

О ВЛИЯНИИ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ УСЛОВИЙ НА СОСТАВ
РУДООБРАЗУЮЩИХ ФЛЮИДОВ И РУДНЫХ ПАР-ГЕНЕЗИСОВ

В существующих представлениях о генезисе эндогенных месторождений железа важная роль отводится окислительно-восстановительным условиям (летучести кислорода - fO_2), предопределяющим как качественный и количественный состав рудообразующих флюидов, так и рудогенерирующую способность рудно-магматических систем в целом /1/.

Для определения летучести кислорода в магматических расплавах (сублик-видусная область) в последнее время предложен ряд экспериментально изученных зависимостей между fO_2 и составом силикатных жидкостей /3/. Для выяснения состава равновесных с минералами эндогенных флюидов широко используется анионный состав апатитов для оценок летучестей галоидных соединений во флюидно-магматических системах.

Рассмотрим эти вопросы на примере Волковского месторождения Cu-Fe-V типа. По петрохимическим данным (более 350 анализов) породы месторождения на различных диаграммах ($Al_2O_3-SiO_2$, Al_2O_3-MgO , $FeO-MgO$ и P_2O_5-MgO) образуют две отчетливо выраженные серии: первая представлено слабо дифференцированной серией меланократовых габброидов ($SiO_2 = 40-47\%$) и характеризуется высоким темпом накопления Al_2O_3 (до 25% и более), образуя габбро-анортозитовый тренд; вторая - более дифференцированной серией (SiO_2 до 60% и более) с умеренным темпом накопления Al_2O_3 (до 20%), образуя габбро-диоритовый тренд. На диаграмме $FeO-MgO$ габброиды месторождения также разбиваются на две дискретные серии: одна из них (породная) характеризуется прямой зависимостью между FeO и MgO ; другая же (рудная) - обратной. Все изученные образцы пород и апатитов из них относятся к нерудоносной габбро-диоритовой серии (см. таблицу).

Изученные апатиты в целом характеризуются обычными для титаномagnetитовых месторождений содержаниями Cl и F /2/ и в отличие, например, от скарно-вых месторождений железа обладают пониженными содержаниями F при значительных колебаниях Cl (от 0,3 для диоритов до 1-2% в борнит- и апатитсодержащих габброидах). Из-за отсутствия данных по флюидным включениям в апатитах соответствующие термодинамические параметры (T , $Lg fO_2$ и HCl/HF) вычислены с помощью уравнения $Fe^{3+}/Fe^{\Sigma} = -0,004773T + \sum K_i X_i + 0,343728 Lg fO_2$, где T - температура, $^{\circ}C$; X_i - мольные доли оксидов и K_i - соответствующие коэффициенты: SiO_2 8,794473, TiO_2 8,687807, Al_2O_3 8,121774, FeO 7,940431, MgO 8,654638, CaO 8,979344, Na_2O 9,184745, K_2O 9,328607, P_2O_5 7,987331. Это уравнение, полученное автором в результате обработки экспериментальных данных /3/, отражает зависимость между степенью окисленности Fe и летучестью кислорода в силикатных расплавах базальт-риолитового ряда. Конечно, полученные значения T и $Lg fO_2$ завышены, но для оценки соотношений HCl и HF в равновесном флюиде из-за малой величины энтропийного эффекта ($\Delta S = -0,6$ э.е.) в обменной реакции $Ap^{Cl} + HF = Ap^F + HCl$ они существенного значения не имеют. Гораздо большая погрешность возникает при использовании энтальпии для расчета константы равновесия (K_p), которая используется при расчете состава равновесного флюида. Приведенные в таблице значения HCl/HF в равновесном флюиде являются мини-

Содержание Cl и F (мас. %) в апатитах и параметры флюидного режима для обменной реакции $Ar^{Cl} + HF = Ar^F + HCl$ ($\Delta Z^0 = -2473$ кал/моль, $\Delta S = -0,6$ э.е.)

Порода	Колич. определен-ний	Cl	F	T, °C	-LgfO ₂	K _p	HCl/HF
Габбро	30	0,59	1,60	1150	8,0	1,86	0,43
То же с Fe-Cu вкрапленностью	26	2,02	0,88	1100	9,6	1,93	2,73
То же с Fe-Cu вкрапленностью	81	1,14	1,08	800	15,1	2,53	1,65
То же с Mt-Ap минерализацией	58	0,89	1,16	970	5,8	2,14	0,93
Диорит	7	0,31	1,53	1000	5,2	2,08	0,23
Диорит	24	0,32	1,74	1070	4,5	1,97	0,21

мальными оценками, позволяющими сделать некоторые общие выводы относительно флюидного режима в рудообразующем процессе. Процесс оруденения сопровождается явным уменьшением содержания F и накоплением Cl, что свойственно магматическим месторождениям /2/, а низкие и близкие содержания Cl в безрудных габбро и диоритах свидетельствуют о том, что формирование флюидов в породах габбро-диоритового ряда не связано с кристаллизационной дифференциацией базальтоидного расплава, в противном случае наблюдалось бы прогрессивное накопление летучих. Обращают на себя внимание также пониженные содержания суммы Cl и F (<3%), например, по сравнению со скарновыми месторождениями Fe (сумма этих летучих здесь обычно больше 3) при широком развитии в составе околорудных пород и руд гидросиликатных минералов. Такое соотношение, на наш взгляд, свидетельствует об образовании руд Волковского месторождения в более восстановительных условиях; то-есть в составе рудообразующих флюидов большую роль должны играть восстановленные формы газов (CO, H₂S, CH₄ и др.). Этому выводу не противоречат полученные на основе приведенного эмпирического уравнения расчетные данные, показавшие, что при формировании пород нерудоносной серии летучесть кислорода соответствовала буферным равновесиям окислительных обстановок (HM и NNO) для интервала температур 1000-1200°C. Летучесть кислорода при формировании рудной серии должна соответствовать более восстановительным условиям (Co-CO₂-O₂ и QFM) и при более низких температурах.

Указанные закономерности в поведении Cl и F могут быть обусловлены многими факторами, что хорошо видно на примере следующих реакций: 1) $2Cl_2 + 2H_2O = 4HCl + O_2$, где $\lg K^{700} = 0,75$ и $\lg K^{1000} = 2,21$, а активность (летучесть) Cl определяется из выражения $f_{Cl_2} = -\sqrt{f^{4HCl} \cdot f_{O_2} / k \cdot f^{2H_2O}}$; 2) $H_2 + Cl_2 = 2HCl$, где $\lg K^{700} = 10,788$ и $\lg K^{1000} = 8,39$, а летучесть Cl находится из выражения $f_{Cl_2} = f^{2HCl} / k \cdot f_{H_2}$. Как видно из приведенных уравнений, летучесть Cl в относительно восстановительных ("сухих") условиях находится в прямой зависимости от температуры, а в более окислительных (с участием воды и кислорода) - в обратной при прочих равных условиях. Таким образом, при образовании аксессуарных и рудных апатитов при формировании магматических комплексов и

ассоциирующихся с ними руд, активность Si должна проходить через минимум, приуроченный к границе смены высокотемпературных восстановительных условий относительно окислительными, связанными, по-видимому, с окислением HCl и CO с образованием CO_2 и H_2O . Отсюда одной из важнейших задач, стоящих перед исследователями рудных месторождений, является необходимость получения более полной эмпирической информации по закономерностям распределения не только Si и F , но и других летучих (CO , CO_2 и H_2O) для корректного решения вопроса о природе эндогенных флюидов и их режимах.

С п и с о к л и т е р а т у р ы

1. П о л т а в е ц Ю.А. Скарново-магнетитовое оруденение Урала и связь его с вулканоплутоническим магматизмом: Автореф. дис. ... докт. геол.-мин. наук. Свердловск, 1991.

2. Х о л о д н о в В.В. Флор и фтор как петро- и рудогенетические индикаторы (на примере Урала): Автореф. дис. ... докт. геол.-мин. наук. Екатеринбург, 1993.

3. S a s k R.O. et al Ferric-ferrous equilibria in natural silicate liquids at 1 bar // Contr. Mineral Petrol. 1980. Vol. 75, N 4. P.369-376.