

## ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЛЕТУЧИХ ПРОДУКТОВ ПИРОЛИЗА ЩЕЛОЧНЫХ ПОРОД ДЛЯ РЕКОНСТРУКЦИИ ФЛЮИДНОГО РЕЖИМА МИНЕРАЛООБРАЗОВАНИЯ

*Кульчицкая А.А., Возняк Д.К., Остапенко С.С.*

*Институт геохимии, минералогии и рудообразования НАН Украины, [kulchec@igmr.relc.com](mailto:kulchec@igmr.relc.com)*

Восстановление флюидного режима минералообразования – одна из самых трудных задач реконструкции геологических процессов. Экспериментально сложно воссоздать то многообразие химического состава и значений РТ-параметров среды минералообразования, которые существовали в глубинах земной коры. Источником достоверной и емкой информации о разнообразных процессах, которые происходили на протяжении геологической истории становления отдельных минералов, пород, месторождений полезных ископаемых были и остаются флюидные включения в минералах. К сожалению, их захват происходит незакономерно, и удержать флюидные включения без изменений может далеко не каждый минерал. Еще уже круг минералов, пригодных для термобарических исследований. К тому же реконструкция условий образования многих геологических объектов по результатам исследования флюидных включений сопряжена с преодолением ряда трудностей как объективного, так и субъективного плана, требует много времени и высокой квалификации исследователей. Как правило, удается изучить включения только в некоторых минералах. Для поисковых целей интерес представляет общая динамика изменения флюидных потоков, поскольку именно с ними, как транспортерами рудных элементов, зачастую связаны скопления последних. Существует острая необходимость в таких характеристиках, которые позволили бы сравнивать флюидный режим формирования всего минерального комплекса, сравнивать комплексы между собой и на этом основании выделить критерии, ответственные за рудообразование.

Уже два десятилетия мы стараемся привлечь внимание к продуктам пиролиза минералов, как источника информации о флюидном режиме минералообразования. Ввод в действие оригинальной криоприставки [4] к серийному хроматографу позволил получать из одной навески данные о составе всех наиболее распространенных летучих соединений в минералах и при этом свести к минимуму температурное взаимодействие между продуктами пиролиза. Создан солидный банк данных, полученных на одной установке. К сожалению, устоялось мнение, что продукты пиролиза отображают главным образом минеральный состав пород: молекулярный водород указывает на наличие биотита, а  $\text{CO}_2$  свидетельствует о карбонатах. Действительно, при пиролизе биотита вследствие окисления железа выделяется большое количество  $\text{H}_2$ , а при разложении карбонатов –  $\text{CO}_2$ . Однако биотит биотиту рознь. Один биотит после нагревания до  $1000^\circ\text{C}$  только теряет блеск, другой – плавится и превращается в пемзу. Один кальцит разлагается выше  $900$ , другой плавится при  $800^\circ\text{C}$  в инертной среде. Выделение молекулярного водорода при нагревании минералов не обязательно связано с присутствием железа. Все минералы с ОН-группой выделяют при пиролизе  $\text{H}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ , с карбонатной –  $\text{CO}$  и  $\text{CO}_2$ . Отношение между летучими соединениями водорода или углерода определяется как катионным составом минерала, так и условиями, в которых он образовался. Состав и количество химических групп, которые концентрируются в минерале как примеси, в дефектах структуры и на поверхности зерен, связаны с РТХ-параметрами среды минералообразования. В конечном итоге катионный и анионный состав минерала тоже связан с этими параметрами. Но эта связь закодирована.

Проблема состоит в том, что газовые компоненты, получаемые вследствие пиролиза, связаны с флюидным режимом минералообразования не прямо, а косвенно, через продукты диссоциации и конденсации химических групп. Кроме того, в состав пиролизной смеси входят адсорбированные газы и продукты декрепитации флюидных включений. Содержимое последних представляет собой такие же продукты диссоциации и конденсации химических групп, образующиеся в естественных условиях. Все источники летучих компонентов взаимосвязаны в минерале и при соответствующих условиях могут переходить из одного

положения в другое [3]. По мере повышения температуры пиролиза в процесс десорбции вовлекаются все сильнее связанные компоненты. Предлагаемая нами методика ступенчатого нагрева и поэтапного отбора пиролизного газа через 200° позволяет примерно разграничить источники летучих компонентов в продуктах пиролиза: сорбированные молекулярные газы→флюидные компоненты включений→химические группы с летучими элементами на поверхности минерала→химические группы в структуре минерала. По температуре пиролиза можно также судить с какими катионами связаны группы с летучими элементами.

Используя имеющийся банк данных, мы поставили перед собой цель раскодировать результаты пиролиза с выходом на их корреляцию с РТ-параметрами формирования минералов и пород. Лучше изучать продукты пиролиза не отдельных минералов, а минеральных комплексов, породы в целом, так как в процессе кристаллизации происходит дифференцированный захват минералами примесей с летучими элементами, а наиболее богатый примесями остаточный расплав сегрегирует в интерстиции.

В силу сложившихся обстоятельств, коллекция щелочных пород оказалась самой представительной в нашем банке. В ней представлены характерные разновидности пород из щелочных массивов протерозойского и палеозойского возраста Балтийского и Украинского щитов, а также субщелочных массивов, дайковых и пегматитовых комплексов последнего. О некоторых выводах сообщалось ранее [2,5,6].

Для характеристики пород использованы: общее содержание соединений водорода ( $H = H_2O + H_2 + CH_4$ ) и углерода ( $C = CO_2 + CO + CH_4$ ) в продуктах пиролиза в пересчете на атомные количества, отношения  $CO_2/CO$  и  $H_2O/H_2$  и  $C/H$ , а также удельные отношения  $CO_2/(CO)^2$  и  $CO/(CO_2)^2$ ,  $C/H^2$  и другие.

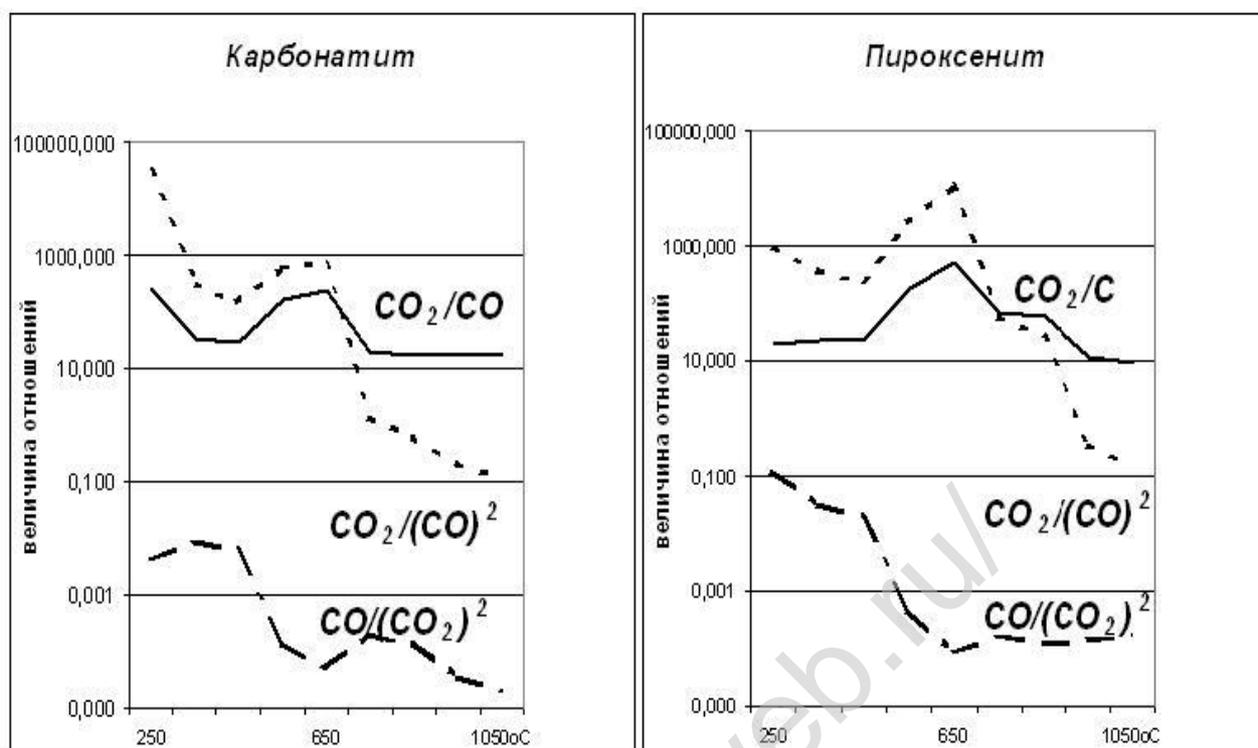
Все щелочные породы характеризуются довольно высокими содержаниями соединений водорода в продуктах пиролиза, возрастающими от щелочных гранитов к агапитовым разновидностям, и высоким отношением  $H_2O/H_2$ , обусловленным очень низким содержанием молекулярного водорода в газовой смеси на фоне сравнительно большого количества воды. По этому критерию щелочные породы четко отделяются от субщелочных и кислых. Для первых величина  $H_2O/H_2$  колеблется от 10 до 30, для вторых – от 2 до 5. Это связано с основным характером диссоциации ОН-групп, определяемым составом породы. Особенности диссоциации настолько доминируют над другими зависимостями, что позволил предложить его для классификации состава пород [1].

По содержанию соединений углерода в продуктах пиролиза (главным образом  $CO_2$ ) все щелочные породы делятся на две группы: бедные и богатые соединениями углерода. Для сравнения взят интервал между 250 и 850°С, до разложения кальцита. Все исследованные щелочные породы (и не только щелочные) с Балтийского щита относятся к первой группе. Породы всех украинских массивов на один-два порядка богаче  $CO_2$ .

Отношение  $CO_2/CO$  выделено как наиболее информативное. Для него отмечен большой диапазон значений. Это при том, что оба соединения углерода образуются вследствие диссоциации карбонатных или окисления углеводородных групп, так что величина  $CO_2/CO$  не зависит от количества этих групп в породе, только от их ближайшего катионного окружения. По этому показателю щелочные породы с Балтики ( $CO_2/CO = 2-7$ ) тоже значительно поступают идентичным образцам с Украины ( $CO_2/CO = 10-30$ ), хотя и не так контрастно.

Для большинства образцов щелочных пород, независимо от количества содержания в них соединений углерода, зафиксирован максимум отношения  $CO_2/CO$  в области 450-650°, задолго до разложения распространенных карбонатов. Особенно интенсивно проявлен этот максимум в продуктах пиролиза щелочных пород Украинского щита независимо от состава породы (рис.1). Чтобы выяснить, чем обусловлен «всплеск» значения  $CO_2/CO$  в этих породах – изменением режима кислорода или накоплением  $CO_2$ , мы использовали для сравнения удельные отношения  $CO_2/(CO)^2$  и  $CO/(CO_2)^2$  и пришли к выводу, что в данном случае возрастание давления  $CO_2$  в минерале превалирует над приростом  $CO_2$  за счет окисления. Для других массивов были получены обратные зависимости. Одной из причин высокого

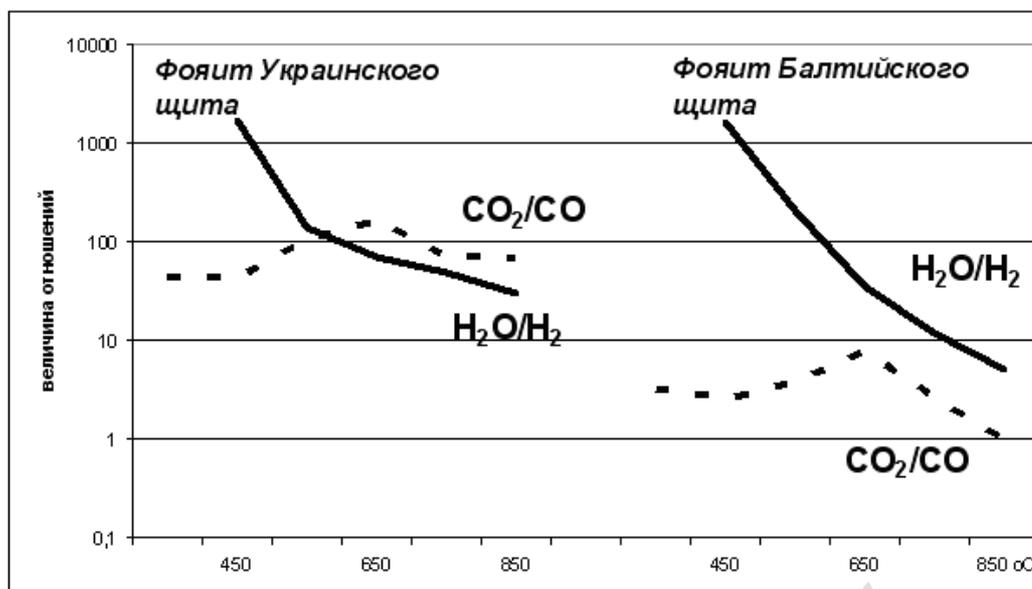
давления  $\text{CO}_2$  в минерале могло быть возросшее внешнее давление этого флюида. К такому результату могло привести и быстрое снижение температуры.



**Рис. 1** Динамика выделения оксидов углерода при пиролизе пироксенита и карбонатита из Черниговского массива.

Диоксид углерода и вода доминируют в продуктах пиролиза всех пород. Поскольку их реакция на изменение  $P$ - $T$ -параметров сильно отличается, соотношение этих компонентов могло бы быть хорошим индикатором флюидного давления в геологических процессах. Известно также, что с глубиной формирования пород роль  $\text{CO}_2$  возрастает. Как отмечено выше, породные комплексы заметно отличаются по количеству  $\text{CO}_2$  и соединений углерода в целом, но закономерности, связанные с давлением, затушевывают колебания  $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$  или  $\text{C}/\text{H}$ , обусловленные неравномерным распределением карбонатных и гидроксилсодержащих минералов. В среднем отношение  $\text{C}/\text{H}$  изменяется от 0,01 до 0,05 для щелочных массивов Балтийского и от 0,5 до 4 для Украинского щита, если сравнивать весь объем продуктов пиролиза от 250 до 850°C. Если же сравнивать продукты пиролиза в более узком интервале – от 450 до 650, где проявляется максимум  $\text{CO}_2/\text{CO}$ , разброс значений  $\text{C}/\text{H}$  намного меньше: от 0,03 до 0,50, причем диапазоны данных для образцов с одного и второго щита частично перекрываются. На данном этапе для сравнения только можно использовать относительные количества  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CO}_2$  на фоне  $\text{H}_2$  и  $\text{CO}$  соответственно. Одни и те же разновидности щелочных пород настолько отличаются по этим показателям (рис.2), что их можно считать типоморфными признаками породных массивов.

Наша задача по дешифровке данных пиролитической хроматографии облегчается тем, что во многих случаях мы проводим параллельное исследование продуктов пиролиза и состава индивидуальных флюидных включений. Сдерживают работу некоторые аппаратные и методические несовершенства, которые мы по мере их выявления устраняем. Но главная трудность заключается в неравномерном распределении летучих элементов в минерале или в породе, в неадекватности данных, полученных для навески 0,5 г, породе в целом, что можно преодолеть, увеличивая количество точек опробования и усредняя полученные результаты.



**Рис. 2.** Изменение некоторых пиролитических характеристик фояита в зависимости от условий образования

#### Литература

1. Кульчицкая А.А. Летучие продукты пиролиза минералов как индикаторы условий минералообразования // Теория, история, философия и практика минералогии. Материалы IV Международного минералогического семинара. Сыктывкар, Республика Коми 17-20 мая 2006. Сыктывкар, Геопринт 2006. с.242-243.

2. Кульчицкая А.А., Возняк Д.К. Летучие компоненты нефелина – индикаторы условий его образования // Минералогические музеи. Санкт-Петербург: кафедра минералогии СПбГУ. 2005. С. 129-131.

3. Кульчицька Г.О., Возняк Д.К. Леткі компоненти мінералів як індикатори умов мінералоутворення // Мінералогічний журнал. – 2005. 27, №2. – С.86-92

4. Кульчицкая А.А., Возняк Д.К., Галабурда Ю.А. Павлишин В.И. Некоторые результаты высокотемпературной пиролитической газовой хроматографии минералов пегматитов // Минерал. журн. 1992. – 14, №6. – С. 88-99.

5. Кульчицкая А.А., Возняк Д.К., Нивин В.А., Дубина А.В. Некоторые особенности режима летучих компонентов в щелочных породах Украины и Кольского полуострова // Ежегодный семинар «Геохимия магматических пород». Труды научной школы «Щелочной магматизм Земли». 26-27 апреля, Москва 2005. с. 91-94

6. Кривдик С.Г., Нивин В.А., Кульчицкая А.А., Возняк Д.К. Калениченко А.М., Загнитко В.Н., Дубина А.В. Углеводороды и другие летучие компоненты в щелочных породах Украинского щита и Кольского полуострова // Геохимия. 2007, №3. 307-332.