

Литература

1. *Архангельская В.В., Сумин Л.В.* О длительности метасоматического процесса редкометалльного рудообразования в докембрии (по данным абсолютного возраста минералов метасоматитов) // Доклады АН СССР. - 1982. - **263**. - № 6. - С. 1451–1454.
2. *Шурига Т.Н.* Биотит-флюорит-фенакит-берилловый тип // Генетические типы гидротермальных месторождений бериллия. М.: Недра, 1975. - С. 112–118.
3. *Шпанов Е.П., Куприянова И.И., Заболотная Н.П., Шацкая В.Т.* Мусковит-флюорит-берилловый тип // Генетические типы гидротермальных месторождений бериллия. М.: Недра, 1975. - С. 103–112.
4. *Григорьев Н.А.* Необычный минеральный баланс бериллия в флюорит-гидромусковитовой коре выветривания. Боевское месторождение. Урал // Геохимия. - 1997. - № 10. - С. 1066–1069.
5. *Красильщикова О.А., Таращан А.Н., Платонов А.Н.* Окраска и люминесценция природного флюорита. Киев: Наук. думка, 1986. - 224 с.
6. *Лука Р.К., Ливанова Л.Д., Столов А.Л.* Кислородные центры в системах $\text{CaF}_2 : \text{Dy}^{3+}$ и $\text{Sr CaF}_2 : \text{Dy}^{3+}$. // Физика твердого тела, 1969. - **11**.- Вып. 8. - С. 2241-2247.
7. *Лука Р.К., Сайткулов И.Г. и Столов А.Л.* Оптические спектры монокристалла CaF_2 , активированного Dy^{3+} . // Физика твердого тела, 1969. - **11**.- Вып. 2. - С. 261-264.
8. *Таращан А.Н.* Люминесценция минералов. - Киев: Наук. думка. - 1978. - 292 с.
9. *Смолянский П.Л.* Ромбические центры $\text{Er}^{3+}\text{Na}^+$ в кристаллах флюорита.// Зап. Всесоюз. минерал. об-ва. - 1975. - № 1. - С. 74-79.
10. *Смолянский П.Л.* Принципы типизации и интерпретации спектров рентгенолюминесценции природного флюорита. // Записки ВМО. - 2002. - № 3. - С. 97-105.
11. *Бредихина С.А., Щербакова М.Я., Антоненко А.Х.* Типоморфные особенности флюоритов по данным ЭПР-спектроскопии (на примере месторождений различных генетических типов). - Новосибирск, 1990. - С.32. (Препринт. ИГиГ СО АН СССР; № 17)/
12. *Солнцев В.П., Щербакова М.Я.* ЭПР Ti^{3+} в α -кварце и цирконе.// ЖСХ. -1972. - **13**. - №5. - С. 924-927.

К ПРОБЛЕМЕ МЕХАНИЗМА ВЫДЕЛЕНИЯ МИНЕРАЛОВ

Макаров В.П.

Российский государственный геологоразведочный университет, г. Москва, litolog@msgpa.ru

Под механизмом выделения минералов понимается химическая реакция, ведущая к выделению минерала. Решение этой проблемы способствует выяснению условий образования минералов, следовательно, и вмещающей минерал горной породы. Исходной базой решения этой задачи являются законы физической химии. Важную информацию о механизме выделения минералов представляют разнообразные эксперименты, проводимые отечественными и зарубежными исследователями. И сейчас намечаются и развиваются новые области использования химических уравнений:

1. Диаграммы рН- Eh, в основе которых лежат окислительно-восстановительные реакции, как правило искусственных, и поведение их в различных Р- Т условиях.
2. Разработан метод физико-химического парагенетического анализа магматических и метаморфических пород [1], имеющий ныне исторический интерес.
3. Разработаны более совершенные способы определения Р- Т условий образования минералов: анализ газовой-жидких (ГЖВ) и расплавных (РВ) включений.
4. Созданы геобаротермометры (изотопные и геохимические).
5. Эксперименты по анализу свойств распределений элементов между минералами.
6. Определение форм нахождения элементов в растворах и флюидах. В лабораторных условиях задача решена для широкого круга элементов: Sn, Pb, W, Zn и др.
7. Физико-химическое «моделирование», которое, в целом, дискредитировало задачу.
8. Оценка возможности выделения минералов в природных условиях на основе значений

Таблица 1. Примеры механизмов выделения гранатов.

№№ п.п.	РЕАКЦИИ,	Авторы
1	$An + 4Opx + Spin \rightarrow Grn$	McLelland J.M., 1980
2	$2An + 4Opx + FeO \rightarrow Grn$	McLelland J.M., 1980
3	$Cor + Hyp + Sap \rightarrow Grn$	Hensen B.J., 1971
4	$Px + Spin \rightarrow Grn + Ol$	Leeman W.P., 1970
5	$Cor + 4Hyp \rightarrow 2Grn + 3Qw$	Hensen B.J., 1971
6	$Sil + Hyp \rightarrow Grn + Qw$	Hensen B.J., 1971
7	$Ol + Spin + Qw \rightarrow Grn + Hyp$	Hensen B.J., 1972
8	$Ol + Spin + Qw \rightarrow Grn + Cor$	Hensen B.J., 1972
9	$Spin + Qw \rightarrow Grn + Cor$	Hensen B.J., 1972
10	$Spin + Qw \rightarrow Grn + Sap + Sill$	Ellis D.J., 1980
11	$8Stav + 12Qw = 4Grn + Chl + 30Kya$	Федькин В.В., 1975
12	$Sap + Qw \rightarrow Grn + Cor + Sil$	Hensen B.J., 1972
13	$Hyp + Kf + W \rightarrow Grn + Bio + Qw$	Ellis D.J., 1980
14	$Stav + Mu \rightarrow Grn + Bio + Sil$	Thompson A.B., 1976
15	$3Cor \rightarrow 2Grn + 4Sil + 4Qw$	Hensen B.J., 1971
16	$Bio + Cor \rightarrow Grn + Sil + Qw$	Thompson A.B., 1976
17	$2Bio + 7Cor \rightarrow 10Grn + 6Mu + 3Qw$	Thompson A.B., 1976
18	$4Bio + 3Cor \rightarrow 6Grn + 4Kf + 4W$	Currie K.L., 1971
19	$Cor + Ol \rightarrow Grn + Hyp + Qw$	Hensen B.J., 1972
20	$6Stav + 11Qw = 4Grn + 23Kya + 3W$	Федькин В.В., 1975
21	$4Bio + 21Qw + 5Cor \rightarrow 14Grn + 12Kf + 12W$	Thompson A.B., 1976
22	$3Bio + 4Mus + 27Qw \rightarrow 8Grn + 14Kf + 14W$	Thompson A.B., 1976

Примечание. Alm- альмандин, An – анортит, Bio- биотит, Cc – кальцит, Chl- хлорит, Cor- кордиерит, Cor- корунд, Crx – клинопироксен, Gel- геленит, Grn- гранат, Gros- гроссуляр, Нем- гематит, Нер- герцинит, Нур- гиперстен, Kf – калиевый полевой шпат, Kya- кианит, Мт- магнетит, Mus – мусковит, Stav- ставролит, Ol – оливин, Орх – ортопироксен, Рх- пироксен, Qw – кварц, Sap- сапфирин, Sil- силиманит, Spin- шпинель, W- вода, Wol- волластонит.

ΔH или ΔG . Например, В.И. Лебедев [2], рассчитав параметры реакции $Fe_2SiO_4 + 2MgTiO_3 \rightarrow Mg_2SiO_4 + 2FeTiO_3$, делает вывод, что парагенез фаялит + гейкелит (левая часть уравнения) менее устойчив, чем парагенез форстерит + ильменита (правая часть). Подобные оценки широко распространены в работах А.А. Маракушева, Л.Л. Перчука, Д.И. Рябчикова и др.

Несмотря на разнообразие используемых методов, все они не дают ответ на главный вопрос: в каких формах и условиях выделяется вещество в конкретной природной обстановке (минералах, ГЖВ, расплавах и растворах)?

Это привело к появлению громадного количества химических реакций, описывающих, по мнению авторов, особенности природного минералообразования. В качестве примера в табл. 1 и 2 даны фрагменты из сводки механизмов образования минералов на примере граната (выделен). Из таблиц видно, что один и тот же набор минералов может быть получен при различных исходных комплексах минералов, и наоборот, одинаковые исходные комплексы минералов могут давать различные конечные члены реакций. В табл.2 части реакций с одинаковыми комплексами минералов выделены жирным шрифтом. Некоторые реакции при одном и том же наборе минералов в обеих частях уравнений отличаются только коэффициентами при этих минералах (таб.1, ан.5-6; табл.2). Следовательно, возникает проблема выбора: какое же из этих уравнений является реальным?

Анализ работ по использованию механизмов образования минералов позволяет сделать следующие выводы.

1. Знание механизма образования минералов имеет большое значение для понимания природы многих геологических процессов.

2. Переоценка роли экспериментальных исследований, используемых для выяснения

Таблица 2. Примеры механизмов образования порообразующих минералов

№№ п.п.	Уравнения	Авторы
1	$4\text{Bio} + 21\text{Qw} + 5\text{Cor} = 14\text{Grn} + 12\text{Kf} + 12\text{H}_2\text{O}$ $\text{Bio} + 5\text{Sil} + 52\text{Qw} = 8\text{Grn} + 9\text{Kf} + 2\text{H}_2\text{O}$	Thompson A.B.1976
2	$\text{Bio} + \text{Sil} + 2\text{Qw} = \text{Grn} + \text{Kf} + \text{H}_2\text{O}$ $4\text{Bio} + 3\text{Cor} + 3\text{Qw} = 6\text{Grn} + 4\text{Kf} + 4\text{H}_2\text{O}$	Hensen B.J., 1971
3	$2\text{Grn} + 4\text{Mus} + 9\text{Qw} = 3\text{Cor} + 4\text{Kf} + 4\text{H}_2\text{O}$ $\text{Bio} + 7\text{Mus} + 21\text{Qw} = 4\text{Cor} + 10\text{Kf} + 10\text{H}_2\text{O}$ $\text{Bio} + 12\text{Qw} + 7\text{Sil} = 4\text{Cor} + 3\text{Kf} + 3\text{H}_2\text{O}$	Thompson A.B.1976
4	$4\text{Cor} + 3\text{Mus} = \text{Bio} + 10\text{Sil} + 11\text{Qw}$ $8\text{Grn} + 9\text{Mus} = 3\text{Bio} + 14\text{Sil} + 13\text{Qw}$	Thompson A.B.1976
5	$\text{Chl} + \text{Mus} \rightarrow \text{Cor} + \text{Bio} + \text{Sil}$ $\text{Stav} + \text{Mus} \rightarrow \text{Grn} + \text{Bio} + \text{Sil}$	Thompson A.B.1976
6	$2\text{Bio} + 6\text{Sil} + 9\text{Qw} = 3\text{Cor} + 2\text{Kf} + \text{H}_2\text{O}$ $\text{Bio} + \text{Sil} + 2\text{Qw} = \text{Grn} + \text{Kf} + \text{H}_2\text{O}$	Hensen B.J., 1971
7	$4\text{Bio} + 8\text{Sil} + 19\text{Qw} = 5\text{Cor} + 4\text{Kf} + 4\text{H}_2\text{O}$ $4\text{Bio} + 6\text{Sil} + 9\text{Qw} = 5\text{Cor} + 5\text{K}_2\text{O} + 4\text{H}_2\text{O}$	Zeck H.P., 1970

условий образования минералов. На самом деле ни один эксперимент не говорит о реальном протекании процесса в природных условиях, но все эксперименты говорят о возможности протекания этого процесса.

3. Все имеющиеся уравнения выделения минералов представляют собой либо результат экспериментальных исследований, либо «сочинением на вольную тему», отражая «буйство фантазии». Во всех случаях наблюдается произвол в составлении реакций образования

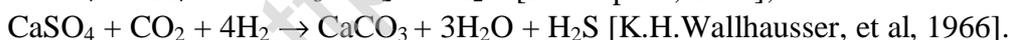
минералов. Особенно же одиозны реакции с участием флюидных компонентов.

4. Не доказана не только объективность этих реакций, т.е. существование их на самом деле даже в экспериментах, но и применимость их к анализу природных распределений минералов. Например, существование реакции осаждения кальцита (1)



неоднократно воспроизводимой в лабораторных условиях, в природных условиях не доказано.

В результате возникают экзотические механизмы выделения кальцита, например,



5. Совсем не учитываются реальные количественные параметры распространенности минералов при определении механизма их выделения.

6. Механизмы экспериментальных реакций изучены слабо.

7. Искажена роль геотермометров в решении геологических задач. В их применении наблюдаются методические и методологические ошибки [5 – 7].

8. Ни одна из реакций не объясняет особенностей изотопных составов слагающих минералы элементов, в частности, O, H или S. Так, по изотопным данным силикаты кислых магматитов и метаморфитов выделяются **только** (!) в изотопном равновесии с водой [5 - 7]. В постулируемых примерах это никак не отражается.

9. Применительно к природным процессам многие реакции просто не корректны. Так, **геологически** реакция (1) записана не полностью, она не учитывает наличие растворителей (H_2O)_p и (CO_2)_p (носителей компонентов). На самом деле она имеет вид [6, 7.]



Только в этом случае возможно понимание механизма возникновения термодинамического изотопного равновесия (ТИР) между кальцитом и флюидом, а также особенности работы с ГЖВ.

Пример другой не корректно написанной реакции. В.И. Лучицкий, описывая замещение роговой обманки (далее Amp), приводит реакцию $5\text{Amp} + 7\text{W} \rightarrow 2\text{Ep} + \text{Chl} + \text{Act}$

+ $Q_w + 2H_4Mg_2Al_2SiO_9$, и пишет, что «Обыкновенно одновременно развивается эпидот Ep (более высокотемпературный) и хлорит Chl (более низкотемпературный)...» [3., стр.366]. Но если минералы в окрестности одной точки выделяются при разных T, значит они не одновременны. Данная реакция **геологически** не верна и должна быть разбита минимум на две самостоятельные реакции. Пример другой **геологически** не верной реакции: $2Kf + Cor + 2W \rightarrow Bio + Mus + Q_w$ [3, стр. 364]. Но $T_{обр} Bio \approx 700^\circ C$, $Mus - \approx 450^\circ C$, $Q_w - \approx 700^\circ C$ [4, 6, 7]. Следовательно, в одной реакции они не могут существовать. Подобные ошибки отмечены в реакциях 17, 18, 21, 22 табл. 1 ($T_{обр} (Kf) - \approx 500^\circ C$) и т.д. В то же время по изотопным данным в метаморфитах всех фаций $T_{обр} (Grn)$ находится в пределах 300- 450 $^\circ C$ [6, 7], а высокие $T_{обр}$ появляются в результате произвольных допущений.

10. Определения $T_{обр}$ минералов по многочисленным РВ ([4], И.Т. Бакуленко, Ю.А. Долгов и др.) и независимо с помощью изотопных геотермометров [5-7] показали, что в табл. 1 и 2 все реакции выделения минералов не соответствуют реальным условиям их образования.

Поскольку определение механизма выделения минералов играет важную роль в понимании природы геологических процессов, то возникает необходимость разработки методики решения этой задачи. Вкратце она заключается в следующем.

Методика решения задачи. Решение задачи изначально разработано для работы с изотопами элементов породообразующих минералов. В последующем она была распространена на геохимические системы [8]. Это решение опирается на аксиомы:

1). В реакциях природного минералообразования **всегда (!)** сохраняется состояние ТИР между минералом М и некоторым соединением С. Нарушение ТИР носит кажущийся характер и вызывается: а) влиянием наложенных процессов, в частности, диффузией; б) ошибками в методике проведения работ (самый распространенный случай); в) в частности, ошибкой выбора компонента С (частый случай при определении $T_{обр}$ минералов).

2). Изотопная система М- С образуется в результате распада исходного материнского вещества. Иллюстрацией является анализ уравнения (1), являющегося не совсем точным: в нем не учтена вода (H_2O)_p. Вводим ее в (1), получаем конечный вариант (2). Сопоставление (1) и (2) говорит об образовании (CO_2) и (H_2O) за счет разложения комплекса HCO_3^{-1} как полугидратированной CO_2 : $2[HCO_3^{-1}] \Rightarrow 2[CO_2 - OH^{-1}] \Rightarrow [CO_3^{-2} - CO_2 - H_2O]$, поскольку только в этом случае возможно возникновение ТИР между М и С. Таким образом, ТИР устанавливается в процессе проведения соответствующей химической реакции, а изотопные соотношения характеризуют внутримолекулярные геохимическое и изотопное равновесия. Косвенно это подтверждается экспериментами по формированию изотопного равновесия в опытах с графитом (Банникова и др., 1987), шеелитом (Устинов и др., 1990) и т.д. Этим самым решается проблема механизма формирования изотопного и геохимического термодинамических равновесий между соединениями и использования температурных уравнений, основанных на реакциях обмена.

В целом решение задачи разбивается на два этапа:

- 1) определение состава соединений, равновесных исследуемому минералу;
- 2) на этой основе определение состава материнского соединения.

Решение задачи первого этапа исходит из анализа изотермы распределения изотопов элементов в одном или двух минералах. Для них независимыми методами определяют принимаемые за эталон температуры ($T_{эт}$) образования. Далее строятся диаграммы распределений изотопов в одном или нескольких минералах, имеющие угловой коэффициент $S_{набл.}$. Так как в выборку отбирают минералы, образованные при одной и той же $T_{эт}$, то эти диаграммы являются изотермами с известным значением $T_{эт}$.

Если минерал с изотопами элементов X и Y находится в ТИР с соединениями C_1 и C_2 и для них верны соотношения $1000 \ln \alpha_1 = \delta X_M - \delta X_{C1} = f_1(T)$ и $1000 \ln \alpha_2 = \delta Y_M - \delta Y_{C2} = f_2(T)$, то точки изотопных составов будут располагаться вдоль изотермы [5, 7]

$$\delta Y_M = [\varphi(T)\delta X_M] + \delta Y_{C2} - \varphi(T) \delta X_{C1}. (3)$$

В общем случае если исследуемый минерал M_1 образован при T_1 , а минерал M_2 - при T_2 , то пробы распределяются по прямой с угловым коэффициентом (4),

$$S = \varphi(T) = f_2(T)/f_1(T) = f_y(T)/f_x(T), \quad (4)$$

где X и Y - системы координат, по которым откладываются значения изотопных составов. По определению [5, 7] $S = 1000 \ln \alpha_2 / 1000 \ln \alpha_1 = (\delta Y_M - \delta Y_{C2}) / (\delta X_M - \delta X_{C1})$. Зная составы C₂ и C₁, можно определять T образования минералов. Полагая T_{из} = T_{эт} и подбирая состав и параметры δY_{C2} и δX_{C1} так, чтобы выполнялось равенство $S = S_{набл}$, найдем составы C₁ и C₂, которые и будут решением задачи о нахождении соединений, равновесных исследуемым минералам. Задача облегчается, если один из минералов будет эталонным (чаще всего это кварц).

На втором этапе, опираясь на эксперименты или химию изученных минералов, находим состав материнского соединения, при разложении которого образованы изученные пары соединений M_j и C_j. Это решение и определяет механизм образования минерала.

Литература

1. Коржинский Д.С. Физико-химические основы анализа парагенезисов минералов. М.: изд-во АН СССР, 1957. 184 с.
2. Лебедев В.И. Основы энергетического анализа геохимических процессов. Л.: изд-во ЛГУ, 1957. 342 с.
3. Лучицкий В.И. Петрография. Т. 2. М.-Л.: Госгеолгиздат, 1949. 438 с.
4. Магматогенная кристаллизация по данным изучения включений расплавов. Тр. Ин-та геологии и геофизики, вып. 264. Новосибирск: Наука, 1975. 232 с.
5. Макаров В.П. Способ определения температуры образования природных соединений. Авт.св.1312504. // Бюлл. изобр. откр.1987. N19. С.192.
6. Макаров В.П. Температура образования порообразующих минералов. /Всероссийская конференция «Геохимия магматических пород. Щелочной магматизм Земли». Тез. докл. М.: ГЕОХИ, 2002. С.66. URL: <http://alkaline2002.narod.ru>.
7. Макаров В.П. Изотопные геотермометры./XIII научный семинар «Система «Планета Земля»». М.: МГУ, РОО «Гармония строения Земли и планет», 2005, стр. 228- 253.
8. Макаров В.П. О механизме образования минералов в кимберлитах. 2. Природа гранатов и шпинелидов. /Всерос. конферен. «Геохимия магматических пород. Щелочной магматизм Земли». Тез. докл. М.: ГЕОХИ, 2002. С.68. URL: <http://alkaline2002.narod.ru>.

"УРАВНЕНИЯ КОМПЕНСАЦИИ"- НОВЫЙ МЕТОД ИЗУЧЕНИЯ ПЕТРОХИМИЧЕСКИХ ОСОБЕННОСТЕЙ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ОБРАЗОВАНИЙ

Макаров В.П.

Российский государственный геологоразведочный университет, г. Москва, litolog@msgpa.ru

В работе [4] описано применение метода «уравнение компенсации» для определения источников вещества в биотитах широкого круга геологических образований. Было установлено, что общим источником вещества биотитов всех кислых силикатных пород (гранитов, гнейсов, сланцев) являются осадочные породы. Ниже описано решение такой же проблемы для гранатов и пироксенов. Основные методические и теоретические вопросы анализа явления «компенсации» изложены в работах [1- 3]. Вся информация получена на основе материалов из литературных источников. Методика исследования и обработки анализов изложена в [1-3]. Изученные минералы на виды не разбивались. По результатам силикатных анализов минералов пробы объединялись в индивиду-альные выборки по регионам и породам. Затем строились уравнения $Эл_2 = A Эл_1 + B$ для каждой выборки, где Эл- кристаллохимический коэффициент соответствующего элемента, чаще всего для Эл1 принималась концентрация железа Fe⁺²; A и B – постоянные. В случае выявления связей по нескольким элементам, учитывались связи, установленные по одним и тем же пробам. На конечном этапе по параметрам этих уравнений строились диаграммы в координатах (A, B).