатитом в отношении 2:1 является эвтектической в системе магнетит + фтор - апатит и считал, что данная эвтектическая смесь не смешивается со щелочными переходными магмами. А.Филлпоттс отмечал также, что смеси из магнетита, апатита и диорита, содержащие до 30% апатита, при плавлении образуют три несмешивающиеся жидкости в расплаве: а) жидкость, обогащенную апатитовой составляющей; б) магнетит-апатитовый расплав и в) силикатный расплав.

Подобные заключения, базирующиеся на геологическом и экспериментальном материале, свидетельствуют о том, что в природных условиях магматические рудные тела, вероятно, более распространены, а возникновение и существование рудных магм носит более общий характер.

Не вызывает сомнения существование рудной магнетитовой магмы, давшей магнетитовые лавы древнечетвертичного вулкана Лако, расположенного в Северном Чили (Старостин, Кудрявцева, 1973). Здесь магнетитовые тела приурочены к периферии пика Лако, тяготеющего к жерлу древнего кратера. Магнетитовые потоки залегают на андезитовых лавах, которые в зоне контакта интенсивно изменены. Предполагается, что излиянию магнетитовой лавы завершилась деятельность этого вулкана.

В отличие от магнетит-апатитовых залежей, упомянутых выше, руды магнетитовых лав пика Лако на 95% представлены магнетитом, маггемитом, гематитом и лепидокрокитом. Отмечается присутствие кварца, актинолита и плагиоклаза. Скаполит и айтат встречаются спорадически (Старостин, Кудрявцева, 1973). При этом следует также подчеркнуть, что если магнетит-апатитовые позднематматические месторождения генетически связаны со щелочными и известково-щелочными магмами, то магнетитовые лавы вулкана Лако — с магмами среднего (андезитового) состава.

Особое место среди магматических пород, в состав которых входит магнетит, занимают рудные порфиры Анзасского магнетитового месторождения Западного Саяна, а также кембрийского вулканизма Западного Саяна.

С.С.Долгушиным (1974) в пределах рудного поля Анзасского магнетитового месторождения были впервые выделены рудные порфиры, представляющие собой интрузивные образования с первично-магматическим магнетитом как породообразующим минералом. По его данным, подобные рудные порфиры являются связующим звеном между интрузивными породами габбро-апатитового комплекса и рудами, среди которых присутствуют их апатит-магнетитовые разновидности. Основными минералами рудного порфира являются магнетит и альбит. Магнетит, как правило, определяется только в мелкозернистой альбитовой массе, но отсутствует в альбитовых вкраплениях. Содержание магнетита в рудных порфирах изменяется в пределах от 5-10 до 30-40%, в среднем оставаясь на уровне 20-25%. Рудные порфиры в ряде случаев имеют брекчиевидный облик. Обломочный материал брекчиевидных пород представлен теми же рудными порфирами, спонитами и альбитит-порфирами.

С.С.Долгушин обращает внимание на тот факт, что рудные порфиры, являясь промежуточными образованиями между материнскими интрузивными породами габбро-альбититового комплекса и их производными — магнетитовыми и магнетит-альбитовыми рудами, свидетельствуют о прямой генетической связи рудения с высокощелочной составляющей магматического комплекса. На примере рудных порфиров Анзасского месторождения

прослеживается прямая зависимость между щелочностью расплава и магматическими образованиями, в которых роль породообразующего минерала играет магнетит. Вполне очевидно, что повышение щелочности силикатного расплава в известной мере предопределяет неизбежность его дифференциации на щелочно-базальдную и щелочно-рудную (альбит-магнетитовую) составляющие. Рудные порфиры, состоящие преимущественно из плагиоклаза (альбита) и магнетита, в пределах Западного Саяна отмечаются не только на Анзасском магнетитовом месторождении. В.В.Велинским (1968) описаны спилиты с сидеритовой структурой в разрезах по р. Бол. Шушь. Для этих пород показательно, что все пространство между кристаллической частью пород заполнено магнетитом. Породы характеризуются свежестью альбита, имеющего водяно-прозрачный облик. Спилиты с сидеритовой структурой среди других вулканитов образуют линзы и пятна различной формы и размеров и приурочены чаще всего к верхним частям разрезов.

Эффузивы и туфы кислого, среднего и основного состава, содержащие богатую вкрапленность магнетита и гематита (до 20% и более $FeO + Fe_2O_3$), широко распространены на Алтае. Они подробно описаны И.А.Калугиным (1976) в районе Холзунского месторождения, расположенного в линейной структуре эпизевгосинклинали типа. Эта структура прослеживается вдоль западной границы каледонид Горного Алтая почти на 500 км и рассматривается как зона долгоживущего глубинного разлома. Мощные тектонические движения сопровождались здесь излиянием кислых лав и эксплозиями. Все породы отличаются повышенной щелочностью, причем нередко они обнаруживают признаки эпигенетического ошелачивания. Железо в этих вулканитах входит в состав феррических минералов, но большей частью оно фиксируется в магнетите и гематите, тонкораспыленная масса которых, подобно вулканическому стеклу, составляет основу эффузивов, лавобрекчий и туфов. Обогащенные гематитом и магнетитом порфиры и кератофиры пространственно ассоциируются с гидротермальными и стратифицированными железорудными месторождениями и рудопроявлениями, что может указывать на единство их источника.

В вулканитах рудное вещество распределяется по-разному. В одних случаях оно оказывается рассеянным в основной массе эффузивов более или менее равномерно. В сплошной рудной массе фенокристы и микролиты породы разобшены между собой в виде одиночных выделений. Границы соприкосновения рудного вещества и силикатных минералов четко, даже резкие. В других случаях магнетит и гематит слагают в вулканитах обособленные участки, внутри которых силикаты не обнаруживаются совсем, зато появляется много апатита. Сплошные обособления рудного

вещества характеризуются грубоферрической формой и нередко обтекаются микролитами полевых шпатов. Они чисто внешне напоминают каплевидные выделения сульфидов в расслоенных габбро-поритах.

В туфах и туфобрекчиях рудная масса также присутствует и составляет существенную часть цемента обломков. Сами же обломки обычно не содержат рудного вещества.

Кроме описанных форм выделения магнетит и гематит встречаются среди переслаивающихся эффузивов и туфов в виде линз и прослоев. Это массивные, чрезвычайно тонкозернистые руды, содержащие редкие кристаллы бипирамидального кварца и небольшие скопления апатита (Дымкин и др., 1977). Руды довольно резко отличаются от вмещающих их вулканитов и не сопровождаются окolorудными изменениями. Создается вполне определенное впечатление, что и руды, и вулканиты формировались в одно и то же время и связаны с одним и тем же глубинным очагом. Обособление железистого вещества, по-видимому, осуществлялось на глубине в результате ликвации сложного силикатного расплава.

Эффузивы и туфы андезитового состава, обогащенные гематитом и магнетитом, широко представлены в всياчем боку Качарского железорудного месторождения (Тургайский прогиб). Андезитовые порфиры, составляющие кровлю Северо-Западной рудной залежи, несут здесь богатую вкрапленность магнетита и гематита. В непосредственном контакте с рудами порфиры скаполитизированы, но рудное вещество в них сохраняется, оно перекристаллизовывается и вместо сплошной пылевидной массы появляется вкрапленность магнетита, отдельные кристаллы которого достигают размера 0,1-0,3 мм (Дымкин, 1966).

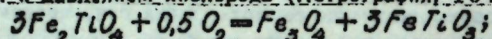
В Тургае, как и в Горном Алтае, рудные порфиры пространственно тесно связаны с крупными залежами богатых магнетитовых руд. Есть основания предполагать, что это единая ассоциация, обязанная своим происхождением глубокой дифференциации силикатной магмы.

Сделанный нами краткий обзор месторождений, естественно, не исчерпывает всего многообразия формирования руд магматическим путем. Однако приведенные примеры дают основание утверждать, что некоторые магнетитовые тела могут формироваться как самостоятельные фазы сложнодифференцированных плутонов. Рудные расплавы, отщепившиеся на глубине, по-видимому, в состоянии изливаться и на поверхность. В этом случае они почти всегда сопровождаются лавами и туфами повышенной щелочности, составляющими ложе и кровлю рудных залежей.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
СИЛИКАТНЫХ, ФЕРРИТНЫХ И ОКИСНЫХ РАСПЛАВОВ

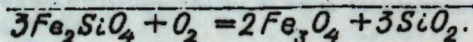
При характеристике аксессуарных минералов изверженных горных пород авторы справочных руководств и учебников по петрографии (Петрография, 1976 и др.) обычно указывают, что хромшпинелиды нередко образуют крупные скопления в пределах развития ультраосновных пород. Их происхождение в этом случае связывается прежде всего с пересыщенностью силикатных магм рудным веществом, которое либо осаждается из расплава в виде твердой фазы, либо является продуктом ликвации. Появление магнетитов и титаномагнетитов — часто встречающихся аксессуарных минералов изверженных пород — связывается не только с повышением концентрации Fe и Ti в расплаве, но и с изменением парциального давления кислорода в системе. И если сосуществование титаномагнетитов с ильменитами обычно моделируется обменной реакцией $Fe_2O_3 + FeTiO_4 = FeTiO_3 + Fe_3O_4$,

константа равновесия которой определяется температурными условиями, то магнетит-ильменитовое равновесие, как полагает А.А.Маракушев, контролируется уже двумя параметрами — температурой и давлением кислорода (Петрография, 1976):



$2FeTiO_3 + 0,5O_2 = Fe_2O_3 + 2TiO_2$. Образование промышленных скоплений в пределах интрузий габбро и габбро-диабазов также связывается с аккумуляцией осажденных кристаллов либо с ликвацией вещества в процессе ликвации расплава.

В настоящее время считается установленным, что появление магнетита в ходе кристаллизации силикатных расплавов происходит вследствие того, что при росте парциального давления кислорода происходит распад силикатов, содержащих двухвалентное железо. В частности (Петрография, 1976), устойчивость такого железистого силиката, как фаялит, определяется низкой величиной P_{O_2} ($T = 500^\circ C$, $P_{O_2} < 10^{-23}$ атм). Повышение P_{O_2} приводит к разложению фаялита и появлению в системе магнетита и кварца, согласно реакции



Отсюда следует, что появление в системе ферритов железа в ассоциации с кварцем при разложении железистых силикатов связано с протеканием окислительно-восстановительных реак-

ций, контролирующихся величиной парциального давления кислорода. Вторым важным фактором, влияющим на поведение элементов в окисных и силикатных расплавах, является их основность, определяемая концентрацией или активностью свободных ионов кислорода O^{2-} , не входящих в кислородные и кремнекислородные комплексы. Именно расчет концентрации свободных ионов кислорода в различных по составу расплавах позволяет получить дополнительную информацию о кислотно-основном взаимодействии компонентов в расплавах, генерирующих рудные (окисные, ферритные) магмы.

Как известно, согласно данным А.А.Маракушева (Петрография, 1976), в безводном расплаве основные окислы металлов испытывают ионизацию с освобождением кислород-аниона ($CaO = Ca^{2+} + O^{2-}$, $K_2O = 2K^+ + O^{2-}$ и т.д.). В свою очередь, кислотные окислы ионизируются, поглощая свободные ионы кислорода ($SiO_2 + O^{2-} = SiO_3^{2-}$, $Fe_2O_3 + O^{2-} = Fe_2O_4^{2-}$ и

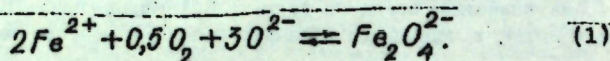
т.д.). Отсюда нетрудно видеть, что повышение активности кислород-иона, согласно закону действия масс, должно сдвигать реакцию ионизации основных окислов влево, вызывая увеличение концентрации недиссоциированной части окисла (вероятно, вплоть до его выделения в виде твердой фазы). В свою очередь, рост активности ионов кислорода в расплавленных системах, богатых кислотными окислами, должен приводить к повышению концентрации ионизированных кислородных и кремнекислородных комплексов (в рассматриваемых нами случаях это рост концентрации $Fe_2O_4^{2-}$ и SiO_3^{2-}).

Это обстоятельство, естественно, не может не привести к существенным перегруппировкам элементов в расплавах.

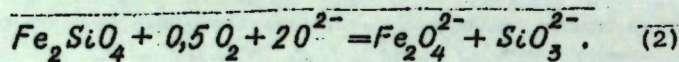
Ранее (Павлов, 1976) был рассмотрен ряд равновесных соотношений в силикатных расплавах в зависимости от концентрации кислородных ионов в расплаве. Оказалось, что если кислотность — щелочность в водных электролитах определяется активностью "свободных" ионов водорода или гидроксидов (pH и pOH), не связанных в молекулы воды, то для силикатных расплавов таким показателем может служить активность свободных ионов кислорода (pO), не связанных с окружающими катионами в прочные соединения.

Как известно (Foster, 1972), считается, что активность ионов кислорода в расплаве зависит от атомарного и молекулярного кислорода, физически растворенного в расплаве. Равновесие между этими формами описывается реакцией $O^0 + O^{2-} \rightleftharpoons 2O^-$, где O^0 — ион мостикового кислорода, O^{2-} — ион не-

мостикового кислорода и O^{2-} - ион "свободного" кислорода. Экспериментальный материал (Foster, 1972) доказывает, что наибольший вклад в величину суммарной активности ионов кислорода в силикатных расплавах вносит ион свободного кислорода. Не являются исключениями из правил и окисные расплавы, содержащие Fe. Поэтому в общем виде равновесные соотношения в окисных расплавах при участии железа следует оценивать, учитывая реальные величины P_{O_2} и pO , согласно реакции



Для силикатных систем реакция равновесия представляется следующим образом:

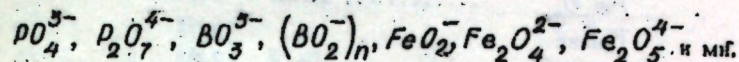
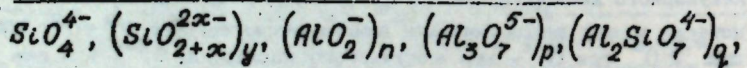


Анализируя уравнения (1) и (2), мы приходим к мнению о том, что появление в силикатном расплаве феррит-ионов и кремнекислородных анионов за счет железистых силикатов целиком и полностью контролируется величиной P_{O_2} и pO окисно-сили-

катного расплава. Поэтому ниже на основании литературного материала и расчетных исследований рассмотрим физико-химические свойства окисных и силикатных расплавов, учитывая в первую очередь изменения P_{O_2} и pO этих расплавных систем.

Как известно (Есин, Гельд, 1966), окисные и силикатные расплавы относятся к ионным жидкостям. Присутствующие в них атомные катионы (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Na^+ , K^+ , Li^+ и др.) имеют ионный характер связи с анионами кислорода O^{2-} . Установлено, что значительная часть валентных электронов этих катионов находится у анионов кислорода. В физической химии эти катионы относятся к катионам-модификаторам.

Ко второй группе катионов относятся такие катионы, как Si^{4+} , Al^{3+} , P^{5+} , B^{3+} , Fe^{3+} и др., у которых величина энергии ковалентной связи с анионами кислорода заметно выше, чем в первой группе, что и предопределяет в первую очередь появление в расплавах сложных анионных комплексов $[SiO_3^{2-}$,



др.] Вторую группу катионов относят к сеткообразующим катионам. Различное поведение катионов указанных групп в расплавах проявляется прежде всего в их влиянии на активность, вязкость, электропроводность, поверхностное натяжение и другие свойства расплавов. Вследствие того, что основность (щелочность) - кислотность окисных расплавов определяется концентрацией "свободных" ионов кислорода, т.е. кислорода, не связанного в комплексные анионы и простые трудно диссоциируемые окислы, представляется возможным для более точной характеристики кислотности - основности (щелочности) окисных расплавов расчетным или экспериментальным способом определять термодинамическую концентрацию (активность - $a_{O^{2-}}$) ионов кислорода. В частности (Есин, Гельд, 1966), по измерениям ЭДС расплавов было установлено, что при обогащении расплава Na_2CO_3 возрастает основность расплава (растет активность O^{2-}). В свою очередь, кислотность расплава возрастает (активность O^{2-} падает) соответственно следующему изученному ряду добавляемых в систему окислов: BaO , SrO , MgO , BeO , Al_2O_3 , B_2O_3 , SiO_2 .

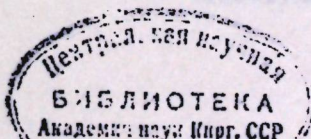
В целом, принимая во внимание, что каркас кислотных окислов (SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 и др.) является акцептором кислородных ионов, а окисел модификатора - донором кислорода, представляется возможным произвести качественную и количественную оценку влияния одних компонентов расплава на реакционную способность других не только с помощью расчетов баланса вещества в системе, но и на основании методов формальной термодинамики. Для последнего случая, как известно, необходимо при заданной температуре вычислить изобарный потенциал (ΔG°) или константу (K) равновесия предполагаемой реакции и на этом основании найти зависимость активностей компонентов от состава окисного расплава.

Прежде чем перейти к физико-химическому анализу силикатных и окисных расплавов, приведем некоторые физические константы для закиси железа FeO (вюстит), феррита железа

$FeFe_2O_4$ (магнетит), окиси железа Fe_2O_3 (гематит), а также

для гранита и базальта - пород, в которых магнетит присутствует в качестве аксессуарного минерала. Эти константы (соответственно температура плавления в $^\circ C$ и плотность в $г/см^3$) следующие:

FeO	1420	5,7
$FeFe_2O_4$	1438	5-5,4



Fe_2O_3	1565	5,24
Гранит	-	2,7
Базальт	-	2,9

При этом следует учитывать, что температуры плавления гранита и базальта колеблются в широких пределах в зависимости от содержания летучих компонентов в системе. В частности, в работе под редакцией А.А.Маракушева (Петрография, 1976) показано, что температура плавления гранита при $P_{H_2O} = 0,0-2,0$ кбар колеблется в пределах $900 - 650^\circ C$, а для базальта - при тех же условиях - в пределах $1200 - 900^\circ C$.

Далее, как известно, порядок кристаллизации минералов из силикатных расплавов зависит от окислительно-восстановительных условий, определяемых в природных системах по наличию определенных буферов (кварц-магнетит-фаялитовый буфер, магнетит-вюститовый, гематит-магнетитовый). В частности (Петрография, 1976), установлено, что порядок кристаллизации минералов с понижением температуры базальтового расплава отвечает следующей последовательности: 1) в сильно восстановительной обстановке (магнетит-вюститовый буфер): плагноклаз-пироксен - рудный минерал; 2) в умеренно восстановительной обстановке (кварц-магнетит-фаялитовый буфер): пироксен-плагноклаз - рудный минерал; 3) в окислительной обстановке (гематит-магнетитовый буфер): рудный минерал - пироксен-плагноклаз.

Поэтому для количественной оценки окислительно-восстановительных условий воспользуемся данными И.С.Куликова (1966), полученными расчетным способом и экспериментально для различных температур (табл. 1, № 1-4). Подчеркнем, что для реакции (1) в табл. 1 величина 12,6 получена по уравнению (3).

Уравнение Вант-Гоффа (Павлов, 1976)

$$\lg K_T = \lg K_{298} + \frac{\Delta H^\circ}{2,303R} \left(\frac{1}{298} - \frac{1}{T} \right)$$

позволяет вычислить для реакции (1) (табл. 1) ($\Delta H^\circ = 127,28$, $\Delta G^\circ = 117,18$ ккал/моль, $\lg K_{273} = -85,9$) уравнение зависимости P_{O_2} от температуры:

$$\lg P_{O_2} = 7,7 - \frac{27\ 910}{T} \quad (3)$$

Расчет величин P_{O_2} по данному уравнению показывает, что они близки к величинам P_{O_2} , которые ранее были вычислены И.С.Куликовым (1966):²

Таблица 1
Равновесные парциальные давления кислорода в системе железо - кислород ($-\lg P_{O_2}$)

№ реакции	Реакция уравнения равновесия	Температура, $^\circ C$					
		600	700	900	1100	1300	1500
1	$2FeO = 2Fe + O_2$	25,5	20,5	16,6	12,6*	10,5	8,9
2	$6FeO + O_2 = 2Fe_3O_4$ $\lg P_{O_2} = -\frac{32650}{T} + 13,08$	24,3	20,5	14,8	10,7	7,7	5,3
3	$6Fe_2O_3 = 4Fe_3O_4 + O_2$ $\lg P_{O_2} = -\frac{26090}{T} + 14,7$	15,2	12,1	7,5	4,3	1,9	0,02
4	$6Fe_2O_3 = 4Fe_3O_4 + O_2$ (экспериментальные данные)	-	-	-	4,6	1,7	0,0
5	$3Fe_2SiO_4 + O_2 = 2Fe_3O_4 + 3SiO_2$	19,7	16,4	11,6	8,1	5,6	3,6

* Расчет произведен по уравнению (3).

Последнее дает нам право использовать уравнение (3) для расчетов P_{O_2} для интересующих нас температур. Для реакции

(2) в табл. 3 расчет P_{O_2} по уравнению Вант-Гоффа ($\Delta H^\circ = -152,76$, $\Delta G^\circ = -133,86$ ккал/моль; $lgK_{273} = 98,12$) позволил определить, что

$$lgP_{O_2} = 13,3 - \frac{33\,500}{T} \quad (4)$$

Полученное уравнение, как мы видим, незначительно отличается от уравнения, выведенного И.С.Куликовым (см. табл. 2), и позволяет использовать данное уравнение с целью вычисления равновесных P_{O_2} при различных температурах.

Для реакции (3) (см. табл. 1), описывающей равновесие магнетит - гематит, расчет P_{O_2} по уравнению Вант-Гоффа

($\Delta H^\circ = 112,8$, $\Delta G^\circ = 93,84$ ккал/моль; $lgK = -68,78$) показал, что

$$lgP_{O_2} = 14,24 - \frac{24\,740}{T} \quad (5)$$

Сопоставление расчетных величин, полученных при использовании уравнений (5), с данными, приведенными в табл. 1, показывает, что и это уравнение может быть использовано наряду с уравнением И.С.Куликова (1966), ибо вычисленные величины P_{O_2} близки к величинам P_{O_2} , полученным экспериментально.

И, наконец, рассчитываем величины P_{O_2} , характеризующие равновесные условия, определяемые по наличию парагенезиса железистый оливин - магнетит-кварц. По реакции

$3Fe_2SiO_4 + O_2 = 2Fe_3O_4 + 3SiO_2$ ($\Delta H^\circ = -126,45$, $\Delta G^\circ = -110,49$ ккал/моль; $lgK_{298} = 81,0$), используя уравнение Вант-Гоффа, находим

$$-lgP_{O_2} = -12,06 + \frac{27\,730}{T} \quad (6)$$

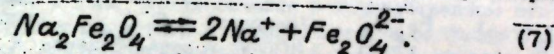
Расчетные величины P_{O_2} , согласно уравнению (6), приведены в табл. 1 (№ 5).

Таким образом, приведенные выше уравнения и рассчитанные по ним величины P_{O_2} показали, что фактор парциального

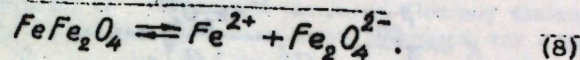
давления кислорода относится к одному из основных, предопределяющих появление магнетита в системе и его устойчивость.

Вторым фактором, приводящим к усилению окислительных свойств системы, способствующим появлению ферритов и определяющим устойчивость этих соединений является щелочность системы. В количественном отношении она может быть охарактеризована величиной активности свободных ионов кислорода O^{2-} в расплаве. Разберем этот вопрос подробнее.

Если в процессе плавления ферритов возникает однородный расплав, состоящий из сложных анионов и окружающих их катионов, то реакция диссоциации может быть представлена в следующем виде. Для ферритов щелочных металлов (например, натрия)



Для ферритов, железа



Нетрудно видеть, что в рассматриваемых нами случаях Fe_2O_3 является акцептором ионов кислорода, а окислы модификаторов (Na_2O, FeO) - донорами ионов кислорода. Отсюда, если

считать, что именно ионы кислорода окислов модификаторов определяют концентрацию свободных ионов кислорода и сложных ферритов ионов в расплаве, представляется возможным рассчитать максимальную концентрацию свободных ионов кислорода в ферритном расплаве. В частности, исходя из удельного веса магнетита ($5,175$ г/см³) и допуская, что удельный вес расплава магнетита также близок к этой величине, определяем весовое количество ионов кислорода окисла модификатора.

В случае с магнетитом эта величина равна 356 г/дм³, что составляет 22 моля O^{2-} в 1 дм³ расплава магнетита ($356 : 16 = 22$). Отсюда, зная, что $pO = -lg[O^{2-}]$, определяем pO магнетитового расплава ($pO = -1,3$). Однако полученная величина оказалась несколько завышенной, если судить по величине константы равновесия реакции $3Fe^{2+}$ (расплав) $+ 5O^{2-}$ (расплав) $= Fe_2O_4^{2-}$ (расплав), которая была вычислена (Есин, Гельд, 1966)

для случая снижения концентрации 3-валентного железа, когда шлик приходит в равновесие с металлом:

$$K = \frac{a_{Fe_2O_3^{4-}}}{a_{Fe^{2+}}^3 \cdot a_{O^{2-}}^5}$$

Она оказалась равной 0,0255 при 1600° и 0,0395 - при 1400°С. Эти значения, как указывают исследователи, в 4-5 раз меньше значений, относящихся к границе расплав - газ. Допустив, что активности $Fe_2O_3^{4-}$ и Fe^{2+} равны 1, нетрудно определить концентрацию ионов свободного кислорода в окисном расплаве, содержащем железо. При подобном допущении находим, что при 1600°С $a_{O^{2-}}$ достигает величины 10^{0,32} ($\bar{p}O = -0,32$), при 1400°С = 10^{0,28} ($\bar{p}O = -0,28$), а интерполяция на 1200°С дает 10^{0,27} ($\bar{p}O = -0,27$). Близкая величина $\bar{p}O$ может быть также получена и при использовании константы равновесия реакции (Есин, Гельд, 1966) $2Fe^{2+}(\text{расплав}) + 4O^{2-}(\text{расплав}) + CO_2(\text{газ}) = Fe_2O_3^{4-}(\text{расплав}) + CO(\text{газ})$, рассчитанной для температур 1500 и 1600°С (соответственно K равно 0,144 и 0,134).

$$K = \frac{p_{CO}}{p_{CO_2}} \cdot \frac{a_{Fe_2O_3^{4-}}}{a_{Fe^{2+}}^2 \cdot a_{O^{2-}}^4}$$

В первом приближении, допустив $p_{CO} = p_{CO_2} = 1$ атм и

$a_{Fe_2O_3^{4-}} = a_{Fe^{2+}} = 1$, находим, что при 1500°С $\bar{p}O$ ферритового расплава (железистый шлак $FeO + Fe_2O_3$) не должен превышать величины -0,21.

Сопоставление полученных значений $\bar{p}O$ магнетитовых расплавов с $\bar{p}O$ расплавов гранитоидов, найденную ранее (Павлов, 1976) при расчетных исследованиях для температуры 1100°С ($\bar{p}O = -0,2$), показывает, что их величины близки между собой. Более высокие значения $\bar{p}O$ для гранитных расплавов были получены (Павлов, 1976) при использовании данных по растворимости воды в силикатных расплавах ($t = 1000^\circ\text{C}$, $\bar{p}O$ гранит. = -1,23; $P_{O_2} = 10^{-6,25}$ атм). И хотя в настоящее время еще

нет точных расчетных и экспериментальных данных по величине $\bar{p}O$ окисных и силикатных расплавов, приведенные выше результаты расчетов позволяют утверждать, что величины $\bar{p}O$ гранитных и ферритных расплавов должны быть близки между собой.

Последнее, как будет показано ниже, должно иметь большое значение, свидетельствуя об их генетической связи. Рассмотрим величины $\bar{p}O$ и P_{O_2} силикатных расплавов различной основности при 1100°С (Павлов, 1976):

	P_{O_2} , атм	$\bar{p}O$
Гранитные	$10^{-8,3}$	-1,23
Базальтовые	$10^{-10,7}$	-1,14
Ультрабазитовые	$10^{-14,19}$	-1,04

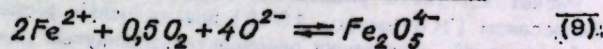
Анализ убеждает в том, что увеличение в количественном отношении акцессорного магнетита в базальтоидах, и особенно в гранитоидах, тесно связано прежде всего с ростом P_{O_2} и увеличе-

нием концентрации O^{2-} силикатных расплавов. Поэтому близкие величины P_{O_2} и $\bar{p}O$ как для гранитоидных расплавов, так и для

расплавов ферритов позволяют предполагать как идентичность условий формирования гранитных и ферритных расплавов, так и генетическое родство ферритных и силикатных расплавов повышенной щелочности.

Из приведенного материала легко видеть, что в случае возрастания P_{O_2} и щелочности базальтоидного (или более основно-

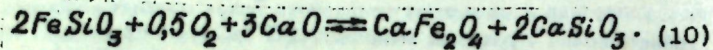
го) силикатного расплава, в результате интенсификации процессов окисления 2-валентного железа до 3-валентного, будет происходить обогащение расплава феррит-ионами. А это следует квалифицировать как процесс перехода катионов-модификаторов в сеткообразующие катионы, что, как известно, влияет в первую очередь на вязкость, электропроводность, поверхностное натяжение и другие свойства силикатных расплавов, предопределяя процессы расслоения расплавов на собственно силикатную и окисно-ферритную части. Описанное выше равновесие, согласно данным (Есин, Гельд, 1966), может быть представлено как



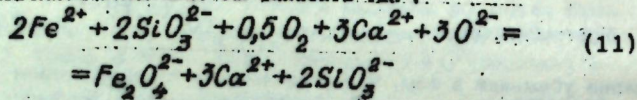
Отсюда нетрудно видеть, что основные окислы, в которых связь между Me^{2+} и O^{2-} преимущественно ионная, должны сдвигать равновесие в направлении устойчивости соединений и комплексных ионов 3-валентного железа.

Таким образом, судя по качественным реакциям, обогаще-

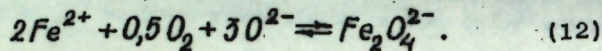
ние расплавов, содержащих 2-валентное железо (например, расплавы железистых силикатов), основными окислами (Na_2O, K_2O, CaO и др.) должно предопределить сдвиг равновесия вправо с появлением в системе наряду со щелочными или щелочноземельными силикатами ферритов щелочных или щелочнокислых металлов. Например, в случае обогащения расплавов железистых силикатов окисью кальция имеем в общем виде:



Учитывая степень ионизации соединений в расплавленном состоянии, равновесие следовало бы записать так:



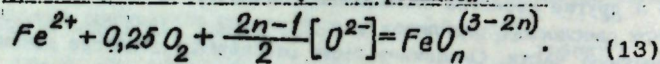
или



Правомерность подобного подхода показана в работе К.Карлссона (Karlsson, 1975), в которой автор, ссылаясь на данные предыдущих исследователей, показал, что на равновесие $Fe^{2+} \rightleftharpoons Fe^{3+} + e$ влияет не только кислотность стекла, но и характер окислительно-восстановительных равновесий. Было показано, что при постоянном составе стекла окислительно-восстановительное равновесие зависит от величины P_{O_2} , в то время как при

постоянном P_{O_2} равновесие сдвигается в сторону окиси железа

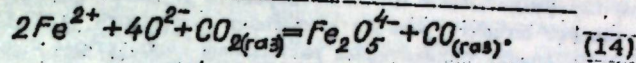
с увеличением концентрации щелочей. Следовательно, вышеупомянутое равновесие зависит как от окислительно-восстановительных условий среды, так и от кислотности - щелочности расплава. В связи с этим К.Карлссон считает, что по крайней мере один вид ионов должен находиться в оксикомплексном соединении. Последнее может быть выражено реакцией



Расчет константы равновесия реакции (13), проведенный К.Карлссоном (Karlsson, 1975) для щелочных фосфатных стекол (расплавов), подтвердил реальность выдвинутых ранее предположений и показал, что равновесие реакции (13) в расплаве сдвинуто вправо.

Таким образом, в зависимости от величины P_{O_2} и концентрации O^{2-} в расплаве, содержащем железо, будет различное со-

отношение 2- и 3-валентного железа. При этом, если 2-валентное железо, присутствуя в расплаве преимущественно в форме двухзарядных катионов Fe^{2+} , будет подвергаться процессам окисления, интенсифицирующимся при росте щелочности системы, то появление 3-валентного железа предопределяет обогащение расплава феррит-ионами. В частности, ссылаясь на А.С.Хеймана и Д.Чипмана, О.А.Есн и П.В.Гельд (1966) показали, что в расплавленных шлаках, обогащенных ферритами кальция ($CaO \cdot Fe_2O_3$ или $CaFe_2O_4$), содержатся анионы FeO_2^- , $Fe_2O_4^{2-}$ или $Fe_2O_5^{4-}$, образование части которых возможно при окислении Fe^{2+} двуокисью углерода по схеме



Добавление же в чисто железистые шлаки CaO или MgO приводит к понижению концентрации анионов кислорода в расплаве и повышению концентрации анионов $Fe_2O_5^{4-}$, что свидетельствует о более высокой устойчивости аниона $Fe_2O_5^{4-}$ в присутствии катионов кальция (Ca^{2+}), нежели катионов железа (Fe^{2+}). Итак, приведенные данные говорят о том, что мы вправе ожидать ферритизацию силикатного расплава, содержащего ионы или соединения 2-валентного железа, в следующих специфических условиях: 1) при постоянной величине P_{O_2} , но при росте щелочного потенциала расплава (росте концентрации ионов O^{2-}); 2) при постоянном щелочном потенциале, но при росте P_{O_2} ; 3) при одновременном росте P_{O_2} и щелочного потенциала силикатного расплава.

ФЕРРИТИЗАЦИЯ СИЛИКАТНЫХ РАСПЛАВОВ

Ферритизация силикатных расплавов
при росте щелочного потенциала системы

При исследовании влияния повышения активности щелочей на ферритизацию силикатных расплавов, содержащих 2-валентное железо, предполагалось, что возрастание окислительной способности расплавов и рост активности щелочей связаны прежде всего со следующими процессами: 1) углекислота в определенном температурном интервале может интенсифицировать ферритные процессы; 2) следует ожидать резкого повышения активности оксида кальция при ассимиляции силикатными расплавами карбонатных пород; 3) возрастание активности щелочей в процессе ассимиляции силикатными расплавами вмещающих пород, богатых щелочами; 4) принос в зону генерации силикатных расплавов щелочных компонентов щелочными трансмагматическими флюидами, богатыми прежде всего натрием и калием.

Для проверки выдвигаемых предположений применим расчеты с использованием уравнения Вант-Гоффа, которое после ряда преобразований имеет вид:

$$\lg K_T = \lg K_{298} + \frac{\Delta H^\circ}{1,3588 T} - \frac{\Delta H^\circ}{0,00456 T^2}, \quad (15)$$

где K_{298} - константа равновесия реакции при 25°C, K_T - константа равновесия реакции при повышенных температурах, T - температура (по Кельвину), ΔH - приращение энтальпии реакции при стандартных условиях. Для расчета величины K_{298} было использовано уравнение

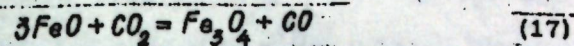
$$\Delta G^\circ = -RT \ln K^\circ. \quad (16)$$

Данное уравнение дает возможность определить константу равновесия реакции (K или K_{298}) на основании стандартного значения изменения свободной энергии реакции (ΔG°). Для 25°C (298K) уравнение (16) принимает вид

$$\Delta G^\circ = -1,3643 \lg K. \quad (16a)$$

При проведении расчетов необходимые термодинамические константы компонентов реакций были нами заимствованы (Наумов и др., 1971; Карпов и др., 1968); рассчитанные величины ΔH° и ΔG° даны в ккал/моль.

Итак, роль углекислоты на ферритизацию силикатных расплавов, содержащих закись железа, может быть оценена прежде всего по реакции

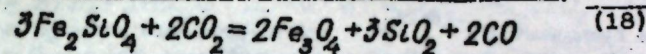


$$(\Delta H^\circ = -8,75, \quad \Delta G^\circ = -5,46; \quad K_{298} = 10^{4,0});$$

$$\lg K_T = -2,44 - \frac{1919}{T}. \quad (17a)$$

Согласно уравнению (17a), при 787K (514°C) и ниже равновесие реакции (17) сдвинуто вправо, что свидетельствует об устойчивости магнетита в атмосфере окиси углерода. Однако при более высоких температурах процессы ферритизации в системе $\text{FeO}-\text{CO}_2$ не протекают, ибо равновесие реакции (17) сдвинуто влево.

Об этом же свидетельствуют расчеты равновесных соотношений и по реакции



$$(\Delta H^\circ = 8,82; \quad \Delta G^\circ = 12,45; \quad K_{298} = 10^{-9,12});$$

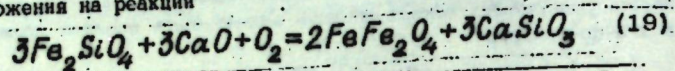
$$\lg K_T = -2,64 - \frac{1932}{T}. \quad (18a)$$

Расчеты по уравнению (18a) показывают, что разложение железосодержащего оливина (фаялита) с образованием магнетита и кварца невозможно, ибо равновесие реакции (18) при любых температурах сдвинуто влево при равных парциальных давлениях CO_2 и CO .

Таким образом, лишь в системах, подобных (17), при температурах ниже 514°C возможно окисление 2-валентного железа с образованием железистого феррита в парагенезисе с окисью углерода CO . Более того, оказалось, что обогащение углекислотой системы, содержащей железистые силикаты, не влияет на устойчивость этих силикатов и не приводит к ферритизации силикатного расплава.

Как и следовало ожидать, наиболее благоприятным фактором для интенсификации процессов ферритизации железистых силикатов оказался фактор обогащения системы окисью кальция. Именно обогащение системы окисью кальция резко повышает

окислительную способность силикатного расплава. Разберем эти положения на реакции



$$(\Delta H^\circ = -190,2, \Delta G^\circ = -174,45; K_{298} = 10^{127,9});$$

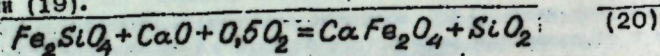
$$\lg K_T = -12,1 + \frac{41\,710}{T}; \quad (19a)$$

$$\lg P_{\text{O}_2} = 12,1 - \frac{41\,710}{T}. \quad (19b)$$

Отсюда следует, что при любых температурах равновесие реакции (19) сдвинуто вправо. В данном случае мы видим, что обогащение системы окисью кальция интенсифицирует процессы разложения железистых силикатов с образованием магнетита и силиката кальция. Примечательно, что процессы окисления 2-валентного железа силикатов с образованием железистого феррита протекают при заметно низких значениях P_{O_2} . В частности, судя по уравнению (19b), равновесная величина P_{O_2} при 1200°C

не превышает $10^{-16,2}$ атм, что на несколько порядков ниже таковой, равновесной с базальтовым расплавом при данной температуре. Таким образом, полученные уравнения (19a) и (19b) подтверждают положение о резком росте окислительных свойств среды, что в первую очередь предопределяет интенсификацию процессов ферритизации силикатных расплавов, ассимилирующих породы, богатые окисью кальция.

В ходе взаимодействия окиси кальция с фаялитом, помимо образования железистого феррита (магнетита), следует ожидать появления в системе и кальциевых ферритов. При этом вследствие того, что все 2-валентное железо силикатов окисляется до 3-валентного, процесс может протекать лишь в случае, если величина P_{O_2} будет несколько выше таковой, равновесной для реакции (19).



$$(\Delta H^\circ = -75,63, \Delta G^\circ = -68,34; K_{298} = 10^{50,1});$$

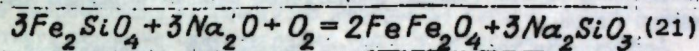
$$\lg K_T = -5,55 + \frac{16\,586}{T}; \quad (20a)$$

$$\lg P_{\text{O}_2} = 11,1 - \frac{33\,172}{T}. \quad (20b)$$

Из уравнения (20a) прежде всего следует, что равновесные реакции (20) при любой температуре, возможной в пределах земной коры и верхней мантии, сдвинуты вправо. Расчет величины P_{O_2} по уравнению (20b) при 1200°C ($10^{-11,42}$ атм) под-

тверждает наше предположение. Последнее, например, свидетельствует о том, что процесс ферритизации железисто-силикатных расплавов с появлением в системе кальциевых ферритов вполне реален, но протекать может при условии, если величина P_{O_2} системы при 1200°C превышает $10^{-11,42}$ атм.

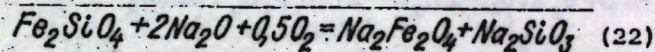
Еще выше интенсивность процессов ферритизации силикатного расплава, содержащего железистые силикаты, в случае обогащения системы окислами щелочных металлов (например, за счет деятельности щелочных трансмагматических флюидов, ассимиляции вмещающих пород, богатых окисью натрия и калия и т.д.). Об этом свидетельствуют расчеты, проведенные при анализе реакций ферритизации расплавов железистых силикатов с образованием ферритов железа и натрия и силикатов натрия:



$$(\Delta H^\circ = -290,43, \Delta G^\circ = -274,05; K_{298} = 10^{200,9});$$

$$\lg K_T = -12,8 + \frac{63\,700}{T}; \quad (21a)$$

$$\lg P_{\text{O}_2} = 12,8 - \frac{63\,700}{T}; \quad (21b)$$



$$(\Delta H^\circ = -152,51, \Delta G^\circ = -144,95; K_{298} = 10^{106,25});$$

$$\lg K_T = -6,00 + \frac{33\,450}{T}; \quad (22a)$$

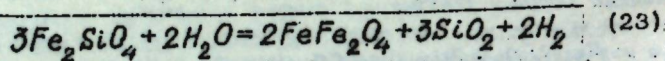
$$\lg P_{\text{O}_2} = 12,00 - \frac{66\,900}{T}. \quad (22b)$$

Анализ уравнений (21a) и (22a) показывает, что при всех реально возможных температурах в случае обогащения системы окисью натрия процессы ферритизации должны протекать достаточно активно, свидетельствуя о высокой окислительной способ-

ности расплавов, содержащих окислы щелочных металлов. При этом равновесная величина P_{O_2} процесса образования ферритов железа и силикатов натрия ничтожно мала и при 1200°C не превышает $10^{-30,35}$ атм, что, как известно, значительно ниже P_{O_2} , равновесного с базальтовым расплавом при данной температуре. Еще более низкая величина P_{O_2} характеризует процесс

ферритизации силикатного расплава, содержащего железистые силикаты, в ходе которого при обогащении системы окисью натрия возникают натриевые ферриты и силикаты. Для тех же 1200°C величина P_{O_2} не превышает $10^{-39,42}$ атм. Следует подчеркнуть, что в случае реализации реакций (21) и (22) намечаются пути возможной эволюции силикатных расплавов основного состава, приводящие к генерации щелочных силикатно-окисно-ферритовых расплавов, продуктами кристаллизации которых могут быть изверженные горные породы, аналогичные рудным порфирам Западного Саяна.

Ассимиляция воды силикатными расплавами, содержащими железистые силикаты с 2-валентным железом, приводит к эффектам, аналогичным таковым при ассимиляции щелочей. В данном случае процессы ферритизации обычно сопровождаются обогащением системы свободной кремнекислотой и водородом — продуктом разложения воды и восстановления ионизированного водорода до свободных молекул. Реакция процесса и соответствующие ей уравнения представляются в следующем виде:



$$(\Delta H^\circ = 10,17, \Delta G^\circ = 2,69; K_{298} = 10^{-2,12});$$

$$\lg K_T = 5,37 - \frac{2230}{T} \quad (23a)$$

$$\lg P_{\text{H}_2} - \lg P_{\text{H}_2\text{O}} = 2,68 - \frac{1115}{T} \quad (23b)$$

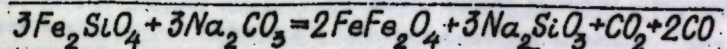
Согласно уравнению (23a), при температуре 143°C (416K) и выше равновесие реакции сдвигается вправо. Это, во-первых, свидетельствует о том, что процессы ферритизации вероятны даже при ассимиляции воды; во-вторых, вновь подтверждается вывод о том, что в силикатных расплавах, содержащих железистые

силикаты 2-валентного железа, вода практически должна отсутствовать. Из уравнения (23b) нетрудно, например, подсчитать, что при температуре 1200°C и $P_{\text{H}_2} = 1$ атм величина $P_{\text{H}_2\text{O}}$ не превышает $10^{-0,92}$ атм. При более высоких значениях P_{H_2} величина $P_{\text{H}_2\text{O}}$ будет еще меньше. Таким образом, и ассимиляция

расплавом воды должна вызывать усиление процессов ферритизации железистых силикатов с обогащением расплава свободной кремнекислотой. В целом же ассимиляция воды должна приводить к разложению силикатов, содержащих 2-валентное железо, с обогащением системы железистыми ферритами (магнетитом), кварцем и водородом.

Как известно, множество железорудных месторождений тяготеет к зонам контактов интрузивных пород с карбонатными толщами. Поэтому представляется возможным изучение вопроса о влиянии карбонатного материала на процессы ферритизации силикатного расплава, богатого 2-валентным железом. В данном случае (ассимиляция карбонатного материала) следует ожидать заметного усиления окислительных свойств расплава не только вследствие обогащения системы окислами щелочных и щелочно-земельных металлов, но и вследствие насыщения углекислотой. При этом разложение карбонатных минералов сопровождается выделением свободной углекислоты, часть которой восстанавливается в ходе процессов ферритизации до окиси углерода.

Итак, согласно реакции



$$(\Delta H^\circ = 74,24; \Delta G^\circ = 45,6; K_{298} = 10^{-33,43}),$$

в ходе ассимиляции карбоната натрия следует ожидать обогащения системы ферритом железа, силикатом натрия, двуокисью и окисью углерода.

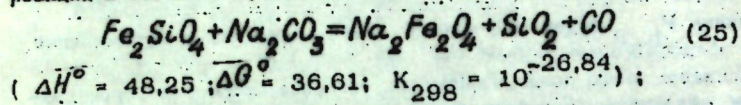
Используя полученные уравнения

$$\lg K_T = 21,21 - \frac{16281}{T} \quad (24a)$$

$$\lg P_{\text{CO}_2} + 2\lg P_{\text{CO}} = 21,21 - \frac{16281}{T} \quad (24b)$$

находим, что процесс ферритизации силикатного расплава вполне реальное явление, ибо равновесие реакции сдвигается вправо уже

при температурах 495°C (768 K) и выше. Примечательно, что в случае полного окисления 2-валентного железа следует ожидать обогащения системы ферритом натрия, свободной кремнекислотой и окисью углерода. Об этом свидетельствуют следующая реакция и соответствующие ей уравнения:

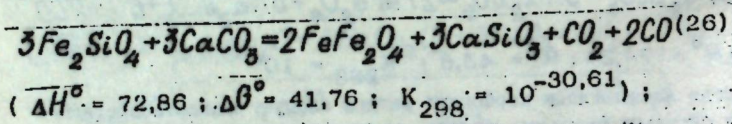


$$\lg K_T = 8,67 - \frac{10\,580}{T}; \quad (25a)$$

$$\lg P_{\text{CO}} = 8,67 - \frac{10\,580}{T}. \quad (25b)$$

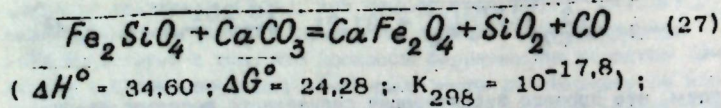
В этом случае равновесие реакции сдвигается вправо лишь при температурах, превышающих величину 947°C (1220 K). Тем не менее полученные уравнения свидетельствуют о том, что процессы ферритизации при ассимиляции карбоната натрия вполне закономерны при температурах, превышающих 1000°C.

Однако если уравнения реакций типа (24) и (25) представляют интерес преимущественно с теоретических позиций, то уравнения, описывающие процессы ферритизации силикатных расплавов при ассимиляции карбоната кальция, приобретают не только теоретическое, но и практическое значение, ибо их реализация в природных условиях вполне закономерна.



$$\lg K_T = 23,01 - \frac{15\,980}{T}; \quad (26a)$$

$$\lg P_{\text{CO}_2} + 2\lg P_{\text{CO}} = 23,01 - \frac{15\,980}{T}. \quad (26b)$$



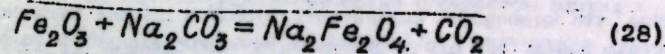
$$\lg K_T = 7,67 - \frac{7588}{T} \quad (27a)$$

$$\lg P_{\text{CO}} = 7,67 - \frac{7588}{T} \quad (27b)$$

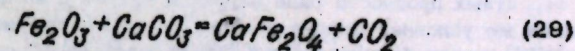
Расчет по приведенным уравнениям свидетельствует о том, что процессы ферритизации при повышенных температурах действительно вполне реальны, ибо равновесие реакции (26) сдвигается вправо уже при температуре 421°C и выше, а реакции (27) — выше 717°C.

Примечательно, что в процессе ферритизации железистых силикатов с обогащением системы ферритом кальция и свободной кремнекислотой при протекании окислительно-восстановительных реакций резко возрастает и парциальное давление окиси углерода. Как показывают расчеты, при 1200°C величина P_{CO} уже достигает $10^{2,51}$ атм.

Помимо вышеприведенных случаев ферритизации силикатных расплавов, когда в результате роста окислительной способности расплавов при ассимиляции карбонатов на первом этапе происходит окисление катиона 2-валентного железа до 3-валентного. На втором этапе происходит образование того или иного феррита. В природных условиях возможны случаи, когда силикатные расплавы уже обогащены окисью железа. Поэтому при взаимодействии подобных расплавов с карбонатными толщами по аналогии с изученными технологическими процессами (Мельник, Мельников, 1968) следует ожидать активного взаимодействия окиси железа и карбонатов щелочных и щелочноземельных металлов. Примечательно, что в данном ферритном процессе величина давления двуокиси углерода, выделяющейся при взаимодействии карбонатов и Fe_2O_3 , должна характеризовать степень превращения карбонатов и Fe_2O_3 в соответствующий феррит. Ниже рассмотрим закономерности образования феррита натрия и феррита кальция. Реакции их образования с обогащением системы углекислотой представляются нам в следующем виде:



($\Delta H^\circ = 39,57$; $\Delta G^\circ = 27,61$; $K_{298} = 10^{-20,24}$);



$$(\Delta H^\circ = 27,92; \Delta G^\circ = 15,22; K_{298} = 10^{-11,16}),$$

Для этих реакций имеем:

$$\lg K_T = 8,88 - \frac{8678}{T}; \quad (28a)$$

$$\lg P_{CO_2} = 8,88 - \frac{8678}{T}; \quad (28b)$$

$$\lg K_T = 9,39 - \frac{6123}{T}; \quad (29a)$$

$$\lg P_{CO_2} = 9,39 - \frac{6123}{T}. \quad (29b)$$

Расчеты свидетельствуют, что по реакции (28) ферритный процесс начинается при температуре выше 704°C (977 K), а по реакции (29) — выше 379°C (652 K).

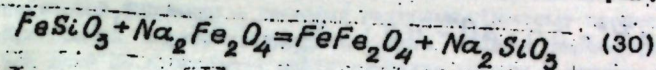
Уравнения (28б) и (29б) позволяют вычислить величину P_{CO_2} , характеризующую степень разложения карбонатов и превращения окиси железа в феррит при вероятных температурах ассимиляции карбонатных пород силикатными расплавами. По уравнению (28б) находим, что при 1000 и 1200°C P_{CO_2} достигает соответственно $10^{2,06}$ и $10^{3,0}$ атм. Расчет по уравнению (29б) для тех же температур — $10^{4,48}$ и $10^{5,24}$ атм.

Таким образом, реакции (28) и (29) и расчетные исследования по уравнениям (28а,б; 29а,б) убеждают нас в том, что процессы ферритизации силикатных расплавов, содержащих окись железа, при ассимиляции карбонатного материала должны протекать с высокой степенью интенсивности. И чем выше температура процесса, тем интенсивнее идет разложение карбоната, синтез соответствующего феррита и тем выше P_{CO_2} . Вполне естественно, что щелочности силикатного расплава должна заметно возрастать вследствие его обогащения катионами натрия и кальция и анионами кислорода.

В приведенных выше примерах наряду с образованием железистых ферритов нами разбирались варианты образования в ходе ферритных процессов ряда ферритов натрия и кальция. В природных же условиях широко распространены преимущественно ферриты железа (магнетит) и магния (магнезиоферрит). В связи

с этим можно предположить, что дальнейшее развитие процессов приводит к серии обменных реакций, при которых ферриты натрия и преимущественно кальция, взаимодействуя с железистыми и магнезиальными силикатами в магматической камере, превращаются в железистые и магнезиальные ферриты, а силикаты железа и магния — в силикаты натрия и кальция. Рассмотрим несколько вариантов обменных реакций.

Взаимодействие железистых силикатов с ферритом натрия:

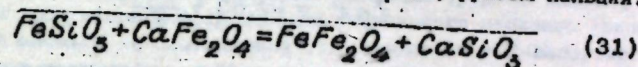


$$(\Delta H^\circ = -17,58; \Delta G^\circ = -17,33; K_{298} = 10^{12,7});$$

$$\lg K_T = -0,24 + \frac{3856}{T}. \quad (30a)$$

Анализ уравнения (30а) показывает, что практически при любых температурах появление в системе щелчных ферритов должно неизбежно приводить к разложению железистых силикатов с образованием магнетита и силиката натрия. Нетрудно усмотреть в продуктах этой реакции экспериментальный аналог рудных порфиров.

Взаимодействие железистых силикатов с ферритом кальция:

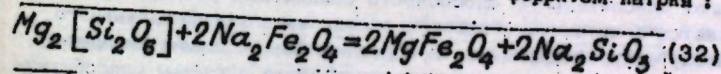


$$(\Delta H^\circ = -6,39; \Delta G^\circ = -6,22; K_{298} = 10^{4,56});$$

$$\lg K_T = -0,15 - \frac{1401}{T}. \quad (31a)$$

Очевиден факт, что и в этом случае охотно идет обмен катионами. Последнее приводит к образованию железистого феррита (магнетита и кальциевого силиката) при любых возможных температурах магматического процесса.

Взаимодействие магнезиальных силикатов с ферритом натрия:

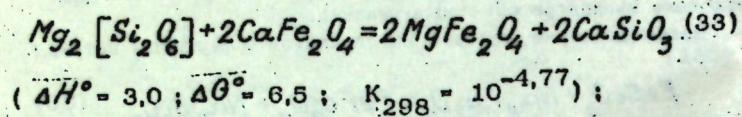


$$(\Delta H^\circ = -19,38; \Delta G^\circ = -15,72; K_{298} = 10^{11,52});$$

$$\lg K_T = -0,69 + \frac{4250}{T}. \quad (32a)$$

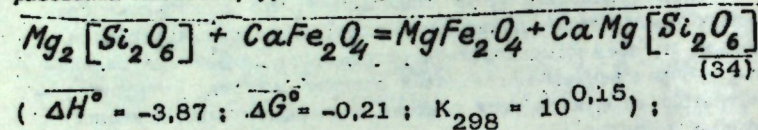
Из уравнения (32а) следует, что в широком интервале температур силикат магния должен разлагаться, отдавая ферриту магний. Возникает устойчивая ассоциация: магнезиоферрит+силикат натрия.

Взаимодействие магнезиального силиката с ферритом кальция:



$$\lg K_T = -2,56 - \frac{660}{T} \quad (33a)$$

Нетрудно видеть, что более устойчивой оказывается ассоциация клиноэнстатит+феррит кальция. Примечательно, что при этом образовании магнезиоферрита не происходит:



$$\lg K_T = -2,63 + \frac{830}{T} \quad (34a)$$

И в этом случае ассоциация клиноэнстатит+феррит кальция обладает более высокой устойчивостью, нежели ассоциация магнезиоферрит+диопсид.

Таким образом, судя по реакциям (32) – (34), обогащение силикатного расплава ферритами магния возможно лишь в том случае, если исходные системы, богатые окисью натрия, обеспечили на первых порах синтез феррита натрия.

Подводя итоги вышесказанному, обратим внимание на следующие закономерности.

1. Обогащение системы окислами щелочных и щелочноземельных элементов, карбонатами этих элементов и водой увеличивают окислительную способность силикатных расплавов, что выражается в интенсификации процессов окисления 2-валентного железа, сопровождающихся процессами ферритизации расплавов.

2. Возрастанию окислительных свойств системы способствуют также процессы ассимиляции расплавами углекислоты, восстановление которой активизирует процессы ферритизации силикатных расплавов.

3. При ассимиляции карбонатных пород давление двуокиси углерода при процессах ферритизации служит индикатором степени превращения карбоната и окиси железа в феррит.

Степень окисленности железа изверженных пород как возможный индикатор процесса ферритизации силикатных расплавов

В 1937 г., намечая пути решения проблемы магматических месторождений железных руд, Ф.Ю.Левинсон-Лессинг (1952) писал, что магматический характер и связь с процессами дифференциации магмы были определены установлены Фогтом для титаномагнетитов и сульфидных руд тяжелых металлов, а для магнетитов скенитовой формации – разными авторами. Поэтому процесс рудообразования, вернее концентрации руды, следует рассматривать как одно из проявлений дифференциации магмы в широком смысле слова. Далее Ф.Ю.Левинсон-Лессинг подчеркивал: "... мы только констатируем, что там, где застыла руда, она находилась в жидком магматическом состоянии; но на более ранней стадии своей магматической истории эта руда входила в состав той силикатной магмы, с продуктами кристаллизации которой она находится в генетической и пространственной связи". Поэтому в свете изложенного, а также учитывая полученные нами выше результаты исследований процессов ферритизации железосодержащих силикатных расплавов, представляется важным оценить степень окисленности железа в изверженных горных породах для выявления корреляционных связей между различными валентными формами железа и содержанием щелочей в этих породах. Действительно, если рудные ферритовые расплавы (рудные магмы) являются продуктами дифференциации силикатного расплава (силикатной магмы), то соотношение содержания 3- и 2-валентного железа в изверженных горных породах может служить индикатором процессов ферритизации, которые могли протекать в этих силикатных расплавах. Подобный подход, как нам представляется, позволяет в первом приближении установить генетическую связь рудной магмы с той, силикатной, в которую рудная входила в состав на ранней стадии магматической истории. Для этого обратимся к табл. 2, в которой приведены данные о содержании (вес. %) железа и щелочей в основных типах пород (Заваричкин, 1956) и в альбит-порфирах и рудных порфирах Анзасского месторождения Западного Саяна (Долгушин, 1974). На основании этих данных нами было рассчитано отношение 3- и 2-валентного железа.

Анализ цифрового материала убеждает прежде всего в том, что действительно существует прямая корреляционная зависимость роста отношения $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ в породах в связи с возрастанием содержания щелочей, в основном окиси натрия. Нам представляется, что этот факт свидетельствует о росте окислительных свойств силикатных расплавов при обогащении последних окислами щелочных элементов и кальция, способствующих интенсификации про-

Содержание железа и щелочей в некоторых типах изверженных пород, вес. %

Порода	Fe_2O_3	FeO	Fe^{3+}/Fe^{2+}	CaO	Na_2O	K_2O	$\Sigma Na_2O + K_2O$	$\Sigma CaO + Na_2O + K_2O$
Дунит	2,84	5,54	0,46	0,7	0,1	0,04	0,14	0,84
Базальт	5,38	6,37	0,77	8,95	3,11	1,52	4,63	13,58
Роговообманковый из- вестково-щелочной сиенит	3,21	2,92	0,89	3,87	3,37	5,43	8,80	12,67
Трахит	2,64	2,62	0,91	3,09	4,43	4,74	10,17	13,26
Андезит вообще	3,33	3,13	0,96	5,8	3,53	2,04	5,57	11,37
Щелочноземельный гранит	1,98	1,67	1,06	2,19	3,48	4,23	7,71	9,9
Дашт	2,38	1,9	1,12	3,46	3,97	2,67	6,64	10,0
Слюдяной андезит	3,62	2,2	1,48	4,05	3,55	2,44	5,99	10,04
Риолит	1,45	0,88	1,5	1,2	3,38	4,46	7,84	9,04
Магнетитовая руда	69,0	31,0	2,0	-	-	-	-	-
Нефелиновый сиенит (хи- бинит)	2,89	1,29	2,02	1,36	9,8	6,01	15,86	17,22
Рудный порфир Анзас- ского месторождения	25,4	10,82	2,11	1,85	6,16	0,09	6,25	8,1
Рудный порфир Анзас- ского месторождения	20,04	7,28	2,48	2,88	6,29	0,12	6,31	9,29
(X 9)	21,74	7,12	2,75	0,19	7,51	0,17	7,68	7,87
Магнетит-сиенит-порфир Луоссавары								

Примечание. Порядок расположения пород в таблице соответствует увеличению отношения Fe^{3+}/Fe^{2+} в этих породах.

цессов ферритизации, протекающих в силикатных расплавах. Следует подчеркнуть, что для вулкана Лако (Северное Чили), имеющего уникальные застывшие магнетитовые лавовые потоки, характерно наличие потоков игнимбритов риолитового состава и потоков лав андезитового состава. Для пород подобного состава (см. табл. 2) показательна величина отношения Fe^{3+}/Fe^{2+} $CaO + Na_2O + K_2O$

в пределах 9-10%. Наличие избыточного количества 3-валентного железа (рудные порфиры Анзаса, магнетит-сиенит-порфир Луоссавары), как нам представляется, может свидетельствовать либо о том, что породы помимо магнетита обогащены окислами 3-валентного железа, либо в них присутствуют ферриты щелочных и щелочноземельных металлов.

На важность процессов окисления в ходе перерождения силикатных расплавов указывал еще в 30-х годах А.Е.Ферсман (1958, т. IV), который, базируясь на химических анализах горных пород (Дели, 1933), показал, что отношение Fe_2O_3/FeO

в горных породах служит прямым доказательством этого предположения (перидотиты - 0,3 - 0,4; габбро - 0,5; диориты - 0,5; базальты - 0,8; граниты - 0,9; щелочные сиениты - 1,0 и нефелиновые сиениты - 1,5).

Таким образом, судя по приведенным данным, в процессе обогащения силикатных расплавов щелочами и в результате возрастания окислительного потенциала и окислительных свойств силикатных расплавов, действительно, следует ожидать широкого развития процессов ферритизации, которые в свою очередь, должны сопровождаться образованием силикатов (алюмосиликатов) щелочных элементов и кальция. Подобное перерождение силикатных железосодержащих расплавов приобретает особое значение не только для понимания механизма образования чисто ферритных расплавов, но и для процессов эволюции силикатного расплава, при кристаллизации которых возникает вполне определенные изверженные породы.

Глава IV

ПРОЦЕССЫ ДИФФЕРЕНЦИАЦИИ СИЛИКАТНО-ФЕРРИТНЫХ РАСПЛАВОВ

Рассматривая процесс рудообразования (процесс концентрации руды) как одно из проявлений дифференциации магмы в широком смысле слова, Ф.Ю.Левинсон-Лессинг (1952) писал, что

... магматические руды находились в составе магмы и концентрировались из магмы чисто магматическим путем. В таком случае по отношению к этим магмам перед нами стоит та же дилемма, с которой мы встречаемся при рассмотрении генезиса любой комагматической группы изверженных пород любой интрузивной комплексной формации, а именно: произошла ли концентрация руды путем кристаллизационной дифференциации или же путем дифференциации тем или иным способом в жидком состоянии? Отсюда, по мнению Ф.Ю. Левинсон-Лессинга, следует вывод о том, что если в природных условиях произошло образование рудной (титаномагнетитовой, магнетитовой, сульфидной и др.) магмы, то инъекционное происхождение таких руд не должно вызывать сомнения! ... они выделались в жидком состоянии в те породы, среди которых они залегают.

В дальнейшем, оценивая роль кристаллизационной дифференциации расплава или его расщепления в жидком состоянии, Ф.Ю. Левинсон-Лессинг на основании известного фактического материала показал, что все затруднения, с которыми сталкиваются сторонники кристаллизационной дифференциации, устраняются, если признать, что рудная жидкость получается путем ликвации. И хотя Ф.Ю. Левинсон-Лессинг не оценивает роли примесей фосфора, титана или летучих компонентов (в частности, воды) в ликвации магмы, тем не менее приведенное в его работе перечисление некоторых специфических примесей уже свидетельствует о том, что эти примеси должны иметь первостепенное значение, способствуя появлению в пределах силикатных расплавов несмешивающихся жидкостей. Именно допущение ликвации устраняет, по мнению Ф.Ю. Левинсон-Лессинга, все затруднения, связанные с противоречивыми и несколько путанными представлениями о времени выделения рудных минералов из расплава.

Именно ликвацией объясняли образование месторождений Благодать и Высокая Н.Н. Яковлев (1905) и А.Н. Заварицкий (1922). При этом следует подчеркнуть, что ликвация, по мнению исследователей, вызывалась вплавлением (ассимиляцией) известняка. По этому поводу А.Н. Заварицкий (1922, с. 647) писал: "... наиболее вероятной гипотезой является гипотеза, согласно которой руды выделялись в результате реакции между известняком и силикатной магмой, причем обособление руды происходило путем особого рода ликвации".

Не останавливаясь на детальном обзоре литературного материала по этому вопросу, следует лишь подчеркнуть, что в более поздних работах принципиально новые подходы к решению вопроса о концентрировании рудных расплавов в магматическую стадию отсутствуют. И лишь по мере технического прогресса в смежных дисциплинах (физика, химия, физическая химия, пирометаллургические процессы, экспериментальные исследования по природным системам и др.) в публикациях, касающихся проис-

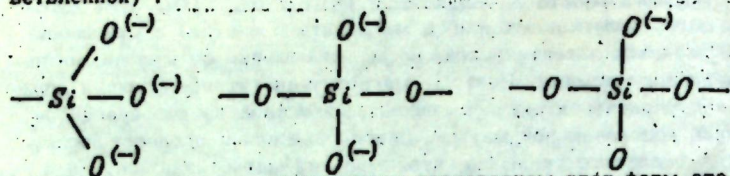
хождения магматических рудных месторождений, освещаются некоторые детали кристаллизационной дифференциации или процессов ликвации рудно-силикатных расплавных систем. Примером может служить работа А.Филлпоттса (Phillipotts, 1967), в которой автор полагал, что смесь магнетита и апатита в отношении 2:1 является эвтектической, несмешивающейся со щелочными переходными магмами. Поэтому магнетит-apatитовая фракция должна сепарироваться как несмешивающаяся фаза из дифференцированной рудноначальной магмы. Давая объяснения процессу ликвации, А.Филлпоттс указывал, что смесь из магнетита, апатита и диорита, содержащая до 30% апатита, должна образовывать три несмешивающиеся жидкости в расплаве: а) жидкость, богатую апатитом; б) магнетит-apatитовый расплав; в) силикатный расплав. Позднее, касаясь, например, общих вопросов процесса ликвации силикатных жидкостей, К.И. Чепижный (1969) на основании серии опытов по плавлению силикатов объяснял явления расслоения тремя главными факторами, а именно: кристаллизационной дифференциацией, эманационными процессами (газовыделением) и диффузией, которые в дальнейшем осложнялись процессами гравитации.

Но возвращаясь к анализу тех или иных разработок, касающихся дифференциации силикатных и окисно-ферритных расплавов, отметим, что причины дифференциации (кристаллизационной дифференциации, ликвации, гравитационной дифференциации) следует искать прежде всего в структуре этих расплавов, которая меняется и зависит от состава расплава, газонасыщенности, температуры и давления, вязкости и других физических и химических его свойств. В этом отношении большой интерес представляют расчетные и экспериментальные данные, касающиеся свойств расплавов, приводимые в печати (Есин, Гельд, 1966; Есин, 1976; и др.). Остановимся на обзоре этого материала применительно к той геологической задаче, которая поставлена в данной работе.

Согласно данным О.А. Есина (1976), в настоящее время считается, что жидкие и стеклообразные силикаты содержат, аналогично фосфатам, набор соединений, подобный ансамблю полимеров различной степени сложности. С помощью различных методов анализа в силикатных расплавах установлено содержание набора ани-

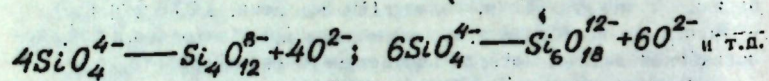
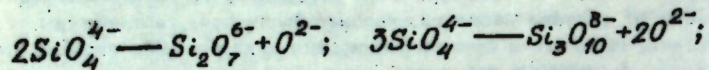
онов: SiO_4^{4-} , $Si_2O_6^{6-}$, $Si_3O_{10}^{8-}$, $Si_4O_{12}^{8-}$, $Si_5O_{18}^{12-}$ и более сложных, что свидетельствует о наличии в пределах силикатных расплавов значительного числа разнообразных структур. Исходя из этого, О.А. Есин (1976) сделал вывод о том, что расплавленные силикаты являются полианионными жидкостями, содержащими набор всевозможных кремнекислородных анионов, находящихся в химическом равновесии. В качественном оформлении этого предложения, по мнению О.А. Есина, наметились три варианта этого решения.

В первом из них структура конструируется подобно фосфатам из групп радикалов (например, концевой, срединной и полуразветвленной):



Во втором структура определяется равновесием трех форм атомов кислорода (немостикового, мостикового и "свободного"):

$2\text{O}^{2-} = \text{O}^{\circ} + \text{O}^{2-}$. В третьем полагают, что силикатный расплав содержит, кроме катиона Me^{n+} , ионы O^{2-} и анионы $\text{Si}_x\text{O}_y^{2-}$ различного состава и строения. Эти решения по О.А.Есину не исключают, а дополняют друг друга. Иллюстрацией вышеуказанному, вероятно, может служить тот факт, что разнообразные структуры в пределах силикатных расплавов легко получаются из простых, если мы учтем наличие "свободных" ионов кислорода O^{2-} , количество которых зависит от состава. Последнее позволяет отнести свободным ионам кислорода важную роль в структурообразовании:



Подобный подход позволил исследователям, занимающимся силикатными расплавами (Есин, Гельд, 1966), прийти к выводу о существовании в жидких силикатах упорядоченных атомных группировок, соответствующих формулам известных химических соединений. В частности, изучение систем $\text{PbO}-\text{SiO}_2$, $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$, $\text{PbO}-\text{Na}_2\text{O}$ и $\text{PbO}-\text{SiO}_2-\text{Na}_2\text{O}$ показало, что в расплавах действительно существуют упорядоченные атомные группировки, соответствующие соединениям PbSiO_3 , Na_2PbO_2 , Na_2SiO_3 , $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ и др. Об этом же свидетельствуют и результаты изучения гальванических цепей без переноса в расплавленных системах. Согласно приведенным данным (Есин, Гельд, 1966), изучение зависимости ЭДС (E) гальванического элемента (при 1450-1480°C) от состава электролита (для системы

$\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ изменялось содержание SiO_2) показало, что изотерма имеет два перегиба вблизи составов, отвечающих соединениям CaSiO_3 и Ca_2SiO_4 . Наличие перегибов, как полагают, связано с тем, что в расплаве $\text{CaO}-\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ атом кислорода находится в непосредственной близости с атомом кальция либо кремния, т.е. в расплаве имеются симметричные $\text{Ca}-\text{O}-\text{Ca}$ и несимметричные $\text{Ca}-\text{O}-\text{Si}$ сочетания. С падением содержания CaO доля симметричных группировок убывает. При достижении состава Ca_2SiO_4 остаются главным образом сочетания $\text{Ca}-\text{O}-\text{Si}$. В данном случае достигается наибольшее упорядочение в расположении атомов, соответствующее структуре ортосиликата.

Последующее увеличение содержания SiO_2 ведет к снижению доли группировок $\text{Ca}-\text{O}-\text{Si}$, пока, наконец, соотношение между ними и сочетаниями $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$, а также взаимное расположение обоих в пространстве не достигнут максимальной упорядоченности и не станут отвечать структуре метасиликата CaSiO_3 . Обогащение системы SiO_2 (переход к системе $\text{CaSiO}_3-\text{SiO}_2$) опять вызовет появление "смешанных" сочетаний, т.е. так называемую концентрационную неупорядоченность. Общим относительным максимумам порядка будут соответствовать перегибы на кривой ЭДС. В противоположность системе $\text{CaO}-\text{SiO}_2$ в системе $\text{FeO}-\text{SiO}_2$ сочетания $\text{Fe}-\text{O}-\text{Si}$, отвечающие структуре Fe_2SiO_4 , оказываются более устойчивыми, нежели группировки $\text{Fe}-\text{O}-\text{Fe}$ и $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$. Поэтому максимум на кривой, отвечающей составу Fe_2SiO_4 , пологий. В связи с отмеченными закономерностями, по мнению исследователей, в расплаве $\text{FeO}-\text{SiO}_2$ можно ожидать значительной концентрационной неупорядоченности и, как следствие этого, отсутствия на изотермах четко выраженных особых точек. Однако в целом сочетания $\text{Fe}-\text{O}-\text{Si}$ также не отличаются особой устойчивостью. Именно поэтому в расплаве не возникает в больших концентрациях упорядочений, соответствующих структурам Fe_2SiO_4 и FeSiO_3 . Учитывая данные обстоятельства, О.А.Есин и П.В.Гельд (1966) предлагают рассматривать расплав $\text{FeO}-\text{SiO}_2$ главным образом как совокупность ионов Fe^{2+} и O^{2-} и различных по сложности кремнекислородных комплексов. В системе $\text{FeO}-\text{TiO}_2$ весьма прочными являются соединения Fe_2TiO_4 и FeTiO_3 . Поэтому изотерма ЭДС имеет два перегиба вблизи составов, отвечающих орто- и метатитанатам.

И в этой системе степень упорядочивания атомов расплава достигает максимума в случае, если пространственное расположение группировок $Fe-O-Ti$ и $Ti-O-Ti$ соответствует структурам титанатов. Наличие изломов на кривых ЭДС вблизи составов $Na_2O \cdot TiO_2$ и $Na_2O \cdot 2TiO_2$ (в расплавах $Na_2O - TiO_2$) и $2MnO \cdot TiO_2$ (в расплавах $MnO - TiO_2$)

попыло В.И.Мусихину (Есин, Гельд, 1966) утверждать, что эти изломы свидетельствуют и об упорядоченности этих расплавов, и об устойчивости соединений в жидком состоянии.

Приведенный выше материал прежде всего иллюстрирует влияние как центрального (Si^{4+}, Ti^{4+}), так и внешнего ($Na^+, Ca^{2+}, Fe^{2+}, Mn^{2+}$) катиона на устойчивость комплексных кислородсодержащих анионов в оксидных расплавах. Следует подчеркнуть, что упорядочивание в оксидных расплавах сводится к образованию многоатомных анионов различной степени устойчивости. А это - характерная черта расплавных систем, потенциально подготовленных к дифференциации, прежде всего в результате ликвационных процессов при появлении двух или нескольких несмешивающихся жидкостей. Примером этому могут служить силикатные расплавы, богатые кремнекислотой. В них в образовании сиботаксических групп существенную роль играет сочетание $Si-O-Si$. Обособление данных сочетаний может пойти так далеко, что появляются микрообласти, в которых "концентрация" взаимосвязанных тетраэдров SiO_4 резко превосходит среднюю, и с известного содержания SiO_2 в расплаве они выделяются

в самостоятельную фазу (при общем низком содержании MeO). Используя экспериментальный и расчетный материал предыдущих исследований и анализируя системы, в которых протекают процессы расщепления, О.А.Есин и П.В.Гельд (1966) выделяют два основных момента.

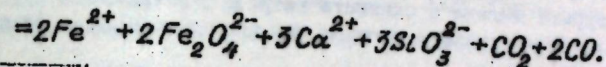
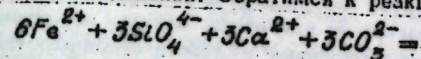
1. Концентрация MeO , при которой начинается расщепление, как и увеличение протяженности области несмешиваемости на диаграмме состояния возрастает вместе с отношением заряда катиона Me^{2+} к его радиусу.

2. Главным фактором несмешиваемости является, скорее всего, структура анионных групп, сохраняющихся в расплаве.

Нетрудно видеть, что второе положение имеет принципиальное значение для процессов дифференциации силикатных магм, в которых в зависимости от внешних и внутренних причин протекают процессы ферритизации. Как следует из приведенного выше расчетного материала, в ходе окисления 2-валентного железа силикатных расплавов происходит обогащение силикатной жидкости еще одной анионной группой, а именно феррит-ионами (FeO_2^- ,

$Fe_2O_4^{2-}, Fe_2O_5^{4-}$ и др.). Их образование на фоне ассимиляции различных соединений должно вызывать сначала появление смешанных сочетаний в расплаве, т.е. так называемую концентрационную неупорядоченность. Однако по мере интенсификации процесса в расплаве вновь достигается наибольшее упорядочение в расположении атомов, соответствующее определенным структурам минералов, но в нем в отличие от исходного расплава помимо структур железистых силикатов и алюмосиликатов возникают структуры новообразованных ферритов железа, щелочных и щелочноземельных металлов. И в этом мы видим одну из главных причин дифференциации силикатно-окисно-ферритных расплавов, в ходе которой появляются значительно преобразованные по составу и свойствам силикатные и рудные (преимущественно ферритные) магмы.

Проиллюстрируем эти положения рядом реакций, которые даются нами в ионной форме. Подобный подход позволяет выявить разрушение старых и появление новых анионных и катионных группировок в процессе ассимиляции силикатным расплавом тех или иных химических соединений. Обратимся к реакции (26):



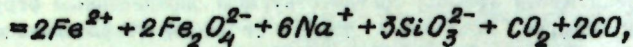
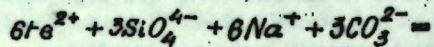
Очевидно, что первичный расплав, богатый катионами железа Fe^{2+} и кремнекислородными анионами SiO_4^{4-} , при обогащении ионами кальция и углеродно-кислородными анионами

CO_3^{2-} , существенно изменяет структуру сиботаксических групп - вместо анионов SiO_4^{4-} и CO_3^{2-} в расплаве появляются новые типы анионов, а именно феррит-анион $Fe_2O_4^{2-}$ и кремнекислородный анион SiO_3^{2-} . Нетрудно видеть, что максимальная упорядоченность в расплаве после ассимиляции карбоната кальция будет обуславливаться наличием в расплаве структур таких определенных минералов, как магнетит и метасиликат кальция $CaSiO_3$ вместо ранее существовавшей структуры ортосиликата железа Fe_2SiO_4 . А это, в свою очередь, существенно

влияет на физические свойства расплава, которые в конечном итоге обусловит определенную направленность процессов дифференциации силикатно-окисно-ферритного расплава.

При ассимиляции жидким железистым силикатом карбоната

натрия также следует ожидать перерождения анионов SiO_4^{4-} и появления анионов $Fe_2O_4^{2-}$ и SiO_3^{2-} . Согласно реакции (24)



при обогащении системы карбонатом натрия следует ожидать резкого уменьшения концентрации катионов Fe^{2+} , перерождения

анионов SiO_4^{4-} в анионы SiO_3^{2-} и обогащения системы новыми анионами $Fe_2O_4^{2-}$. В данном случае перестройка структуры силикатного расплава в ходе ассимиляции карбоната натрия предопределила, как мы видим, появление принципиально новых структур в расплаве, отвечающих ферриту железа и силикату натрия. А так как главный фактор несмешиваемости есть сама структура анионных групп, сохраняющихся в расплаве, то появление новых анионных групп может и должно привести к дифференциации силикатной магмы. В идеальном случае, вероятно, должны быть получены три расплавные жидкости — железистых силикатов, феррита железа и силиката натрия, отличающиеся друг от друга по физическим свойствам, предопределяющим их фракционирование.

Мы не будем останавливаться на детальном разборе реакций, приведенных выше. Отметим лишь главное — в ходе процессов ассимиляции и обогащения силикатной магмы соединениями, увеличивающими окислительные свойства силикатных расплавов, происходит существенная качественная и количественная перестройка структуры расплава, его обогащение новым типом анионов (феррит-ионами) и катионов. А так как протяженность области несмешиваемости окисно-силикатно-ферритных жидкостей на диаграммах состояния увеличивается вместе с отношением заряда катиона к его радиусу и зависит от структуры анионных групп, сохраняющихся в расплаве, то в ходе этого процесса мы должны ожидать существенного перерождения силикатных магм, богатых жидкими железистыми силикатами, в окисно-ферритные магмы и магмы, обогащенные двуокисью кремнезема, силикатами щелочных и щелочноземельных металлов.

Именно процесс ферритизации железосодержащих силикатных расплавов под влиянием причин, рассмотренных выше (ассимиляция воды, щелочей, карбонатных пород и т.д.), коренным образом изменяющий анионный и катионный состав исходных магм, следует признать одним из главных. Он предопределяет дифференциацию первичных магм, приводя к сепарации железа, магния и

других элементов и обособлению рудных ферритовых магм с параллельным отделением магм повышенной щелочности, а также магм с повышенным содержанием кремнекислоты (гранитных). Нетрудно видеть, что щелочные магмы, как и гранитные, являются скорее всего образованиями, парагенными с рудными ферритовыми магмами.

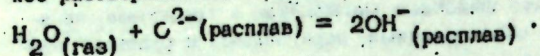
Для дополнительной характеристики возможных путей интенсификации процесса дифференциации расплавов остановимся на некоторых физических свойствах силикатно-окисно-ферритных расплавов, возникающих в зависимости от их состава и внутренней структуры. Особого внимания заслуживает изучение вязкости этих расплавов и возможных причин, предопределяющих изменение вязкости в процессе эволюции силикатных расплавов. Мы полагаем, что вязкость (как и поверхностное натяжение) в первую очередь обуславливает существование несмешивающихся жидкостей, их ликвидацию и последующее обособление. Гравитационная и кристаллизационная дифференциация способствуют дальнейшему обособлению различных по составу расплавов (магм).

Прежде всего показателем тот факт, что при прочих равных условиях вязкость расплава $FeO-Fe_2O_3-SiO_2$ является более высокой, чем в случае $Fe-Fe_2O_3-SiO_2$ (Коробов и др., 1968). Однако указанная тенденция справедлива лишь при условии, если содержание SiO_2 не превышает 10%. Последующее повышение содержания SiO_2 в расплаве увеличивает вязкость и снижает электропроводность систем $MeO-SiO_2$, тогда как добавки CaO (Na_2O , K_2O и др.) заметно понижают вязкость и увеличивают электропроводность расплавов (Есенин, Гельд, 1968). В частности, вязкость в системе $Na_2O-3SiO_2-FeO-$

$-Fe_2O_3$ снижается при увеличении содержания окислов железа на первых порах значительно (до 35% $FeO + Fe_2O_3$), а затем медленнее. По мнению О.А.Есенина и П.В.Гельда, этот факт свидетельствует о существенных изменениях в строении расплава при переходе от силиката натрия к окислам железа, ибо вязкость бинарных расплавов типа $MeO-SiO_2$ определяется,

главным образом, размерами и структурой комплексных анионов и отчасти энергией интерионного взаимодействия $Me^{2+} + O^{2-}$. Именно поэтому отмечается повышенная жидкотекучесть расплавов, обработанных водой. В частности (Новохатский, 1975), для расплавов, обработанных водой, наблюдается снижение вязкости и поверхностного натяжения. Как полагает И.А.Новохатский, эффект влияния растворенной воды в расплавах на их вязкость но-

бит обратимый характер и обусловлен присутствием в расплаве гидроксила, количество ионов которых зависит прежде всего от исходной концентрации свободных ионов кислорода в расплаве, ибо растворимость воды в расплавах подчиняется уравнению

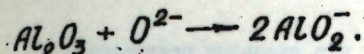
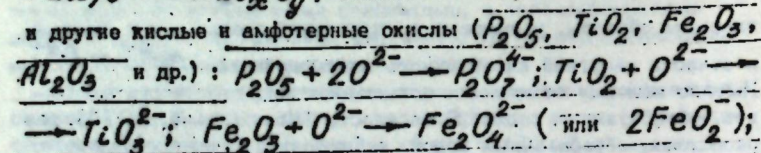
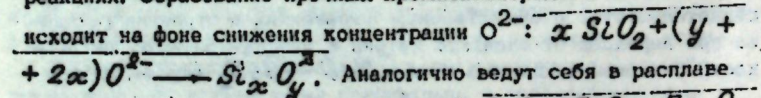


Таким образом, рост основности расплава (т.е. повышение концентрации свободных ионов кислорода O^{2-} , поступающих в составе основных окислов K_2O , Na_2O , CaO и др.) заметно увеличивает окислительные свойства расплава, снижает температуру его плавления, вязкость и поверхностное натяжение.

В свою очередь увеличение кислотности расплавов (т.е. обогащение расплава окислами, поглощающими свободные ионы кислорода: P_2O_5 , SiO_2 , B_2O_3 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 и др.) с образованием соответствующих анионов прежде всего приводит к возрастанию вязкости расплава и частично температуры плавления. Именно поэтому окисление 2-валентного железа до 3-валентного, обуславливающее образование в системе новых кислотных анионов (феррит-ионов), также заметно меняет физические свойства расплава, увеличивая микро- и макронеоднородность расплава, что заметно проявляется вблизи точек расщепления жидкости. Нетрудно видеть, что отмеченное для пирометаллургических шлаков снижение окислительных свойств системы при добавлении свободной SiO_2 связано, прежде всего, с тем, что добавление кислотного окисла SiO_2 приводит к падению концентрации свободных ионов кислорода O^{2-} , идущих на образова-

ние кремнекислородных анионов, например: $SiO_2 + O^{2-} \rightarrow SiO_3^{2-}$;
 $SiO_2 + 2O^{2-} \rightarrow SiO_4^{4-}$ и т.д.

Добавление в расплав SiO_2 (Есин, Гельд, 1966) приводит к увеличению связи ионов кислорода с расплавом, что уменьшает долю их участия в других окислительно-восстановительных реакциях. Образование прочих кремнекислородных анионов происходит на фоне снижения концентрации O^{2-} :



Итак, разобранные нами ранее схемы перерождения железистых силикатов, в которых железо в общем виде присутствует в форме основного окисла FeO (являющегося потенциальным донором ионов кислорода O^{2-}), в феррит, где железо уже присутствует в форме Fe_2O_3 (акцептора ионов кислорода), служат подтверждением правомерности подобной трактовки поведения свободных ионов кислорода в расплаве. Нетрудно видеть, что если бы расплав состоял только из основных окислов (FeO , CaO , MgO , Na_2O , K_2O и др.), то концентрация O^{2-} была бы практически постоянной.

Вполне естественно, что в процессе кристаллизации расплавов, богатых кремнекислотой, осаждение (или фиксация) кремнекислоты в виде кварца должно сопровождаться обогащением остаточного расплава (и флюида) свободными ионами кислорода, отрицательные заряды которых нейтрализуются катионами щелочных и щелочноземельных металлов (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} и др.). Щелочная реакция таких выплавов (остаточных флюидов) и их низкая вязкость не вызывают сомнений.

Возвращаясь к вопросу о дифференциации силикатных расплавов, с учетом явлений несмешиваемости силикатных жидкостей, их расщепления и ликвиции, выделим два существенных момента, которые определяют микронеоднородность силикатно-окисно-ферритных расплавов. Во-первых, микронеоднородность силикатных расплавов базируется прежде всего на том, что существует энергетическая неравноценность различных видов катионов и анионов в силикатных расплавах. Так, поверхностное натяжение жидкой закиси железа FeO уменьшается от добавления SiO_2 , Fe_2O_3 и P_2O_5 , но мало меняется при введении CaO и MnO . Вполне очевидно, что здесь не рассматривается возможность перехода FeO в Fe_2O_3 при добавлении в систему

CaO (Есин, Гельд, 1966). Во-вторых, именно различное взаимодействие ионов проявляется в расщеплении силикатно-окисно-ферритных расплавов. В качестве примера следует отметить, что выделение жидкого кремнезема начинается раньше у расплава $MgO-SiO_2$ (при 60% SiO_2), позднее у $CaO-SiO_2$ (при 70,6% SiO_2) и не отмечается совсем у $BaO-SiO_2$, $PbO-SiO_2$ и Na_2O-SiO_2 . Причину расщепления

О.А.Есин и П.В.Гельд видят в том, что введение слабозаимодействующих катионов Me^+ в систему $MeO-SiO_2$ сужает

область расщепления расплава. Добавление сильных катионов Me^+ заметно ее расширяет. Именно энергетическая неравноценность ионов вызывает в расплаве дополнительное упорядочение в их расположении, приводя к неравномерности распределения ионов в расплаве. Действительно, если энергия взаимодействия одних ионных пар (например, Fe^{2+} и O^{2-}) заметно превосходит все остальные в расплаве (например, Ca^{2+} и O^{2-} ;

Ca^{2+} и S^{2-} ; Fe^{2+} и S^{2-}), то такие частицы будут чаще находиться в соседстве друг с другом, что вынудит слабо взаимодействующие ионы к образованию своих групп. В целом же между одной группой расплава и другой будет существовать непрерывный переход, ибо в каждой из них доля второстепенных частиц будет нарастать от центра к периферии.

Итак, согласно данным (Есин, Гельд, 1966), в расплаве, состоящем из ионов A^+ , B^+ , X^- и Y^- , имеются группы, в которых концентрируются сильно взаимодействующие ионы AU (наименьшая сумма радиусов) и группы со слабо взаимодействующими частицами (BX) (наибольшая сумма радиусов). Реализация этой закономерности и обеспечивает кристаллизацию солей AU и BX , ибо, как правило, из расплава всегда выпадает такая пара солей, одна из которых содержит ионы с наименьшей суммой радиусов (AU), а другая — с наибольшей (BX). Поэтому расщепление расплавов есть результат их микро неоднородности. Иллюстрацией этому положению могут служить системы с P_2O_5 , CaO , MgO , FeO и SiO_2 , детально изученные в металлургии. В частности, в системе $P_2O_5-CaO-MgO-SiO_2$ имеют

место максимумы и минимумы на изотермах вязкости и электропроводности. Как полагают (Есин, Гельд, 1966), это обусловлено, прежде всего, тем, что в расплаве образуются группировки, в которых кремнекислородные анионы связаны преимущественно с сильно взаимодействующими катионами магния, а фосфорнокислые анионы PO_4^{3-} — с катионами кальция.

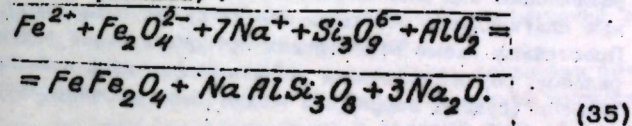
При этом именно избыточные количества анионов O^{2-} обеспечивают существование анионов PO_4^{3-} : $P_2O_5 + 3O^{2-} = 2PO_4^{3-}$. В системе $FeO-P_2O_5$ данные окислы обладают полной взаимной растворимостью, что определяется устойчивостью соединения $3FeO \cdot P_2O_5$. Однако добавка CaO вызывает резкое расщепление расплава. Образуются две жидкости-

— одна обогащена FeO , другая — CaO и P_2O_5 . Добавление SiO_2 заметно уменьшает область расщепления. По мнению О.А.Есина и П.В.Гельда, данный пример иллюстрирует образование сильно взаимодействующими ионами Fe^{2+} и O^{2-} своих микрогруппировок, оттесняющих слабые взаимодействующие (связанные) ионы Ca^{2+} и PO_4^{3-} в другие области.

Нетрудно видеть, что приведенный пример может быть перенесен на природные системы и использован для объяснения образования магматических магнетит-апатитовых месторождений.

Действительно, если мы учтем возможность перехода Fe^{2+} в $Fe_2O_4^{2-}$ в присутствии CaO , то в системе $FeO-Fe_2O_3-CaO-P_2O_5$ сильно взаимодействующие ионы Fe^{2+} и $Fe_2O_4^{2-}$ будут образовывать свои микрогруппировки, оттесняя слабо взаимодействующие ионы Ca^{2+} и PO_4^{3-} . Кроме того, при наличии в системе анионов фтора F^- , ионный потенциал которых близок к таковому для PO_4^{3-} , возникающие группировки будут по составу отвечать магнетиту и апатиту.

Аналогично интерпретируется физико-химическая природа образования рудных порфиров, в общем виде отвечающих составу альбит — магнетит. Возникающая в этом случае микро неоднородность проявляется в широком развитии сидеронитовых структур. Для данной системы ($Na_2O-SiO_2-FeO-Fe_2O_3-Al_2O_3$) характерно, что в расплаве присутствуют ионы Na^+ , Fe^{2+} , $Si_3O_9^{6-}$, AlO_2^- и $Fe_2O_4^{2-}$, из которых сильно взаимодействующие ионы Fe^{2+} и $Fe_2O_4^{2-}$ образуют свои микрогруппировки, оттесняют слабо взаимодействующие ионы Na^+ , $Si_3O_9^{6-}$ и AlO_2^- , что способствует образованию сидеронитовых структур (пример расщепления в результате микро неоднородности расплава):

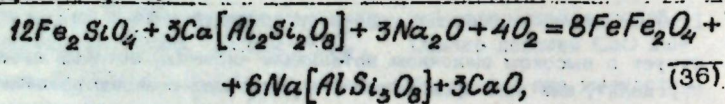


Возникновение в качестве побочного продукта Na_2O свидетельствует о высоком щелочном потенциале системы, который предопределяет, как нам представляется, щелочную реакцию послемагматических гидротермальных флюидов, отделяющихся от рудных магм.

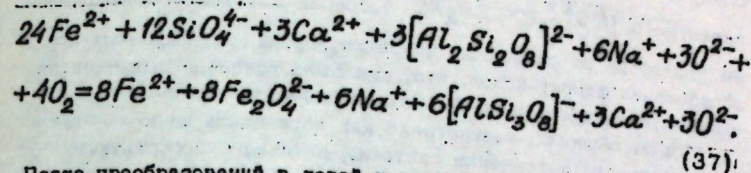
В связи с вышесказанным хотелось бы обратить внимание еще на одну важную закономерность, проявляющуюся при перерождении гипербазитовых и базитовых магм в случае обогащения системы щелочами. Разбирая строение сложных ионов в силикатных расплавах, О.А.Есин, П.В.Гельд (1966) отметили, что, во-первых, максимальное содержание кислорода характерно для пород (расплавов) с более высоким процентом ортосиликатов и в первую очередь таких породобразующих минералов, как оливин, фаялит и форстерит. Во-вторых, взаимное расположение отдельных кремнекислородных тетраэдров в структурных кольцах, цепях и слоях достаточно сложно и зависит в первую очередь не только от общего содержания кислорода, но и от размеров катионов-модификаторов. В частности, присутствие крупных катионов-модификаторов (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} и др.) предопределяет устойчивость группы $[Si_2O_7]^{6-}$, а не $[SiO_4]^{4-}$, как в случае с более мелкими катионами (Mg^{2+} , Fe^{2+} и др.). Таким образом, по мере роста щелочей в силикатном расплаве должен наблюдаться непрерывный переход от простых анионных комплексов к более сложным, что связано с существованием равновесий типа $2SiO_4^{4-} = Si_2O_7^{6-} + O^{2-}$.

Для разбираемого нами случая приведенная закономерность имеет принципиальное значение. Действительно, в результате обогащения основных (или ультраосновных) силикатных расплавов щелочами в силу целого ряда обстоятельств (ассимиляции, привноса сквозьмагматическими флюидами и др.) и повышения окислительных свойств расплава следует ожидать интенсификации не только процессов ферритизации, но и перестройки тетраэдров ортосиликатов с постепенной их заменой полимеризованными кремнекислородными анионами, возникающими из двух или нескольких тетраэдров. К тому же вследствие того, что в альбита ($Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$) относительная роль SiO_2 выше, нежели в анортите ($CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$),

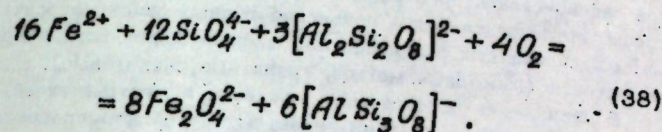
разложению под действием щелочей должны подвергаться и основные плагиоклазы, поглощая свободную кремнекислоту и щелочи. Простейшая схема перестройки ортосиликатов и основных плагиоклазов, обуславливающая появление ферритов и щелочных плагиоклазов (рудных порфиров), может быть проиллюстрирована следующим примером:



или в ионной форме:



После преобразований в левой и правой частях уравнения получаем.



Проведя серию вычислений, согласно реакции (36), находим, что

$$\Delta H^\circ = -643,53; \Delta G^\circ = -581,04; \lg K_{298} = 425,9,$$

$$\lg K_T = -47,7 + \frac{141130}{T}; \quad (39)$$

$$\lg P_{O_2} = 11,92 - \frac{35282}{T}. \quad (40)$$

Из уравнения (40) следует, что при $1000^\circ C$ равновесная величина P_{O_2} равна $10^{-15,8}$ атм, а при $1200^\circ C$ — $10^{-12,03}$ атм.

Таким образом, судя по приведенным уравнениям и величинам P_{O_2} , обогащение расплава состава фаялит + анортит щелочами активизирует не только процессы ферритизации, но и способствует перестройке основных плагиоклазов в кислые, даже при достаточно низких величинах P_{O_2} . Нетрудно видеть, что

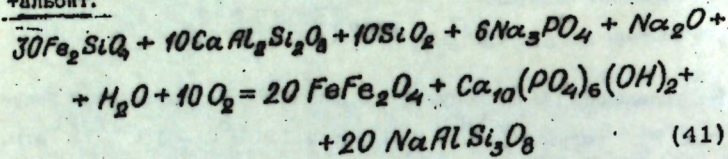
возрастание окислительного потенциала системы (см. реакцию (38)) — существенный фактор перестройки внутренней структуры силикатно-окисных расплавов и качественных изменений в катионно-анионном составе этих расплавов.

Действительно, реакция (38), иллюстрируя появление принципиально новых анионных групп в окисно-силикатной жидкости, достаточно наглядно свидетельствует о ведущей роли изменения окислительного потенциала системы, повышение которого обуславливает коренную перестройку структуры окисно-силикатного расплава. Реализация подобной схемы в природных условиях, судя по уравнениям (39) и (40), не вызывает сомнения. При этом

следует подчеркнуть, что окисление 2-валентного железа до 3-валентного ($Fe^{2+} \rightarrow Fe_2O_4^{2-}$) сопровождается восстановлением кислорода до свободных ионов кислорода, поглощаемых при образовании феррит-ионов, что, как было показано выше, интенсифицируется обогащением системы щелочными элементами.

Таким образом, возрастание как потенциала щелочей, так и окислительного потенциала системы, активно способствующее процессам ферритизации с последующей структурной перестройкой окисно-силикатного расплава, следует признать основным фактором, предопределяющим появление рудных окисно-ферритных магм и силикатных расплавов повышенной щелочности и кремнеземистости (гибридные магмы, гранитные, сиенитовые).

В заключение остановимся на схеме, иллюстрирующей, как нам представляется, один из вероятных путей формирования магматических магнетит-апатитовых залежей при ферритизации, апатитизации и альбитизации расплавов пород основного состава под действием щелочно-фосфатных флюидов. Эти процессы, как и предыдущие, также приводят к появлению принципиально новых анионных групп, поглощению избыточной кремнекислоты альбитовой составляющей. Судя по реакции, вместо парагенезиса феялит + анортит должен образовываться парагенезис магнетит+апатит+альбит.



$$(\Delta H^\circ = -1509,36; \Delta G^\circ = -1357,75);$$

$$lgK_{298} = 985,2; lgK_T = -115,6 + \frac{331000}{T}; \quad (42)$$

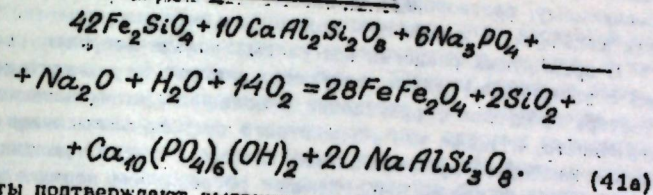
$$lgP_{O_2} = 11,56 - \frac{33100}{T}. \quad (43)$$

Судя по уравнениям, равновесие должно быть сдвинуто вправо при любых температурах. А это свидетельствует о том, что обогащение расплава пород основного состава фосфатом натрия, окисью натрия и водой может обеспечить протекание процессов ферритизации, апатитизации и альбитизации. При этом P_{O_2} системы не превышает такового, равновесного с базальтовым расплавом. Действительно, исходя из уравнения (43), нахо-

дим, что при $1100^\circ C$ P_{O_2} системы равно $10^{-12,55}$ атм, а при 1200° - $10^{-10,92}$ атм.

Таким образом, зарождение магнетит-апатит-альбитового расплава может быть представлено как конечный продукт ферритизации, апатитизации и альбитизации расплавов основного состава под действием щелочно-фосфатных флюидов или же как результат ассимиляции основной магмой щелочно-фосфатного субстрата.

Предыдущий пример учитывал возможность привноса избыточного количества кремнекислоты в зону перерождения расплава. Если же в систему привносятся только щелочные фосфаты, окислы щелочей и вода (при определенном P_{O_2} системы), то в ходе ассимиляции основной магмой щелочно-фосфатного материала и воды будут создаваться условия для появления парагенезиса магнетит + апатит + кварц + альбит.



Расчеты подтверждают выдвинутые предположения. Действительно,

$$\Delta H^\circ = -2015,16; \Delta G^\circ = -1800,01;$$

$$lgK_{298} = +1320,0;$$

$$lgK_T = -163 + \frac{441900}{T}; \quad (42a)$$

$$lgP_{O_2} = 11,64 - \frac{31565}{T}. \quad (43a)$$

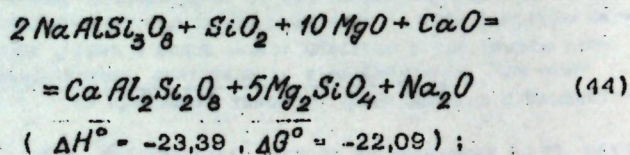
При $1100^\circ C$ $P_{O_2} = 10^{-11,35}$ атм; при $1200^\circ C$ - $10^{-9,79}$ атм.

ГИБРИДИЗМ СИЛИКАТНЫХ РАСПЛАВОВ

Многие интрузивные тела, в пространственной связи с которыми находятся магнетитовые месторождения, несут признаки контаминированности. Они характеризуются неоднородностью состава, неравновесными минеральными ассоциациями, довольно резкой сменой мелкозернистых структур крупнозернистыми, обусловленным в отдельных участках фемических минералов, обуславливающих столь типичные для этих пород пятнистые текстуры. В отдельных случаях контаминированные породы содержат в той или иной мере переработанные ксенолиты вмещающих пород. Особо много численны ксенолиты в апикальной части плутонов и на их флангах. По составу они самые разнообразные; имеются ксенолиты, привнесенные с глубины, однако это единичные находки. Большая часть продуктов, ассимилированных на глубине, по-видимому, растворилась в магме, обогатив ее в одних случаях щелочами, а в других — кальцием и магнием.

В предыдущих разделах мы рассматривали вопросы, связанные с увеличением щелочности расплавов как вероятного катализатора процессов ферритизации и появления магм повышенной щелочности, а также магм гранитного состава с высоким содержанием свободной кремнекислоты. Вместе с тем в практике известны примеры, свидетельствующие об обратном порядке описываемых процессов. В первую очередь это касается щелочных и гранитных магм, которые внедрялись во вмещающие толщи, ассимилируя известняки, доломиты, мергели и другие магниезально-известковые породы. В данном случае гибридность и перерождение щелочных и гранитных магм протекают совсем иначе, возникает не свойственные этим магмам минеральные парагенезисы, резко меняются состав и количественное соотношение порообразующих окислов.

Рассматривая с физико-химических позиций процесс насыщения магмы кальцием и магнием, следует сразу же подчеркнуть, что перерождение кремнисто-альбитовых расплавов должно проходить в направлении образования магм повышенной основности. Схематически этот процесс может быть разобран на следующей реакции:



$$\lg K_{298} = 16,19 ;$$

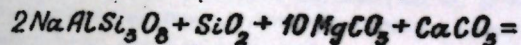
$$\lg K_T = -1,02 + \frac{5130}{T} \quad (44a)$$

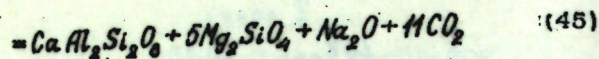
Итак, судя по уравнению (44a), при ассимиляции гранитной магмой окислов магния и кальция расплав должен обогащаться анортитовой и форстеритовой составляющей. В частности, при 1100°C константа равновесия реакции, равная $10^{2,72}$, свидетельствует о сдвиге равновесия вправо.

В природных условиях, однако, парагенезис анортита с оливином в контаминированных гранитах практически не встречается. Обычно здесь бывают представлены: основной плагноклаз + диопсид + роговая обманка. Отсутствие оливина, вероятно, связано с его неконгруэнтным плавлением, а появление роговой обманки свидетельствует о повышении парциального давления воды в конечную стадию кристаллизации расплава.

Контаминированные граниты характеризуются пестротой состава и неоднородностью структурно-текстурного рисунка. В непосредственном соседстве с рудами гибридность гранитов выражается в появлении такситовой текстуры. Эта особенность присуща гранитоидам Алтая, в ореольной зоне которых размещены Белорешское, Инское и другие месторождения. На фоне среднезернистой массы гранитов здесь видны участки более крупнозернистого строения, сложенные основным плагноклазом, роговой обманкой, а нередко и пироксеном. Иногда в этой ассоциации присутствует кальцит, сохранившийся, по-видимому, как избыточный компонент при ассимиляции магмой карбонатных пород. Химический состав такситов резко отличается от вмещающих их гранитов. Количество SiO_2 в меланократовых участках понижается от 48-50%, $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ — до 5; в то же время содержание $\text{MgO} + \text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3$ возрастает до 17-19, а CaO — до 14%.

Магматическое замещение доломитов сопровождается образованием в зоне контакта гранитных интрузий магниезальных скаринов. При этом высокие температуры вызывают термическую диссоциацию доломитов на соответствующие окислы ($\text{MgO} + \text{CaO}$) и углекислоту, что в значительной мере способствует процессам гибридности магм. Применительно к процессам ассимиляции гранитной магмой карбонатных минералов реакция может быть представлена в следующем виде:





$$(\Delta H^\circ = 301,16, \Delta G^\circ = 166,15);$$

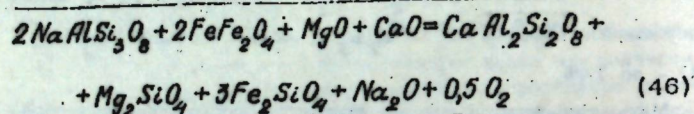
$$\lg K_{298} = -121,78;$$

$$\lg K_T = 99,86 - \frac{66040}{T} \quad (45a)$$

Из уравнения (45a) следует, что равновесие реакции достигается при 661,4 К (388,4°C). Дальнейшее повышение температуры сдвигает равновесие реакции вправо. В частности, при 1100°C константа равновесия реакции уже достигает величины $10^{51,76}$, что свидетельствует не только о потенциальных возможностях данной системы, для которой характерно высокое парциальное давление углекислоты (при 1100°C $P_{CO_2} = 10^{4,71}$ атм); но и

наглядно иллюстрирует один из возможных путей гибридизации гранитных расплавов. Отсюда следует, что в ореольных зонах гранитоидных интрузивных тел псывление пород более основного состава может быть обусловлено ассимиляцией доломитизированных известняков, а также других пород, богатых магнием.

Вполне естественно, что при подобном стечении обстоятельств скорость процессов ферритизации должна резко падать. Более того, следует предположить, что в результате резкого снижения активности щелочных металлов при росте активности магния возможен обратный процесс — разложение ферритов и обогащение расплавов железистыми силикатами на общем фоне снижения парциального давления кислорода. Действительно, судя по реакции



$$(\Delta H^\circ = 14,69, \Delta G^\circ = 17,70);$$

$$\lg K_{298} = -12,98;$$

$$\lg K_T = -2,17 - \frac{3222}{T} \quad (46a)$$

Как следует из уравнения (46a), при любых температурах для стандартных условий (активности компонентов равны единице) равновесие реакции должно быть сдвинуто влево. Однако равновесная величина P_{O_2} при 1100°C близка к величине $10^{-9,02}$ атм.

Поэтому при прочих равных условиях при той же температуре сдвиг равновесия вправо может быть обусловлен не только ростом активности окислов магния и кальция, но и в результате снижения P_{O_2} и активности окиси натрия системы в целом.

Последнее может быть предопределено также вхождением окиси натрия в состав новообразованных плагиоклазов переменного состава (например, в состав олигоклаза, андезина или лабрадора).

Глава VI

ПОСТАГМАТИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ И ИХ РОЛЬ В ПЕТРО- И РУДОГЕНЕЗЕ

Процесс дифференциации огненно-жидкого окисно-силикатного расплава, стимулированный поглощением щелочных компонентов, воды и некоторых других соединений, приводит не только к разделению жидкости на собственно рудную магму и магму силикатную. В процессе перерождения силикатного расплава с появлением рудной и силикатной составляющих происходит их обогащение щелочами и летучими, которые при кристаллизации рудных и петрогенных минералов в собственно магматическую стадию отделяются (или должны отделяться), формируя сложный флюид, под действием которого осуществляются различные послемагматические преобразования не только материнских, но и окружающих пород. И эти преобразования, естественно, будут в первую очередь зависеть от физико-химических свойств отделяющихся флюидов.

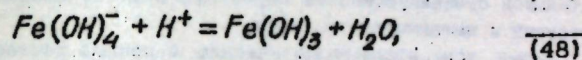
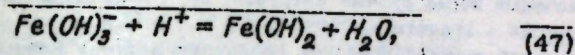
Ранее (Павлов, 1976) было показано, что послемагматические водные растворы должны характеризоваться прежде всего щелочной реакцией и заметными восстановительными свойствами. Данный вывод, как известно, хорошо согласуется с общими положениями Д.С.Коржинского (1955), А.Г.Бетехтина (1955), Ф.Г.Смита (1968) и ряда других исследователей о первично-щелочном характере послемагматических растворов. В данной работе это положение обосновывается дополнительно. Действительно, приведенные выше реакции и соответствующие уравнения свидетельствуют о том, что как силикатные, так и генетически с ни-

ми связанные рудные расплавы должны быть обогащены не только щелочными компонентами, но и рядом летучих (и в первую очередь водой), растворенных в этих расплавах.

На основании материалов, приведенных в предыдущих главах, нетрудно сделать вывод о том, что одно из главных специфических свойств ферритовых магм и силикатных магм повышенной щелочности — это их обогащенность летучими компонентами, вследствие чего следует ожидать широкого развития послемагматических процессов. Характерно, что описываемые флюиды (растворитель — вода) должны иметь тот же или близкий к таковому катионно-анионный состав, что и новообразованные рудные и силикатные магмы. Данный вывод базируется на обширном литературном материале, свидетельствующем об идентичности форм соединений элементов расплавов и водных (и не только водных) растворов. Действительно, добавки веществ, содержащих катионы-модификаторы (Na_2O , K_2O и др.), заметно повышают концентрацию и активность ионов кислорода O^{2-} в расплавах, понижая их вязкость и увеличивая электропроводность (возрастает ионизация соединений). Таким образом, щелочные, гранитные и рудные (в рассматриваемых нами случаях ферритные) магмы должны характеризоваться повышенным содержанием свободных ионов кислорода. А это предопределяет их потенциальную и реальную возможность поглощения воды — не только возникающей при ассимиляции щелочных компонентов, но и содержащейся во вмещающих породах. Формируются магмы (рудные, щелочные, гранитные), богатые летучими компонентами. Отделение флюида при кристаллизации расплавов (а флюид должен быть прежде всего щелочным, ибо он образуется в магме, богатой свободными ионами кислорода O^{2-} и ионами гидроксила OH^- , с умеренно восстановительными свойствами, обеспечивающими устойчивость соединений 2- и 3-валентного железа), естественно, должно приводить к формированию гидротермально-метасоматических ореольных зон, сменяя собственно магматические процессы и затушевывая последние. Продуктами деятельности этих послемагматических флюидов могут быть послемагматические магнетитовые руды, зоны альбитизации, калишпатизации и скарнирования, развивающиеся в ореольных зонах интрузивов (Поспелов, 1973). А так как катионно-анионный состав магм и водных флюидов должен быть близок, то в пределах ореольных зон могут и должны формироваться метасоматическим путем породы и руды эффузиво-интрузивовидного облика (Поспелов, 1973). Вполне естественно, что в этих интрузивах и ореольных зонах должны быть широко развиты процессы перераспределения вещества, основательно затушевывающие картину формирования интрузивов в собственно магматическую стадию. Мы не будем останавливаться на физико-химической характеристике таких послемагматических процессов,

как калишпатизация, альбитизация, скарнирование и ряд других, которые возникли в результате деятельности послемагматических щелочно-восстановительных гидротерм (они подробно рассмотрены в работе А.Л.Павлова (1976)), а попытаемся проиллюстрировать ряд наших предположений, сделанных выше, случаями формирования метасоматических магнетитовых тел и рудных порфиров преимущественно альбит-магнетитового состава из щелочно-восстановительных гидротерм в послемагматическую стадию.

Итак, если учесть, что при кристаллизации рудной (ферритной) магмы образуются магнетитовые тела, то в щелочном растворе, равновесном с магнетитом, должны присутствовать ионизированные соединения железа $\text{Fe}(\text{OH})_3^-$ и $\text{Fe}(\text{OH})_4^{2-}$ (для 2-валентного железа) и $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$ (для 3-валентного железа). В ферритовом расплаве аналогами этих гидросокомплексов железа будут соответственно FeO_2^{2-} и FeO_2^- (или $\text{Fe}_2\text{O}_4^{2-}$). Далее допустив, что при повышенных температурах направление протекания реакций будет соответствовать направлению этих реакций при низких температурах, рассчитаем некоторые параметры растворов, при которых возможны транспортировка железа к зонам рудоотложения и условия отложения железа в виде магнетита. Исходя из ре-



находим, что гидролиз этих соединений должен протекать при общем подкислении растворов. Из уравнений

$$\text{pH} = 19,1 + \lg \alpha_{\text{Fe}(\text{OH})_3^-}, \quad (47a)$$

$$\text{pH} = 18,9 + \lg \alpha_{\text{Fe}(\text{OH})_4^-}, \quad (48a)$$

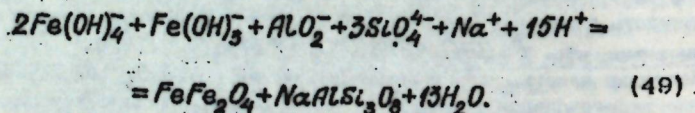
находим, что при $\text{pH} = 13,1$ гидролизуются соединения 2-валентного железа (активность $\text{Fe}(\text{OH})_3^-$ менее 10^{-6} моль/л), а при $\text{pH} = 12,9$ и ниже гидролизуются соединения 3-валентного железа (активность $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$ менее 10^{-6} моль/л). А это означает, что при снижении pH исходных щелочных растворов, содержащих ионы 2- и 3-валентного железа, до величины 13,0 и ниже следует ожидать появления гидротермально-метасоматических магнетитовых тел, ибо $\text{Fe}(\text{OH})_2 + 2\text{Fe}(\text{OH})_3 = \text{Fe}_3\text{Fe}_2\text{O}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$.

Нетрудно видеть, что послемагматические процессы, обеспечивающие перегруппировку железа согласно схеме, приводят к усложнению общей картины, полностью "затушевывая" признаки первично-магматического генезиса крупных магнетитовых залежей. Про-

цессы перегруппировки железа в послемагматическую стадию будут протекать с еще большей интенсивностью, если в растворах присутствует ряд специфических соединений, дающих с железом устойчивые комплексные соединения. В первую очередь это относится к моноокиси углерода. Как было показано (Павлов, 1976), в щелочных с восстановительными свойствами растворах CO активно вступает в реакции комплексобразования, способствуя миграции одного из переходных элементов + железа. Как было установлено Д.Г.Хилеманом (1966), при $pH > 10,0$ проявляется тенденция к устойчивости аниона $Fe_2(CO)_8^{2-}$, а в пределах 2 - 10 образуется анион $Fe_3(CO)_{11}^{2-}$. В печати (Павлов, 1976) приведен ряд схем, иллюстрирующих вероятное направление эволюции растворов при образовании магнетитовых залежей из гидротермальных растворов с учетом карбонильных соединений железа. Согласно этим моделям, железо может охотно транспортироваться щелочными растворами не только в виде гидроксокомплексов, но и в форме карбонильных соединений железа. Их разложение идет с образованием магнетита, если растворы подвергаются окислению и подкислению.

Таким образом, и в этом случае (если система насыщена окисью углерода) возможна не только перегруппировка железа в ореольных зонах рудных интрузий, но и в пределах силикатных интрузий - гранитных, сиенитовых и т.д.), которые могут в значительной степени исказить первичную картину взаимоотношения интрузий и вмещающих их пород.

Далее, если послемагматические щелочные растворы помимо соединений железа будут содержать ряд петрогенных элементов (щелочи, алюминий, кремний и др.), а условия для экстракции этих элементов имеются, то представляется возможным появление в послемагматический этап метасоматических рудных порфиров, например альбит-порфиров сидеронитовой структуры. Действительно, в отделяющихся щелочных послемагматических растворах помимо анионов железа $Fe(OH)_4^-$ и $Fe(OH)_3^-$ могут присутствовать ионы Al_2^- , SiO_4^{4-} , Na^+ и многие другие. Поэтому появление парагенезиса альбит + магнетит в ореольных зонах интрузивов (рудных, силикатных) в условиях возрастающей кислотности растворов вполне правомерно. Примером этому может служить реакция



Для нее

$$pH = 13,24 + \frac{2}{15} \lg a_{Fe(OH)_4^-} + \frac{1}{15} \lg a_{Fe(OH)_3^-} + \\ + \frac{1}{15} \lg a_{AlO_2^-} + \frac{1}{15} \lg a_{SiO_4^{4-}} + \frac{1}{15} \lg a_{Na^+} \quad (49a)$$

Отсюда следует, что появление парагенезиса альбит + магнетит обуславливается снижением pH исходных щелочных растворов до величины 12,04 и ниже (активность ионов менее 10^{-6} моль/л).

Таким образом, вполне реально появление гидротермально-метасоматических рудных порфиров, состоящих из альбита и магнетита. Поэтому аутометасоматические процессы, как и процессы чисто послемагматические - метасоматоз и гидротермальное минералообразование, в конечном итоге должны приводить к появлению одних и тех же продуктов, что и процессы магматические. Примером этому могут служить альбит-магнетитовые тела как магматические, так и послемагматические.

Глава VII

ПРОЦЕССЫ ФЕРРИТИЗАЦИИ И ТИТАНОМАГНЕТИТОВОЕ ОРУДЕНЕНИЕ

Анализируя материалы по титаномагнетитовым и ильменитовым залежам в габбро, норитах и анортозитах, Г.Шнейдерхен (1958) указывал, что рудные тела, как правило, имеют шпирообразную форму, образуют жильные массы, пластообразные залежи и неправильные линзы. Эти тела залегают в центральных частях интрузивных тел, не обладают резкими границами и постепенно переходят в окружающие их габброиды. Основным определяющим фактором концентрации руды в титаномагнетитовых месторождениях, по мнению Г.Шнейдерхена, является кристаллизационная дифференциация на магматической стадии процесса. В ряде случаев исследователь полагает, что есть все основания говорить о существовании самостоятельных рудных магм, которые рассматриваются как "выделения при расщеплении в жидком состоянии" аналогично сульфидным медно-никелевым месторождениям. Внедрение этих остаточных расплавов в виде самостоятельной рудной магмы при значительном участии легколетучих компонентов могло также привести к формированию титаномагнетитовых залежей, относимых Г.Шнейдерхеном к месторождениям промежуточной группы.

В дальнейшем изучение генезиса титаномагнетитовых месторождений показало, что помимо собственно магматических месторождений в природе существует класс магматогенных титаномагнетитовых месторождений, сформированных при метасоматической переработке вмещающих пород и в особенности ультрабазитов под воздействием рудоносных флюидов, связанных с более поздними интрузиями (Васильев и др., 1976; Васильев, 1976).

В 30-е годы А.Е.Ферсман (1958), обобщая материалы по поведению железа и титана в геохимических процессах, подчеркивал, что 3-валентное железо, подобно алюминию, обладает способностью вместе с кислородом образовывать комплексные анионы $[Fe_2O_4]^{2-}$, входящие в состав ферритов и титаномагнетитов, и анионы $[FeO_4]^{5-}$, которые присутствуют в силикатах.

При этом появление комплексных анионов железа и алюминия в системе А.Е.Ферсман связывал прежде всего с избытком сильных катионов щелочных и отчасти щелочноземельных металлов, в присутствии которых появляются анионы $[Fe_2O_4]^{2-}$ и более редкие анионы $[FeO_4]^{5-}$, аналогичные аниону $[AlO_4]^{5-}$. Причину же образования комплексных анионов он видел как в окислении (соединения Fe^{2+} , например, переходят в Fe^{3+} , $[Fe_2O_4]^{2-}$ или в $[FeO_4]^{5-}$), так и в процессе перевода части амфотерных катионов в комплексные анионы при избытке щелочных катионов кальция, натрия, калия и др. (например, Al^{3+} , Ti^{5+} и Fe^{3+} - в анионы $[AlO_4]^{5-}$, $[TiO_3]^{2-}$ и $[Fe_2O_4]^{2-}$ и т.д.). Именно

...увеличение силы катионов в расплаве, особенно одновременное с увеличением содержания кислорода, должно вести к образованию из части катионов комплексных анионов, что относится в первую очередь к Al, Ti, Zr, Fe^{3+} и т.д. Образование этих анионов вызывает переход их кристаллизации из ранних фаз, отвечающих высоким этажам, в фазы позднейших телекристаллизаций, - таково превращение циркона в цирконосиликаты кальция и натрия, образующихся в остаточных пегматитах, превращение FeO и Fe_2O_3 в $Fe^{2+}Fe^{3+}[FeO_4]^{5-}$ - магнетит, особенно нейтрального TiO_2 в $[TiO_3]^{2-}$ типа ильменита, с выпадением последнего в конце процесса кристаллизации габброидных магм; очень характерна роль Ti , который способствует образованию титаномагнетита, перемещая последний, согласно

агломератному процессу, к конечной стадии магматической кристаллизации. Отсюда характерное приурочивание именно титаномагнетита к щелочным магмам большой основности и превращение Fe_2O_3 далее в $[FeO_4]^{5-}$, что ведет к образованию агриновой молекулы и т.д." (Ферсман, 1958, с.416-417). Таким образом, перерождению силикатных расплавов под действием щелочей при одновременном росте парциального давления кислорода системы с появлением нового типа комплексных анионов А.Е.Ферсман придавал особое значение, утверждая, что преобразование атома из катиона в комплексный анион обуславливает, очевидно, двойственное поведение этих ионов в природных системах как в расплавах, так и в растворах. Приведенный в предыдущих главах расчетный материал по физико-химическим основам процессов ферритизации служит убедительным подтверждением основных положений А.Е.Ферсмана, характеризуя причинно-следственные связи как в магматических, так и послемагматических процессах. Нам представляется, что эти процессы должны лежать и в основе совместного концентрирования железа и титана в их устойчивых кристаллических формах, отвечающих, по мнению А.Е.Ферсмана, наименьшим запасам свободной энергии среди разных агрегатных соединений этих элементов.

При этом, освещая поведение железа и титана на стадии наиболее высокотемпературной кристаллизации силикатных магматических расплавов (протокристаллизации) с характерными для нее основными и ультраосновными породами, А.Е.Ферсман показал, что железо на этой стадии исключительно двухвалентно, близкое по своим энергетическим показателям к магнию, сопровождает его, замещая, заменяя и дополняя вместе с ионами скандия, никеля, кобальта и 2-валентного марганца. В данном случае основной геохимический процесс не ведет к обособлению железа из силикатных решеток за исключением накопления богатых железом оливинов гартонолитов, с одной стороны, и гиперстена - с другой. На этом основании А.Е.Ферсман делает вывод о том, что имеющие место небольшие выделения магнетита в ранних фазах процесса не меняют положения вопроса: основные магмы, несмотря на большое количество железа, крупных месторождений металла не дают.

Последующее эволюционное развитие процесса кристаллизации, по мнению А.Е.Ферсмана, должно приводить к накоплению в остатке и в одновременном отделении летучих компонентов, куда относятся большинство летучих анионов, галонды и ряд комплексных анионов (CO_3^{2-} , $[TiO_3]^{2-}$, $[FeO_4]^{5-}$ и др.). Именно выпадение этих компонентов как полагает А.Е.Ферсман, обуславливает увеличение числа сильных щелочных компонентов, избыток силь-

ных щелочных катионов для равновесной системы, в свою очередь, приводит к хорошо изученному процессу: превращению части этих катионов в комплексные анионы с ионами металла в центре и кислородным атомом в первой сфере комплекса, которые должны накапливаться в остаточном расплаве, ожидая для своей кристаллизации конечных уровней энергетического равновесия. Наличие

ионов титана (по А.Е.Ферсману — ионы $[TiO_2]^{2-}$, $[Ti_2O_4]^{2-}$ и $[TiO_4]^{2-}$) облегчает образование таких комплексных ионов железа, среди которых наиболее вероятными являются $[Fe_2O_4]^{2-}$, $[FeO_4]^{2-}$, $[FeO_4]^{2-}$. Низкие величины энергетических коэффициентов

этих комплексных анионов приводят к очень поздней их кристаллизации, что и обуславливает концентрацию железа и титана в виде магнетитовых и титаномагнетитовых месторождений на поздних стадиях магматического процесса.

Не вдаваясь в критический анализ правомерности подобной трактовки А.Е.Ферсманом генезиса крупнейших месторождений магнитных железняков, магнетитовых и титаномагнетитовых месторождений, нам хотелось бы остановиться на одном из главных положений этой гипотезы. Речь идет о предопределяющей роли потенциала щелочей в перерождении силикатных магматических расплавов, избыток которых в системе коренным образом меняет поведение железа и титана на магматической стадии. Именно этому фактору отводил основную роль А.Е.Ферсман в образовании крупнейших месторождений магнетитовых железняков, генетически связанных с эволюционно развивающимися магматическими очагами монзонитов, сиенитов, нефелин-сиенитовых и гранитных пород. В качестве доказательства правомерности подобного подхода А.Е.Ферсманом (1958) были приведены материалы, свидетельствующие о том, что действительно (а этот факт хорошо известен исследователям) протокристаллизация, богатая железом (ультрабазиты и отчасти базиты), не приводит обычно к крупным концентрациям этого металла, в то время как "...магмы, более бедные или совершенно бедные железом, но богатые натрием, дают крупнейшие накопления, особенно в контактных процессах карбонатных пород с кислыми или средними магмами" (Ферсман, 1958, с.431). В основе этого процесса, названного А.Е.Ферсманом вслед за В.М.Гольдшмитом агпантовым, лежит прежде всего избыток щелочей-катионов по отношению к Al_2O_3 , что ведет к позднему выделению цветных соединений — к образованию агпантовых щелочных пород с эгирином и контактному накоплению в остаточном процессе магнетита. "Ранняя кристаллизация цветных соединений замещается поздней остаточной кристаллизацией соединений с железом и титаном. Правило Розенбуша оборачивается в обратный по последовательности ряд, изменяется и последователь-

ность рядов Боуэна, объясняются разногласия с требованиями очистки магматического раствора от железа (Фогт). Месторождения железных руд получаются в результате не обычных законов кристаллизации, а их нарушения громоздкими комплексными железными анионами" (там же, с. 431).

Именно с порядком кристаллизации магм, в которых $K+Na > Al$ (агпантовый порядок кристаллизации), А.Е.Ферсман связывал образование магнетитовых и в особенности титаномагнетитовых залежей. А.Е.Ферсман подчеркивал, что агпантовый порядок кристаллизации наблюдается не только в породах нефелин-сиенитового ряда. Он характерен и для некоторых пород габбронного ряда, в которых нередко магнетит и особенно титаномагнетит выделяются с рядом цветных компонентов в конце процесса кристаллизации, образуя даже жильные месторождения титаномагнетитов (Мальшев, 1957).

Легко видеть, что причину специфичности хода кристаллизации следует искать либо в увеличении общей щелочности системы, либо в росте P_{O_2} системы, способствующих и предопределя-

ющих появление в расплавной системе нового типа анионов — феррит-ионов. А.Е.Ферсман, полагая, что энергия решеток грубо качественно должна определять собой последовательность кристаллизации из магматической системы, намечает общее правило, согласно которому образование из простого катиона комплексного аниона ведет к значительному увеличению радиуса иона и перемещению начала выпадения элемента по направлению к концу процесса. Отсюда мы вправе сделать вывод (базируясь, естественно, и на серии выполненных нами расчетов), что месторождения магнетитов и титаномагнетитов, генетически связанные с габброидами, обязаны своим происхождением прежде всего росту P_{O_2} и P_{H_2O} системы. Ибо, как было показано выше, изменения

этих параметров предопределяют переход 2-валентного железа силикатов в феррит-ионы. В свою очередь месторождения магнетитов и титаномагнетитов, генетически связанные с магмами щелочного ряда, возникают преимущественно в результате повышения активности щелочей, резко увеличивающих общую окислительную способность системы и обуславливающую при общей высокой активности иона O^{2-} окисление 2-валентного железа силикатов до 3-валентного с образованием крупных феррит-ионов $Fe_2O_4^{2-}$, этим самым перемещая элемент (железо) к концу процесса кристаллизации.

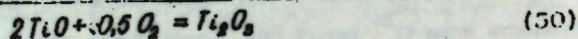
В свете вышележающих теоретических положений вполне вероятно формирование титаномагнетитовых месторождений генетически связанных с габброидами, как продукта ассимиля-

для габбровой магмы вмещающих интрузию карбонатных толщ. В этом случае усиление окислительных свойств габброидного расплава должно определяться прежде всего ростом активности окиси кальция в системе, что, в свою очередь, интенсифицирует процессы ферритизации железистых силикатов, обогащая расплав новым типом анионов при общей высокой активности ионов кислорода. Свободная углекислота как побочный продукт ферритного процесса, выделяясь при разложении карбоната кальция, насыщает расплавленную систему вплоть до выделения в виде свободной газовой фазы, создавая этим самую своеобразную газовую атмосферу и регулируя процессы ассимиляции габброидным расплавом карбонатного материала.

Учитывая вышесказанное и принимая во внимание результат расчетных исследований по процессам ферритизации силикатных расплавов и растворов, приведенных в первых главах, проанализируем с термодинамических позиций поведение железа и титана в магматических и послемагматических процессах.

Как известно, максимальным содержанием железа характеризуются ультрабазиты, в которых присутствует 2-валентное железо, стремление которого к образованию устойчивых силикатных систем проявляется на ранних стадиях кристаллизации расплавов и эволюции флюидных систем. Устойчивость соединений энергетически сильных ионов 2-валентного железа в гипербазитах, как это было показано выше, предопределяется прежде всего низким парциальным давлением кислорода и низкой концентрацией окислов щелочных металлов (низкой концентрацией свободных ионов кислорода O^{2-}) системы, что препятствует образованию энергетически слабых и громоздких (по А.Е.Ферсману), но высокоподвижных и способных к концентрированию анионных комплексов 3-валентного железа.

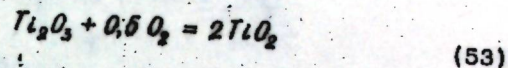
В отличие от железа титан в пределах гипербазитовых образований должен присутствовать в соединениях преимущественно в 4-валентной форме, ибо окисление 2- и 3-валентного титана осуществляется уже при предельно низких величинах P_{O_2} . В этом мы можем убедиться, рассматривая следующие реакции и соответствующие им уравнения:



$$(\Delta H^\circ = -115,1, \Delta G^\circ = -108,45);$$

$$\lg K_{298} = 79,49; \quad \lg K_T = -5,21 + \frac{25241}{T}; \quad (51)$$

$$\lg P_{O_2} = 10,42 - \frac{50482}{T} \quad (52)$$



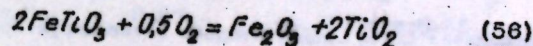
$$(\Delta H^\circ = -88,1, \Delta G^\circ = -82,35);$$

$$\lg K_{298} = 64,57; \quad \lg K_T = -0,27 + \frac{19320}{T}; \quad (54)$$

$$\lg P_{O_2} = 0,54 - \frac{38640}{T} \quad (55)$$

Анализ полученных уравнений позволяет утверждать, что в широком интервале температур в силикатных расплавах титан действительно должен присутствовать в соединениях в 4-валентной форме. Так, например, судя по уравнению (52), равновесная величина P_{O_2} при 1100 и 1200°C не превышает соответственно величины $10^{-26,34}$ и $10^{-23,84}$ атм. По уравнению (55) для тех же температур величины P_{O_2} также очень низки и не превышают соответственно величин, равных $10^{-27,6}$ и $10^{-25,7}$ атм. Легко видеть, что при P_{O_2} изучаемых систем выше приведенных вели-

чин равновесия реакций (50) и (53) должны резко сдвигаться вправо, свидетельствуя о высокой устойчивости соединений 4-валентного титана во всех существующих системах земной коры. Именно 4-валентная форма титана должна превалировать как в силикатных расплавах, так и в послемагматических гидротермальных флюидах, предопределяя поведение этого элемента в геологических процессах. В изверженных горных породах 4-валентный титан входит в состав таких минералов, как рутил, ильменит и титаномагнетит. Устойчивость этих минералов, особенно железосодержащих, прежде всего зависит от P_{O_2} системы. В частности, верхняя граница устойчивости ильменита по P_{O_2} может быть вычислена из реакции



$$(\Delta H^\circ = -57,9, \Delta G^\circ = -48,9);$$

$$\lg K_T = -6,77 + \frac{12,698}{T}; \quad (57)$$

$$\lg P_{O_2} = 13,54 - \frac{25,396}{T}; \quad (58)$$

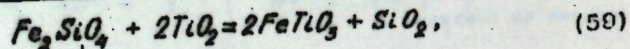
Согласно уравнению (58), находим, что разложение ильменита при температурах 1100 и 1200°C будет наблюдаться лишь в том случае, если величина P_{O_2} превышает, соответственно, величины $10^{-4,96}$ и $10^{-3,7}$ атм, контролируясь прежде всего реакцией окисления 2-валентного железа до 3-валентного. Этим же величинам, как мы знаем, подчиняется устойчивость магнетита в магматических силикатных расплавах.

В связи с тем, что TiO_2 - кислотный окисел, его поведение и растворимость в окисных силикатных расплавах и водных флюидах в первую очередь должны зависеть в целом от щелочности системы, контролируясь концентрацией ионов O^{2-} (в силикатных расплавах) и OH^- (в водных флюидах): $TiO_2 + O^{2-}_{(расплав)} = TiO_3^{2-}_{(расплав)}$; $TiO_2 + OH^-_{(раствор)} = HTiO_3^-_{(раствор)}$.

Нетрудно видеть, что чем выше концентрация щелочных окислов в изучаемых системах, являющихся донорами ионов O^{2-} и OH^- , тем выше должна быть растворимость TiO_2 . Именно поэтому системы, богатые щелочами, следует признать потенциально рудогенерирующими.

Далее, системы, богатые слабыми основаниями, и в первую очередь соединениями 2-валентного железа, следует признать потенциально благоприятными для концентрирования титана в виде железосодержащих минералов титана (ильменит, титаномагнетит и др.) при условии, однако, что величина P_{O_2} системы еще мала

для перевода всего железа в 3-валентное состояние. При этом характерной особенностью процесса следует признать реакцию разложения железистых силикатов, в ходе которой титан должен вытеснять кремний из силикатов. Как следует из реакции



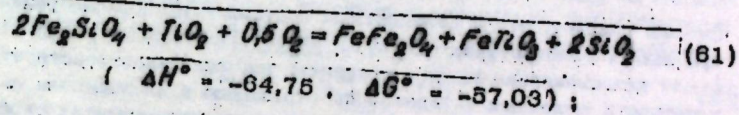
появление TiO_2 действительно активизирует разложение железистых силикатов и способствует образованию ильменита и появле-

нию в системе свободной кремнекислоты. Для данной реакции $\Delta H^\circ = -3,05, \Delta G^\circ = -3,57;$

$$\lg K_T = 0,37 + \frac{670}{T}; \quad (60)$$

Расчет константы равновесия реакции по уравнению (60) убеждает нас в том, что при прочих равных условиях равновесие реакции должно быть сдвинуто вправо, характеризуя общую направленность процесса разложения железистых силикатов, синтеза ильменита и появления свободной кремнекислоты. Вполне естественно, что рост активности свободной кремнекислоты должен, в свою очередь, затормаживать процессы разложения железистых силикатов, тогда как повышение активности TiO_2 - активизировать их. Величины константы равновесия реакции (60) свидетельствуют о низкой скорости течения реакции.

Процесс значительно активизируется, если одновременно с появлением или наличием в системе TiO_2 происходит частичное окисление 2-валентного железа силикатов до 3-валентного, предопределяя обогащение системы феррит-ионом $Fe_2O_4^{2-}$. В итоге разложение железистых силикатов в присутствии TiO_2 и росте P_{O_2} должно обеспечить обогащение системы магнетитом, ильменитом и кремнекислотой. Действительно



$$\lg K_T = -5,85 + \frac{14200}{T}; \quad (62)$$

$$\lg P_{O_2} = 11,70 - \frac{28400}{T}; \quad (63)$$

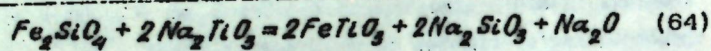
Анализ уравнения (62) показывает, что в приведенном примере равновесие реакции должно быть сдвинуто вправо, а из уравнения (63) нетрудно определить, что интенсификация процесса на магматической стадии (1100-1200°C) предопределяется увеличением

* При 1200°C $K = 10^{0,82}$, при 1100°C - $10^{0,85}$ и при 25°C - $10^{2,62}$.

P_{O_2} выше величин $10^{-9,0} - 10^{-7,6}$ соответственно.

Полученные результаты убеждают нас в том, что появлению и обособлению парагенезиса ильменит - магнетит (титаномагнетит) и выделению свободной кремнекислоты в системе весьма активно способствуют процессы ферритизации железистых силикатов. Этот процесс, как мы видим, контролируется ростом парциального давления кислорода. Тот же самый эффект должен достигаться и при росте щелочности системы, ибо наличие щелочей, как это было показано выше, способствует росту окислительных свойств системы, что, в свою очередь, активизирует ферритизацию не только на магматической стадии, но и на послемагматической.

В качестве примера разберем реакцию взаимодействия железистых силикатов со щелочными титанатами, которые могут либо присутствовать в магматических расплавах повышенной щелочности, либо привноситься в послемагматических или трансмагматических щелочных водно-флюидных системах. В общем случае реакцию их взаимодействия представим в следующем виде:

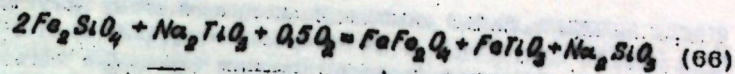


$$\Delta H^\circ = 49,57; \Delta G^\circ = 48,44;$$

$$\lg K_T = 0,97 - \frac{10871}{T} \quad (65)$$

Отсюда следует, что в стандартном состоянии равновесие реакции при любых температурах сдвинуто влево. Полученный результат имеет принципиально важное значение, так как свидетельствует об инертности щелочных титанатов по отношению к железистым силикатам не только на магматической, но и на послемагматической стадии процесса. В частности, щелочные растворы титанатов могут фильтроваться через толщи пород, содержащих железистые силикаты, не оставляя следов в виде минеральных скопленений.

Иначе обстоит дело в случае, когда присутствие щелочных титанатов в пределах железосодержащих толщ осложняется процессами ферритизации железистых силикатов. Создаются необходимые условия для разложения железистых силикатов и синтеза ильменит-магнетитового (титаномагнетит) парагенезиса совместно с щелочными силикатами. Здесь железистые силикаты и толщи, их содержащие, выступают в качестве литологического контроля титаномагнетитового парагенезиса. При этом если титан привносится в виде щелочных титанатов во флюидах, то железо заимствуется из железистых силикатов. Равновесие реакции резко сдвигается вправо, что иллюстрируется реакцией (66) и уравнением (67):



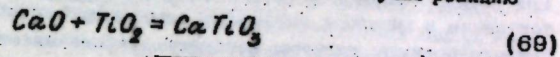
$$(\Delta H^\circ = -67,48; \Delta G^\circ = -60,27);$$

$$\lg K_T = -5,48 + \frac{14798}{T}; \quad (67)$$

$$\lg P_{O_2} = 10,96 - \frac{29596}{T} \quad (68)$$

Расчет по уравнению (68) позволяет установить, что даже на магматической стадии процесса (1100°C), если величина P_{O_2} системы превышает $10^{-10,58}$ атм, возможно активное взаимодействие щелочных титанатов с железистыми силикатами, их разложение с появлением в системе титаномагнетита и легкоподвижного щелочного силиката. При 800°C величина P_{O_2} , контролирующая процесс образования титаномагнетита, уже не превышает $10^{-16,62}$ атм.

Высокое содержание окиси кальция в системе (CaO - донор свободных ионов кислорода) - благоприятный фактор для связывания титана в виде кальциевых титанатов, так и один из главных факторов появления таких устойчивых ассоциаций, как магнетит + ильменит + перовскит. Проанализируем в данном случае реакцию



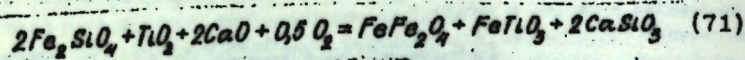
$$(\Delta H^\circ = -19,66; \Delta G^\circ = -19,91);$$

$$\lg K_T = -0,13 + \frac{4310}{T} \quad (70)$$

Уравнение (70) дает основания утверждать, что в широком интервале температур равновесие реакции в обязательном порядке должно быть сдвинуто вправо.

Как и в случае со щелочными окислами, обогащение системы окисью кальция параллельно с ростом P_{O_2} - одно из условий, на более благоприятных для разложения железистых силикатов, интенсификации процессов ферритизации и появления в системе, наряду с железистыми и кальциевыми титанатами магнетита, кальциевых силикатов и даже свободной кремнекислоты. Судя по величинам константы равновесия реакций, процессы взаимодействия

должны протекать весьма активно. Иллюстрацией этому могут служить следующие реакции и соответствующие им уравнения. Первая из них характеризует условия появления ассоциации магнетит + ильменит + кальциевый силикат:

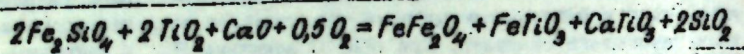


$$(\Delta H^\circ = -107,25, \Delta G^\circ = -99,67);$$

$$\lg K_T = -5,87 + \frac{23\,520}{T}; \quad (72)$$

$$\lg P_{\text{O}_2} = 11,74 - \frac{47\,040}{T}; \quad (73)$$

вторая — условия появления ассоциации магнетит + ильменит + перовскит + свободная кремнекислота:



$$(\Delta H^\circ = -77,97, \Delta G^\circ = -70,51); \quad (74)$$

$$\lg K_T = -5,7 + \frac{17\,100}{T}; \quad (75)$$

$$\lg P_{\text{O}_2} = 11,4 - \frac{34\,200}{T}. \quad (76)$$

Для обеих реакций — и (71) и (74) — равновесие в стандартном состоянии в широком интервале температур сдвинуто вправо, о чем свидетельствуют расчеты констант равновесия этих реакций по уравнениям (72) и (75).

В свою очередь, вычисление равновесных величин P_{O_2} по уравнениям (73) и (76) дает возможность убедиться в том, что эти величины³ значительно ниже P_{O_2} , равновесного с силикатными расплавами кислого, щелочного и основного состава. Последнее позволяет утверждать, что при наличии окислов четырехвалентно-

³ Например, согласно уравнению (73), при 1100°C равновесная величина $P_{\text{O}_2} = 10^{-22,52}$ атм, при 1200°C — $10^{-20,19}$ атм. По уравнению (76), равновесные величины соответственно больше ($10^{-13,51}$ и $10^{-11,82}$ атм).

го титана и окиси кальция в расплавных системах следует ожидать их существенного перерождения с обогащением системы ферритами и титанатами и освобождением части кремниевой кислоты и частичного связывания ее в виде кальциевых силикатов.

Подводя итоги вышесказанному, обратим внимание на ряд принципиальных моментов, характеризующих геохимию титана и железа на магматической и протемагматической стадиях процесса.

Прежде всего следует подчеркнуть специфику сродства железа и титана к щелочным компонентам системы, от содержания которых зависит концентрация свободных ионов кислорода и опосредствованно окислительная способность системы. Приведенные расчеты подтвердили правильность положения А.Е. Ферсмана (1958) о том, что избыток сильных щелочных катионов для системы приводит к превращению части этих катионов в комплексные анионы с ионами металла в центре и кислородным атомом

O^{2-} в первой сфере комплекса (например, $\text{Na}_2\text{Fe}_2\text{O}_4$, Na_2TiO_3 и др.). И чем выше содержание в породе щелочей, тем, ес-

тественно, должна быть выше вероятность обогащения расплавной системы легкоплавными и высокоподвижными комплексными соединениями, такими как щелочные ферриты, титанаты, силикаты, алюминаты и т.д. В связи с их легкоплавностью и специфическими физическими свойствами (вязкость, поверхностное натяжение, плотность и др.) следует ожидать их кристаллизации на поздних этапах эволюции магматического очага с последующей концентрацией железа и титана в виде магнетитовых и титаномагнетитовых месторождений. Однако этот процесс следует признать характерным лишь для пород повышенной щелочности, а именно, гранитных пород, снейитов, монзонитов и нефелин-снейитовых пород. Иными словами, процесс концентрирования железа и титана следует признать правомерным лишь для пород, образованных в ходе эволюционного развития щелочных, кислых или отчасти средних магм, богатых или содержащих в заметном количестве щелочные компоненты.

Отсюда становится понятным, почему в ходе кристаллизации ультраосновных и основных пород, богатых железом, не происходит концентрирования железа и отчасти титана.

Однако если возможны их ассимиляция или контактное взаимодействие этих пород с магмами повышенной щелочности, то взаимодействие при общем высоком фоне щелочных компонентов может и должно привести к перегруппировке железа и титана с появлением магнетитовых и титаномагнетитовых залежей.

Более того, позднее на послемагматической стадии развития щелочно-гранитных магм следует ожидать отделения щелочных флюидов, богатых не только кислородными соединениями железа, титана и других металлов, но и рядом других комплексных сое-

ГЕОЛОГИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ И ВОЗМОЖНЫЙ МЕХАНИЗМ ОБРАЗОВАНИЯ МАГМАТИЧЕСКИХ ТИТАНОМАГНЕТИТОВЫХ (МАГНЕТИТОВЫХ) МЕСТОРОЖДЕНИЙ

Как известно, содержание титана в земной коре достигает 0,45%. По распространенности среди металлов он стоит на четвертом месте после алюминия, железа и магния. Наиболее высокое содержание титана характерно для основных изверженных пород (0,90%), наиболее низкое — для ультраосновных (0,03%) и кислых (0,23%). Как правило, титана в эффузивах больше, чем в их интрузивных аналогах. Считается, что основная масса титана находится в состоянии рассеяния преимущественно в виде изоморфной примеси и аксессуарных минералов. Полагают (Тюлюпо, 1976), что в зависимости от состава расплава и внешних условий титаномагнетит выделяется или до кристаллизации силикатов, или после. В большей же части промышленных месторождений минералы титана и железа выделяются несколько позже породообразующих силикатов (Малышев, 1957), ибо формируются из остаточных расплавов и являются поздними образованиями магм. При этом накоплению титана в остаточном рудном расплаве, как полагает большинство исследователей, способствуют летучие компоненты, в частности вода, а также обогащение расплава окислами щелочных элементов и кальция. В предыдущих главах на эти два момента мы уже обращали внимание. На расчетном материале нами показано, что обогащение базальтового расплава щелочными компонентами и водой, действительно, может привести к существенной перестройке структуры базальтоидных расплавов с последующим обособлением рудного расплава, остающегося, как правило, в жидком состоянии после выпадения в твердую фазу основной массы породообразующих силикатов. Поэтому нам представляется не случайной связь месторождений титаномагнетитов магматического генезиса с комплексами основных, щелочных и ультраосновных — щелочных пород. При этом оказывается, что если магматические титаномагнетитовые месторождения пространственно и генетически связаны с массивами основных пород, то эти массивы должны либо располагаться в толщах, содержащих карбонатный материал, либо должны быть насыщены на магматической стадии развития водой. Свидетельством наличия воды на магматической стадии процесса, на наш взгляд, является широкое развитие зон серпентинизации основных пород в пределах изучаемого массива. Ниже, с учетом выявленных закономерностей, проанализируем Патинское и Лысанское титаномагнетитовые месторождения Алтае-Саянской области.

динений, таких, например, как карбонильные комплексы металлов (Павлов, 1976), которые легко растворяются в этих щелочных флюидах. Вполне естественно, что при их взаимодействии с гипербазитовыми и базитовыми породами, богатыми слабыми основаниями и в первую очередь соединениями 2-валентного железа, будет происходить метасоматическая переработка этих пород, в ходе которой разложение железистых силикатов перераспределит и отложение рудного вещества в виде титанатов и ферритов 2-валентного железа с параллельным выносом легко растворимых щелочных силикатов за пределы зоны рудоотложения, способствуя формированию ореольных зон измененных пород. Примеры подобных взаимодействий и детальная характеристика новообразований имеются в работах Ю.Р.Васильева с соавторами (Васильев, 1976; Васильев и др., 1976; и др.). По наблюдениям этих авторов, некоторые породы и руды в пределах Тулинского плутона, так же как и оригинальные нодулярные образования хромит-оливинового и титаномагнетит-оливинового состава массива Бор-Урх, сформировались при метасоматической переработке ультрабазитов интрузий под воздействием флюидов, связанных с более поздними щелочными интрузиями.

Существуют, кроме того, примеры, свидетельствующие о накоплении железа и титана, особенно в контактовых зонах карбонатных пород с кислыми и средними магмами, относительно бедными железом и титаном; но имеющих избыток сильных оснований.

Концентрирование последних компонентов происходит как на магматической стадии, так и в процессе взаимодействия послемагматических флюидов с вмещающими породами и в особенности с карбонатными толщами. Приведем некоторые из них, по нашему мнению наиболее представительные и характерные и, как мы полагаем, соответствующие тем генетическим схемам, которые обоснованы физико-химическими расчетами. Что касается магматических титаномагнетитовых месторождений, генетически связанных с габбронидными магмами, то обратимся к примерам, иллюстрирующим, по нашим представлениям, образование титаномагнетитового руднения как продукта дифференциации габбровой (базальтовой) магмы при ассимиляции в зоне интрузии: а) карбонатного материала; б) воды, насыщающей вмещающие породы, а также входящей в состав некоторых минералов вмещающих пород.

Патынское титаномагнетитовое месторождение
Горной Шории

Согласно опубликованным данным (Лапин, Никонов, 1959; Ильенко, 1964), вмещающие породы Патынского интрузивного массива представлены преимущественно мраморизованными известняками, содержащими прослой доломитов и пропластки кварцево-полевошатовых песчаников, кварцитов, мергелистых и углисто-кремнистых сланцев, которые вверх по разрезу вычлняются горизонтом кварцитов (рис. 2).

Габброидное тело Патынского интрузива имеет в верхней части воронкообразную форму. Горизонты пород различного состава в общем случае повторяют конфигурацию контактов, падая внутрь массива. В эндоконтактной части габброидного массива располагается кольцевая дайка пироксенитов и габбро-пироксенитов. На глубине воронкообразное тело переходит в линейнообразное дайковое тело, представляя собой канал для верхнего воронкообразного массива, локализованного в пределах карбонатной толщи. Примечательно, что в центральной части массива на габброидах с пологой полосчатостью залегают своеобразные неравномерно- и мелкозернистые породы с крупными кавернами.

В пределах массива выделяются следующие группы пород: 1) оливиновые габбро-верлиты; 2) нормальные габбро массивные и трахитоидные, нориты, лейкократовые габбро и анортозиты, авгит-роговообманковые габбро и пироксениты; 3) титаномагнетитовые габбро, рудные пироксениты, сливные титаномагнетиты и сульфидно-титаномагнетитовые образования; 4) грубозернистые и пегматоидные габбро; 5) кавернозные и порфиرويدные габбро; 6) грубозернистые пироксениты и габбро-пироксениты внешней зоны; 7) мельтейгиты и щелочные сиениты.

С.С.Ильенко (1964) подчеркивает, что группа пироксеновых габбро, являясь более сложной по петрографическому составу и слагающая главную часть поля интрузии, образовалась близко одновременно с титаномагнетитовыми габбро.

Наличие узких полос лейкократовых габбро и анортозитов, а также меланократовых габбро и пироксенитов среди нормальных или пироксеновых габбро в виде обособленных горизонтов определяется, как полагают С.С.Ильенко, характером кристаллизации. Железо-магнезиальные компоненты расплава кристаллизовались с некоторым запазданием против появления лабрадорных кристаллов. Из геологического материала следует, что в процессе кристаллизации происходило обогащение остаточного магматического расплава железом и магнием, предопределяя появление более основных дифференциатов магмы в виде меланократовых габбро и пироксенитов. Наличие линз плаггиоклазитов, приуроченных к приграничным частям тонких слоев габбро, лишь подчеркивает степень

дифференциации вещества в тонкорасслоенных габбровых породах.

Авгит-роговообманковые и роговообманковые габбро кристаллизуются на заключительных этапах эволюции габбровой магмы.

Рудные титаномагнетитовые сильножелезистые габбро локализуются преимущественно в верхней апикальной части Патынского массива. С этой разновидностью габбро связываются обособления сливных титаномагнетитовых руд и сульфидно-титаномагнетитовых скопления в виде линз. И наконец, самую верхнюю часть массива слагают пологозалегающие кавернозные порфиرويدные оливиновые габбро. Верхняя граница кавернозных габбро не ясна. Следует предполагать, что они развивались на контакте габбровой интрузии с карбонатными породами вмещающих толщ. Характерной особенностью этих пород является присутствие в их составе титаномагнетита (до 11,3 вес.%).

Среди пород габбрового массива отмечается присутствие карбонатных пород или кальцифириров, состоящих, как правило, из кальцита, доломита, волластонита, пироксена, серпентина и графита. Предполагается (Ильенко, 1964), что графит является результатом перекристаллизации битуминозного вещества известняков, за счет которых сформированы описываемые породы. Переменяемость кальциевых и кальциево-магнетитовых карбонатов в основном носит унаследованный характер, что в целом показательательно для карбонатных толщ района.

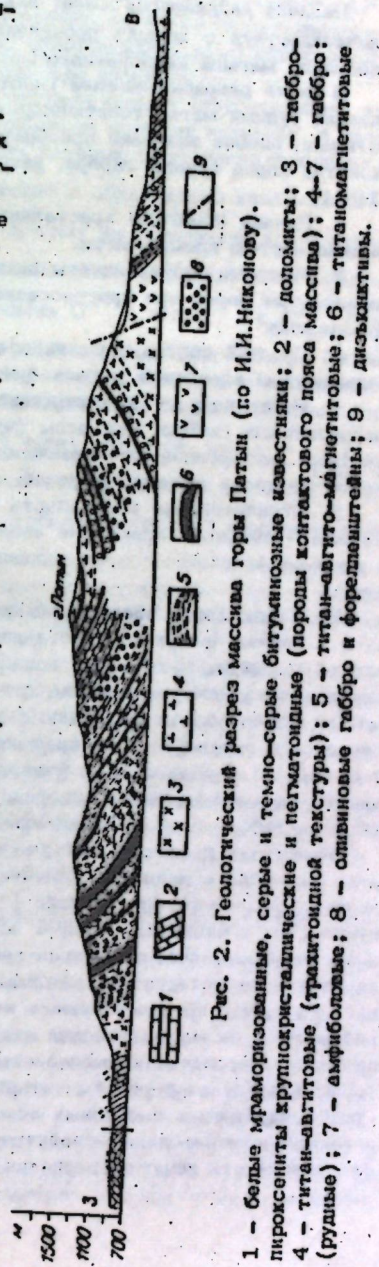


Рис. 2. Геологический разрез массива горы Патын (по И.И.Никонову).

- 1 - белые мраморизованные, серые и темно-серые битуминозные известняки; 2 - доломиты; 3 - габбро-пироксениты крупнокристаллические и пегматоидные (породы контактового пояса массива); 4-7 - габбро-титан-авгитовые (трахитоидной текстуры); 5 - титан-авгито-магнетитовые; 6 - титаномагнетитовые (рудные); 7 - амфиболы; 8 - оливиновые габбро и форелдштейны; 9 - диориты.

Наличие кальцифиров имеет важное генетическое значение, свидетельствуя о широко проявленных процессах ассимиляции габбровой магмой карбонатного материала вмещающих пород.

В свете разрабатываемой гипотезы о роли процессов ферритизации рудных магм, генетически связанных с базальтоидными магмами, особое значение приобретают следующие специфические свойства пород группы габбро, детально описанные С.С.Ильенком (1964).

1. Ранние продукты кристаллизации характеризуются слабой насыщенностью кремнеземом.
2. Местные дифференциаты дают переходы к насыщенным разновидностям пород при прогрессивном увеличении содержания кремнезема.
3. Средний состав нормального габбро отличается высоким содержанием извести и железа, пониженным — магния.
4. Резко возрастает содержание железа и титана в титаномагнетитовых габбро. При этом (что, собственно, и важно) в местных дифференциатах нормального габбро возрастает содержание железа и заметно щелочей.
5. Отличительная особенность нормальных и рудных габбро Патына — высокое содержание извести, что, несомненно, связано с взаимодействием магмы с мощной толщей вмещающих известняков.

6. Наблюдается обеднение магмы магнием, который фиксируется в ранних продуктах кристаллизации с частичным выносом его во вмещающую толщу с образованием метасоматических зон пород повышенной магнезиальности. Направление дифференциации магмы имеет общую тенденцию к увеличению $Fe:Mg$, что фиксируется в образовании во времени все более и более железистых пород с формированием рудной магмы. Следствием этого являются широкое развитие сидеронитовых структур в титаномагнетитовых габбро и обособление сливных титаномагнетитовых руд.

Приступая к анализу фактического материала и сопоставляя этот материал с данными, полученными при расчетных исследованиях (см., например, реакции (19), (20), (26) и соответствующие им уравнения), следует обратить внимание на некоторые закономерности дифференциации габбровой магмы при ассимиляции карбонатного материала вмещающих пород. Из приведенных реакций видно, что при ассимиляции карбонатного материала габбровой магмой на магматической стадии вероятно широкое развитие процессов ферритизации железистых силикатов, интенсивность которых возрастает с ростом активности окиси кальция в расплаве. Рост концентрации свободных ионов кислорода O^{2-} , заметно усиливающий окислительные свойства расплавов, прежде всего должен обеспечить широкое развитие процессов окисления 2-валент-

ного железа до 3-валентного. Сдвиг равновесия реакции (19), (20) и (26) вправо на магматическом этапе свидетельствует о реальности данного процесса, предопределяя этим существенную перестройку структуры силикатного расплава.

Появление комплексных анионов железа (феррит-ионов) новейшим образом связано с избытком сильных катионов, в данном случае кальция, в присутствии которых интенсивное окисление катиона Fe^{2+} силикатов приводит к образованию комплексного аниона $Fe_2O_4^{2-}$ ферритов. К тому же повышение концентрации феррит-ионов в расплаве способствует и переводу амфотерного катиона Fe^{3+} при избытке аниона O^{2-} в анион $Fe_2O_4^{2-}$. Помимо этого, повышение концентрации щелочей благоприятно сказывается и на переводе части амфотерных катионов в комплексные анионы. Именно возрастание концентрации свободных ионов кислорода способствует переводу таких катионов, как Al^{3+} , Ti^{3+} и Fe^{3+} , рассеянных в силикатном расплаве, в анионы $[AlO_4]^{5-}$, $[TiO_3]^{2-}$ и $[Fe_2O_4]^{2-}$. Появление крупных комплексных анионов в расплаве вместо мелких катионов, как это отмечалось выше, приводит к переходу кристаллизации этих элементов из ранних фаз в более поздние, заключительные, стадии кристаллизации силикатного расплава.

Таким образом, именно в насыщении расплава окислами щелочей следует видеть одну из основных причин концентрации железа и титана в виде ферритов и титанатов с обособлением рудной магмы и ее кристаллизацией, согласно агпитовому процессу, на конечных стадиях магматической кристаллизации.

На Патынском габбровом массиве эта закономерность реализуется путем ассимиляции габбровым расплавом карбонатного материала вмещающих толщ. Здесь, как и в разбираемых нами модельных случаях, повышение концентрации окиси кальция, способствуя синтезу таких комплексных анионов, как $Fe_2O_4^{2-}$ и TiO_3^{2-} , перемещает железо и титан на конечные стадии магматической кристаллизации и приурочивает скопление магнетита и титаномагнетита к щелочным магмам большой основности. Именно Патынское титаномагнетитовое месторождение являет собой пример обособления и сегрегации железа и титана при ферритизации железистых силикатов габбрового расплава в результате ассимиляции последним карбонатного материала вмещающих толщ. Наиболее типична для этого процесса реакция (26), согласно которой при взаимодействии железистого силиката и карбоната кальция на магматической стадии следует ожидать появление магне-

тита (феррита железа), волластонита (кальциевого силиката), CO и CO_2 . Из приводимых выше данных по особенностям состава пород именно возрастание железистости и известковистости характерно для нормальных и рудных габбро Патына.

В свою очередь широкое развитие кавернозных порфировидных оливиновых габбро свидетельствует о высокой газонасыщенности расплава. Причину этого следует видеть в выделении окиси и двуокиси углерода при процессах ассимиляции карбонатного материала, интенсифицирующего процессы ферритизации силикатного расплава.

Таким образом, полная аналогия расчетных данных с материнскими, полученными при изучении Патынского титаномагнетитового месторождения, свидетельствует о большой важности ассимиляции щелочных окислов расплавами основного состава, определяющими обособление железа и титана из силикатных решеток и их кристаллизацию на поздних стадиях процесса в форме ферритов и титанатов железа.

Лысанское титаномагнетитовое месторождение Восточного Саяна

В отличие от Патынского месторождения, сформированного в результате ассимиляции габбровой магмой карбонатного материала, Лысанское титаномагнетитовое месторождение, судя по геологическому материалу (Кляровский, Белоус, 1959; Глазунов, 1975), обязано своим происхождением прежде всего ассимиляции магмой воды вмещающих пород на общем фоне роста щелочности изверженных пород.

Пространственно титаномагнетитовое оруденение приурочено к толще кремнистых сланцев и рассланцованных эффузивов с развитем среди последних таких пород, как амфиболиты и магнетиты.

Лысанский интрузивный комплекс, с которым связано титаномагнетитовое оруденение, относят (Глазунов, 1975) к габбро-пироксенитовой формации Восточного Саяна. В петрографическом отношении Лысанский интрузивный комплекс представлен габбро (лейкократовое, меланократовое, пегматондное, гнейсовидное), габбро-амфиболитами, пироксенитами (наиболее типичные породы комплекса), серпентинитами и альбититами.

Рудами Лысанского месторождения являются серпентиниты и пироксеновые разновидности габбро, содержащие интенсивную вкрапленность титаномагнетита.

Рудный компонент в серпентинитах (Кляровский, Белоус, 1959) представлен вкрапленностью титаномагнетита, заполняющим промежутки между зернами серпентина. Титаномагнетит, как поздний минерал, служит цементирующим материалом для зерен

серпентина. Из новообразований отмечается лейкоксенизация ильменита и гематитизация магнетита, указывающие на высокое значение P_{O_2} на заключительных стадиях рудного процес-

са. Породы, относящиеся к типу рудных серпентинитов, характеризуются наличием титаномагнетита, который присутствует как порообразующий минерал. Структура рудных серпентинитов преимущественно вкрапленная или сидеронитовая, текстура - массивная, реже шпирово- или параллельно-полосчатая. Намечается следующий порядок выделения минералов: оливин-ромбический пироксен - бурая роговая обманка - магнетит - апатит - титаномагнетит-серпентин I - серпентин II (Глазунов, 1975).

Причиной возникновения рудных скоплений в пределах Лысанского габбрового массива служат следующие специфические особенности данных образований.

1. Массив располагается в пределах толщи алюмосиликатных пород, не содержащих карбонатного материала.
2. Широкое развитие серпентинитов свидетельствует о высокой водонасыщенности силикатного расплава.
3. Лейкоксенизация ильменита и гематитизация магнетита указывают на возрастание величины P_{O_2} на заключительных стадиях обособления рудного вещества.

4. Последовательность выделения нерудных и рудных минералов подчеркивает тот факт, что рудные минералы кристаллизуются совместно с серпентинитом одними из последних минералов.

5. Намечается частичное возрастание концентрации щелочей в поздних дифференциатах габбро-пироксенитового комплекса.

При рассмотрении роли ферритизации в рудообразовании особое внимание следует обратить на высокую степень водонасыщенности расплава. Мы не будем разбирать возможные варианты путей обогащения расплава водой. Главным является то, что вода должна была активно реагировать с железистыми силикатами расплава, существенным образом влияя на дифференциацию вещества в магматическом очаге.

В общем случае схема этого процесса может быть проиллюстрирована реакцией (23), согласно которой взаимодействие воды с железистым силикатом на магматической стадии в большинстве случаев должно приводить прежде всего к обогащению системы ферритом железа, свободной кремнекислотой и свободным водородом. Здесь, как и в случае с ассимиляцией окислов щелочных металлов, происходит окисление 2-валентного железа до 3-валентного при общем росте парциального давления водорода и концентрации свободных ионов кислорода. А в этом, как было показано ранее, следует видеть основную причину син-

теза феррит- и титанат-ионов аналогично процессу, описанному для ассимиляции габбровой магмой карбонатного материала.

Возникновение крупных анионных комплексов железа и титана обуславливает и предопределяет перемещение этих элементов на ранних стадиях кристаллизации, когда образуются высокожелезистые и титансодержащие силикаты, на более поздних стадиях процесса кристаллизации собственно ферритов и титанатов. При высокой интенсивности процесса вполне вероятно формирование рудных магм.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. В природных условиях ряд магнетитовых и титаномагнетитовых месторождений формировался в результате глубинной дифференциации сложных силикатных магм. В процессе обособления (ликвации) рудное вещество подобно другим составным частям расплава интродуцировалось, образуя в конечном счете самостоятельные магнетитовые тела, или же в виде рудной лавы изливалось на поверхность. В обоих случаях рудные расплавы ассимилируются с вулканоплагоническими комагматами высокой щелочности.

2. В послемагматический этап активное воздействие флюидных потоков на руды и вмещающие породы вызывало интенсивный метасоматоз с образованием различных минеральных парагенезисов и иным по сравнению с магматической стадией структурным их соотношением с рудами. Под влиянием постмагматических флюидов рудное вещество претерпевало перекристаллизацию и частично переотлагалось, изменяя первоначальную форму рудных залежей. Вместе с тем в некоторых месторождениях в рудах сохранились миндалекаменные текстуры и признаки флюидальности.

Щелочные растворы, способствующие процессу ферритизации, являются "сквозными", их концентрация возрастает на некотором этапе эволюции расплава и сохраняется на высоком уровне в послемагматическое время, вызывая интенсивную альбитизацию и калишпатизацию вмещающих толщ. Источником щелочей могли быть интрателлурические флюиды и продукты ассимиляции магмой высокощелочных вмещающих пород.

3. Основной причиной дифференциации магматических расплавов на собственно силикатную и рудную составляющие были процессы ферритизации железистых силикатов, обусловленные прежде всего ростом парциального давления кислорода P_{O_2} и

повышением концентрации свободных ионов кислорода (O^{2-}) в системе. Возрастание окислительных свойств расплавов, в которых железо первоначально присутствовало в форме двухзарядных катионов Fe^{2+} , способствовало обогащению расплава феррит-ионами $Fe_2O_4^{2-}$, т.е. переходу части Fe^{2+} в 3-валентную форму.

Именно перерождение исходных силикатных расплавов в результате перехода части катионного железа в комплексный анион вследствие обогащения расплавной системы окислами щелочных металлов и водой на фоне общего возрастания P_{O_2} лежит в основе дифференциации расплава, перемещая железо из ранних в поздние фазы кристаллизации.

4. Приведенные материалы по природным объектам и термодинамический анализ минеральных ассоциаций свидетельствуют о более широком распространении в земной коре магматических месторождений железа, рудные тела которых являются продуктами кристаллизации рудных магм.

ЛИТЕРАТУРА

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, 1955, с. 122-275.

Васильев Ю.Р. Магнетиты и титаномагнетиты ультраосновных интрузий Маймеча-Котуйского района (север Сибирской платформы). — В кн.: Материалы по генетической и экспериментальной минералогии. Т. IX. Новосибирск, "Наука", 1976, с. 46-64.

Васильев Ю.Р., Золотухин В.В., Коненко В.Ф. О генезисе титаномагнетит-оливиновых нодулярных образований в ультрабазитах интрузии Бор-Урх (север Сибирской платформы). — В кн.: Материалы по генетической и экспериментальной минералогии. Т. IX. Новосибирск, "Наука", 1976, с. 255-276.

Велинский В.В. Кембрийский вулканизм Западного Саяна. Новосибирск, "Наука", 1968. 155 с.

Глазунов О.М. Геохимия и петрология габбро-пироксенитовой формации Восточного Саяна. Новосибирск, "Наука", 1975, 202 с.

Дымкин А.М. Петрология и генезис магнетитовых месторождений Тургай. Новосибирск, "Наука", 1966. 168 с.

Дымкин А.М., Павлов А.Л., Калугин И.А., Долгушин С.С. К вопросу о ликвации рудно-силикатного вещества и возможном механизме разделения компонентов в расплаве. — В кн.: Проблемы генезиса железорудных месторождений. Новосибирск, "Наука", 1977, с. 3-10.

Дымкин А.М., Поляков Г.В., Сияжков В.И., Мазуров М.П., Николаев С.М. Глубинный магматизм и железоруднение Алтае-Саянской складчатой области. — В кн.: Проблемы генезиса, закономерности размещения и перспективы железоруднения Алтае-Саянской складчатой области. Ч.1. Новосибирск, изд. ИГиГ СО АН СССР, 1974, с. 33-43.

Долгушин С.С. Рудные порфиры Анаэасского магнетитового месторождения Западного Саяна. — В кн.: Новые данные по магматизму Алтае-Саянской складчатой области. Новосибирск, 1974, с. 96-99. (Труды СНИИГГиМС, вып. 191).

Есин О.А. О применении статистической термодинамики к расплавленным силикатам. — "Геохимия", 1976, № 7, с. 1005-1020.

Есин О.А., Гельд П.В. Физическая химия пирометаллургических процессов Ч. II. М., "Металлургия", 1966, 703 с.

Заварицкий А.Н. Гора Магнитная и ее месторождения железных руд. — "Труды Геол. ком.", 1922, вып. 122. 280 с.

Заварицкий А.Н. Изверженные горные породы. М., Изд-во АН СССР, 1956. 480 с.

Иванов В.И. Мархакульское месторождение апатит-магнетитовых руд типа Кируны на Алтае. — В кн.: Геолого-геохимичес-

кие и морфологические особенности магматогенных месторождений Алтае-Саянской области. Новосибирск, 1969, с. 67-73. (Труды СНИИГГиМС, вып. 104).

Ильенок С.С. Петрология габбро-сиенитового комплекса Горной Шории. Томск, Изд-во ТГУ, 1964. 130 с.

Калугин А.С. Сравнительная характеристика железорудных месторождений Алтая и Швеции. — "Геол. и геофиз.", 1968, № 8, с. 56-66.

Калугин И.А. Метаморфизм и метасоматоз железных руд Холзуинского месторождения на Алтае. Новосибирск, "Наука", 1976, 102 с.

Карпов И.К., Кашик С.А., Пампура В.Д. Константы веществ для термодинамических расчетов в геохимии и петрологии. М., "Наука", 1968. 143 с.

Кларовский В.М., Белоус Н.Х. Ирджинская группа железорудных месторождений. — В кн.: Железорудные месторождения Алтае-Саянской горной области. Т. I, кн. 2. М., Изд-во АН СССР, 1959, с. 486-495.

Корель В.Г. Петрология магнетитовых месторождений Алтае-Саянской области. М., "Недра", 1972, с. 55-62.

Коржинский Д.С. Очерк метасоматических процессов. — В кн.: Основные проблемы в учении о магматогенных рудных месторождениях. М., Изд-во АН СССР, 1955, с. 332-552.

Коробов Л.Н., Хасикова Н.Д., Цылев Л.М. Гидродинамика взаимодействия струи водорода с железорудным расплавом и ее влияние на скорость восстановления окислов железа. — В кн.: Восстановление и рафинирование железа. М., "Наука", 1968, с. 32-50.

Кривенко А.П. Сиенит-габбровый плутон Большой Таскыл в Кузнецком Алатау. Новосибирск, "Наука", 1973. 105 с.

Куликов И.С. Термическая диссоциация соединений. М., "Металлургия", 1966. 250 с.

Лапин С.С., Никонов И.И. Титаномагнетитовые месторождения Горной Шории. — В кн.: Железорудные месторождения Алтае-Саянской Горной области. Т. I, кн. 2. М., Изд-во АН СССР, 1959, с. 409-413.

Левинсон-Лессинг Ф.Ю. Магматические месторождения железных руд. Избранные труды, т. III. М., Изд-во АН СССР, 1952, с. 385-395.

Мальшев И.И. Закономерности образования и размещения месторождений титановых руд. М., Госгеолтехиздат, 1957. 272 с.

Мельник Б.Д., Мельников Е.Б. Краткий инженерный справочник по технологии неорганических веществ. М., "Химия", 1968. 132 с.

Наумов Г.Б., Рыженко Б.И., Ходаковский И.Л. Справочник термодинамических величин. М., Атомиздат, 1971. 240 с.

Новохатский П.А. Газы в окисных расплавах. М., "Металлургия", 1975. 216 с.

Павлов А.Л. Эволюция физико-химических параметров гидротермальных систем при рудообразовании. Новосибирск, "Наука", 1976. 304 с.

Петрография. Ч.1. М., Изд-во МГУ, 1976. 384 с.

Поляков Г.В., Кривенко А.П., Федосеев Г.С. Дифференцированные габбровые интрузии каледонид Восточного Саяна. Новосибирск, "Наука", 1974. 130 с.

Поспелов Г.Д. Парадоксы, геолого-физическая сущность и механизмы метасоматоза. Новосибирск, "Наука", 1973. 356 с.

Смирнов В.И. Геология полезных ископаемых. М., "Недра", 1969. 688 с.

Смит Ф.Г. Физическая геохимия. М., "Недра", 1968. 476 с.

Старостин В.И., Кудрявцева Г.П. Магнетитовая лава древнечетвертичного вулкана Лако (Северное Чили). - "Геол. рудн. месторожд.", 1973, № 3, с.102-111.

Тюлюпо В.М. Рудные месторождения. Ч.1. Томск, Изд-во ТГУ, 1976. 178 с.

Ферсман А.Е. Избранные труды. Т. IV. М., Изд-во АН СССР, 1958. 588 с.

Формозова Л.И. Генезис и формационный характер докембрийских железных руд Северной Швеции. - В кн.: Рудоносные вулканогенно-осадочные формации геосинклиналией. М., Изд-во АН СССР, 1965, с.7-46

Хилеман Д.Г. Карбонилы металлов. - В кн.: Синтезы неорганических соединений. М., "Мир", 1966, с.88-133.

Чепижный К.И. О возможном механизме расслоения силикатных расплавов. - "Докл. АН СССР", 1969, т.189, № 2, с.389-392.

Шнейдерхен Г. Рудные месторождения. М., ИЛ, 1958. 502 с.

Яковлев Н.Н. Геологический очерк рудоносной области сенингов в Нижне-Тагильском округе на Урале. - "Изв. Геол. Ком.", 1905, № 25, с.413-448.

Badham J.P.N., Morton R.D. Magnetite-apatite intrusions and calc-alkaline magmatism, Camsell River, N.W.T. - "Canad. J. of Earth Sci.", 1977, v.13, N 2, p.348-354.

Foster H.R. Dependence of melt oxygen activity and water retention on composition of amder glass. - "J. Amer. Ceram. Soc.", 1972, v.55, N 7, p.368-372.

Karlsson K.H. Equilibrium studies of Fe in alkali phosphate glasses. - "J. Amer. Ceram. Soc.", 1975, v.58, N 11-12, p.524-525.

Phillpotts A.R. Origin of certain iron-titanium oxide and apatite rocks. - "Econ. Geol.", 1967, v.62, p.303-315.

Аркадий Логинович Павлов
Александр Михайлович Дымкин

ТЕРМОДИНАМИКА ПРОЦЕССОВ ФЕРРИТИЗАЦИИ
В СИЛИКАТНЫХ РАСПЛАВАХ
И ПРОБЛЕМЫ РУДООБРАЗОВАНИЯ

Ответственный редактор
Валерий Алексеевич Кузнецов

Редактор Я.М. Мочалов, Н.Г. Рязанова,
Художественный редактор М.Ф. Глазырина,
Художник В.В. Подкопаев,
Технический редактор Т.К. Овчинникова,
Корректор Р.К. Червова

ИБ № 9947

Сдано в набор 9.01.79. Подписано к печати 28.02.79.
МН 02221. Формат 60x90/16. Бумага офсетная.
Печать плоская. Усл. печ. л. 5,5. Уч.-изд. л. 5,5. Тираж 800 экз.
Заказ № 7591. Цена 80 коп.

Издательство "Наука", Сибирское отделение. 630099, Новоси-
бирск, 99, Советская, 18.

Типография г. Бердска.