

ПОВЕДЕНИЕ ФОСФОРА В РУДООБРАЗУЮЩЕМ ПРОЦЕССЕ

Ю.А. Полтавец, З.И. Полтавец

Железорудные месторождения титано-магнетитовой и скарново-магнетитовой формаций на Урале нередко характеризуются повышенным содержанием фосфора. Примером этого могут служить Волковское месторождение апатит-титаномагнетитовых и медносульфидных руд [Кашин, 1948; Тимохов, 1967, и др.], Лебяжинское месторождение скарново-магнетитовых руд [Овчинников, 1960], Качарское месторождение скаполит-магнетитовых руд [Беляшов, 1978] и др. Главным минералом, содержащим фосфор, на указанных месторождениях является апатит, структура которого допускает изоморфное замещение в широких пределах: кальций может замещаться щелочными и редкими землями, а также железом и марганцем,

фосфор – серой, кремнием, мышьяком, ванадием и др. Для него характерны широкие вариации содержаний хлора и фтора, играющие значительную роль в рудообразовании на этих месторождениях. Важной особенностью месторождений этого типа является наблюдающаяся в них положительная корреляционная связь ($r_{\text{коэф. корреляции}} = 0.6$ и более) фосфора с железом, о чем свидетельствует, например, рис. 1, показывающий пространственную совмещенность повышенных концентраций этих элементов в рудных телах Волковского месторождения. Многими исследователями ранее уже отмечалась эта взаимосвязь, но физико-химическая сторона ее продолжает оставаться недостаточно исследованной. И это несмотря на то, что в

РУДООБРАЗОВАНИЕ, МЕТАЛЛОГЕНИЯ, МЕСТОРОЖДЕНИЯ ПОЛЕЗНЫХ ИСКОПАЕМЫХ

ряде работ [Горбачев, 1989; Арискин А.А., Бармина, 2000; Борисов А.А. и др., 1991, и др.] показано, какое существенное влияние могут оказывать летучие компоненты (H_2O , CO_2 , Cl и F) на поведение рудных компонентов и состав рудоносного расплава в процессе дифференциации магмы.

В данной статье предпринята попытка уточнить с привлечением экспериментальных данных возможные условия обогащения руд апатитом и влияния фосфора на особенности состава рудоносных расплавов при их дифференциации. Согласно экспериментальным данным [Есин и Гельд, 1966, и др.], FeO и P_2O_5 характеризуются полной взаимной растворимостью, при этом обычно полагают, что из многочисленных форм соединений железа и фосфора наиболее устойчивыми являются фосфаты двухвалентного железа в виде $Fe_3^{2+}(PO_4)_2^{3-}$ и трехвалентного железа в виде $Fe^{3+}PO_4^{3-}$ комплексов [Toplis et al, 1994, и др.]. В экспериментах выяснилось, что добавление CaO может

вызвать расслаивание системы $FeO - P_2O_5$ с образованием двух жидкостей, обогащенных соответственно железом и кальцием с фосфором. Что же касается возможной роли фосфора в качестве ликванта, то, судя по немногочисленным экспериментальным данным [Фишер, 1954; Горбачев, 1989], расслоение фосфорсодержащих базальтовых расплавов возникает при содержаниях в них фосфора более 0.4 %. Природные рудные жидкости в ферробазальтах средин-

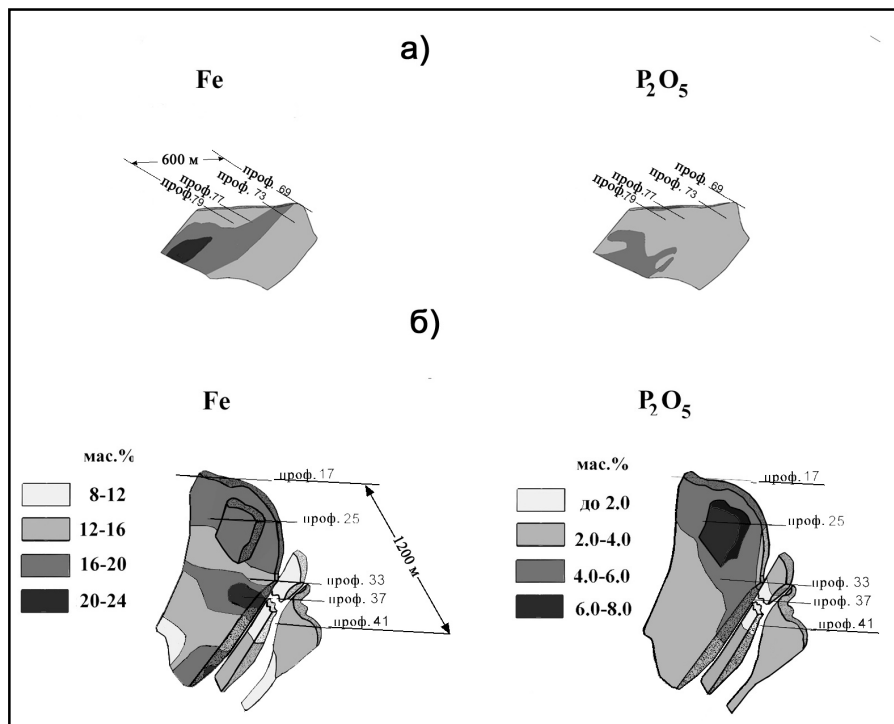


Рис. 1. Распределение Fe и P в рудах Волковского месторождения: а) рудное тело 7; б) рудное тело 1, раздробленное пострудными тектоническими подвижками.

Таблица 1

Изменение содержания рудных компонентов и некоторых петрохимических характеристик габброидов Волковского месторождения в зависимости от интенсивности оруденения и содержания летучих

Компоненты	1	2	3	4	5
Q^{Mt}	6,28 (25)	8,59 (53)	11,95 (51)	15,73 (18)	27,38 (13)
TiO_2	0,89 (25)	1,17 (53)	1,41 (51)	2,09 (18)	3,59 (1)
Cu	0,06 (5)	0,31 (25)	0,47 (26)	0,60 (10)	1,22 (5)
S	0,03 (5)	0,17 (25)	0,34 (26)	0,19 (18)	0,29 (5)
P	0,34 (25)	0,76 (53)	0,99 (51)	1,72 (18)	3,59 (13)
Fem	30,09	35,02	37,11	34,60	25,78
Fem/Pl	0,64	0,86	0,97	1,55	2,29

Примечание. Символы: Q^{Mt} – количество магнетита; расчет произведен с использованием уравнения связи $Fe^{Mt} = 0,963 \times Fe_{вал.} - 4,708$ мас. %. Fem – нормативное количество темноцветных (Ol + Di + Hy) в системе CIPW, мас. %, Pl – плагиоклаз. Колонки: 1– габбро нерудное, 2 – габбро слабооруденелое, 3-5 – габброиды с промышленным содержанием железа и меди, мас. %. В скобках – количество анализов.

но-океанических хребтов кроме повышенного содержания фосфора нередко характеризуются также и высокими (более 1 мас. %) концентрациями в них Cl и S [Шарапов и др., 1998]. В рудоносных же габброидах Волковского месторождения содержание P от 0.76 мас. % и более (табл. 1), что вполне достаточно для расслоения расплавов с образованием высокожелезистой жидкости, обогащенной рудообразующими компонентами (Cu, Ti, S и P). В таблице приведены усредненные данные состава рудоносных габброидов Волковского месторождения комплексных апатит-титаномагнетитовых и медносульфидных руд.

Как следует из таблицы, в габброидах существует прямая корреляция фосфора с интенсивностью оруденения (Q^{Mt} , Cu, TiO_2) и фемичностью (Fem/Pl) силикатного субстрата. На основании этих данных мы можем полагать, что повышенные содержания фосфора, равно как и других летучих (S, Cl), в рудах и габброидах массива обусловлены их генетическими связями – руды представляют собой продукт кристаллизации остаточных флюидсодержащих рудоносных расплавов. О тесной связи руд и фосфора (апатита) наглядно свидетельствуют петрохимические диаграммы, на которых соотношения железа (рис. 2а) и фосфора (рис. 2б) с оксидами кальция и кремния характеризуются одинаковым характером трендов. Анализ диаграмм выявляет две тенденции в поведении фосфора и железа при эволюции рудоносной магмы, одна из которых, вероятно, обусловлена соосаждением железа и фосфора в кристаллизующихся минералах, а другая – накоплением этих элементов в остаточном расплаве.

Первый тренд (1) – феррогаббровый («ферробазальтовый») характеризуется повышенным и относительно равным содержанием CaO. Породы, соответствующие этому тренду, судя по экспериментальным данным [Toplis et.al., 1994b], могли образоваться из умеренно железистых ($FeO^* \approx 14$ мас. %) расплавов, обогащенных кальцием $CaO \approx 18$ мас. % и фосфором ($P_2O_5 \approx$ до 2,50 мас. %), в восстановительных условиях (кислородный буфер FMQ-2). Образование такого тренда может быть связано также с относительным обогащением расплава CaO за счет выноса щелочей при флюидно-магматическом взаимодействии. Как было показано нами ранее [Полтавец и др., 2002], формирование габброидов этого тренда сопровождается интенсивным накоплением рудных компонентов группы железа (Fe, Ti, V), меди и фосфора, а также и благородными металлами (Pd, Au).

Второй тренд (2) – габбро-диоритовый («базальт-андезитовый») является обычным трендом кристаллизационной дифференциации и характеризуется относительно равным соотношением кальция и железа (или фосфора) при широких вариациях содержания SiO_2 . Этому тренду соответствуют, например, дифференцированная серия вулканитов Качарского скаполит-магнетитового месторождения, толеитовая серия Курильской дуги [Геологическое..., 1994] и др. Образование такого тренда, в соответствии с экспериментами, может быть обуслов-

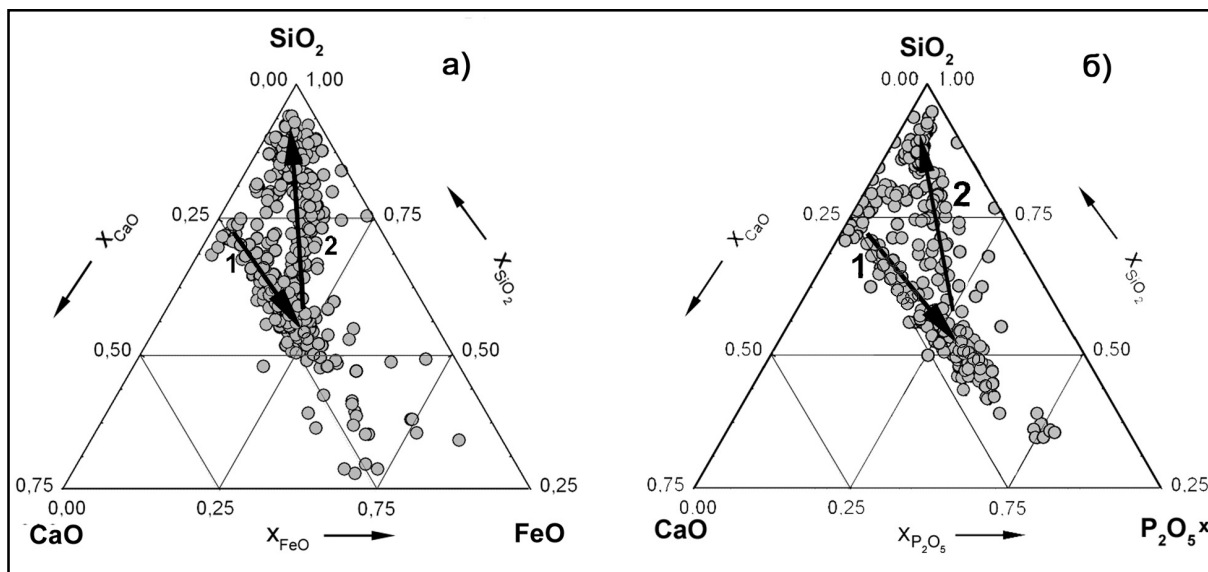


Рис. 2. Вариационные диаграммы для рудоносных габброидов Волковского месторождения.

РУДООБРАЗОВАНИЕ, МЕТАЛЛОГЕНИЯ, МЕСТОРОЖДЕНИЯ ПОЛЕЗНЫХ ИСКОПАЕМЫХ

лено также привнесом и осаждением компонентов из флюидной фазы в условиях закрытой системы или кристаллизацией расплавов в окислительных условиях (кислородные буферы NNO, FMQ+1 и FMQ+2). Формирование магматитов этого тренда сопровождается, наоборот, уменьшением в них содержаний рудных компонентов группы железа (Fe, Ni, Co и др.).

Выявленные тенденции в поведении железа и фосфора позволяют предполагать участие в рудообразовании фосфатов железа, различных по форме и характеру устойчивости, как в виде двухвалентного $\text{Fe}_3^{2+}(\text{PO}_4)_2^{3-}$, так и трехвалентного – $\text{Fe}^{3+}\text{PO}_4^{3-}$ комплексов, роль которых можно отразить с помощью следующих стехиометрических реакций с участием оксида кальция, как наиболее сильно влияющего на соотношение концентраций трех- и двухвалентного железа: 1) $1/3\text{Fe}_3^{2+}(\text{PO}_4)_2^{3-} + \text{CaO} + 0,165\text{O}_2 \uparrow = 1/3\text{Fe}_3\text{O}_4 + 1/3\text{Ca}_3^{2+}(\text{PO}_4)_2^{3-}$, где константа равновесия имеет вид: $K_1 = (\bar{\sigma}_{\text{Fe}_3\text{O}_4}^{1/3} \times \bar{\sigma}_{\text{Ca}_3^{2+}(\text{PO}_4)_2^{3-}}^{1/3}) / (\bar{\sigma}_{\text{Fe}_3^{2+}(\text{PO}_4)_2^{3-}}^{1/3} \times \bar{\sigma}_{\text{CaO}} \times P_{\text{O}_2}^{0,165})$. Из уравнения константы равновесия этой реакции следует, что росту содержаний магнетита и апатита будут способствовать как повышение степени окисленности рудоносного расплава (повышение парциального давления кислорода), так и повышение температуры минералообразования. Такая интерпретация следует из общеизвестного факта, что в буферных реакциях фугитивность кислорода связана с температурой прямой зависимостью. Можно предположить, что образование акцессорного магнетита и апатита, участвующих в формировании пород первого тренда, происходило в соответствии с этой схемой на раннем этапе кристаллизации рудоносного расплава.

По мере накопления в остаточном расплаве трехвалентного железа и фосфора в виде различных анионов в силу связывания двухвалентного железа в фемических силикатах (оливин, пироксены и др.), становится возможным уже образование фосфатов трехвалентного железа в виде $\text{Fe}^{3+}\text{PO}_4^{3-}$ комплекса, например, по следующей схеме: $\text{Fe}_3^{2+}(\text{PO}_4)_2^{3-} + (\text{PO}_4)_2^{3-} = 3\text{Fe}^{3+}\text{PO}_4^{3-}$. В этом случае образование апатит-магнетитовой ассоциации может быть выражено следующей реакцией: 2) $\text{Fe}^{3+}\text{PO}_4^{3-} + 1,5\text{CaO} = 1/3\text{Fe}_3\text{O}_4 + 1/2\text{Ca}_3^{2+}(\text{PO}_4)_2^{3-} + 0,085\text{O}_2 \uparrow$, где $K_2 = (\bar{\sigma}_{\text{Fe}_3\text{O}_4}^{1/3} \times \bar{\sigma}_{\text{Ca}_3^{2+}(\text{PO}_4)_2^{3-}}^{1/3} \times P_{\text{O}_2}^{0,085}) / (\bar{\sigma}_{\text{Fe}^{3+}\text{PO}_4^{3-}} \times \bar{\sigma}_{\text{CaO}}^{1,5})$. По приближенной оценке, константа равновесия этой реакции приблизительно на три порядка превышает таковую пер-

вой реакции в широком интервале температур. Здесь росту концентрации магнетита, равно как и апатита, должно способствовать, в отличие от первой реакции, снижение активности кислорода, вызванное повышением концентрации серы в рудообразующем расплаве (растворе), или температуры минералообразования. Эти условия реализуются при образовании титано-магнетит-медносульфидных руд Волковского месторождения в конечные стадии позднемагматического этапа, с которым и связана основная масса руд, а также и при формировании скарново-магнетитовых руд на постмагматическом этапе эволюции рудно-магматической системы.

В условиях снижающейся температуры возрастание мольной доли P_2O_5 в расплаве (или в растворе) приводит также к повышению отношения $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FeO}^*$ [Toplis et.al., 1994a], что тоже должно способствовать образованию апатит-магнетитовой ассоциации. Однако, такое сопряженное поведение $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FeO}^*$ и P_2O_5 ($r_{\text{коэф. корреляции}} = 0,7$), равно как FeO^* и P_2O_5 ($r_{\text{коэф. корреляции}} = 0,56$) в рудах сохраняется лишь до определенного предела – до стадии образования богатокрапленных руд (Качарское месторождение). При дальнейшем росте содержаний магнетита в рудах эта связь нарушается, она практически становится обратной из-за усиливающегося влияния серы. В частности, сульфидсодержащие руды на Качарском месторождении при относительно высоком содержании фосфора в рудах ($\text{P}_2\text{O}_5 = 0,37\%$), характеризуются наименьшим значением $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FeO}^*$ (0,12). Таким образом, в процессе рудообразования на железорудных месторождениях связь между концентрациями фосфора и железа в рудоносных флюидсодержащих расплавах достаточно сложна, она не может быть линейной даже в простейших случаях, подобных рассмотренным реакциям.

По-видимому, в природных условиях существует какое-то оптимальное соотношение рудообразующих компонентов, температуры и давления (уровня дегазации флюидсодержащего рудоносного расплава). Этим условиям, вероятнее всего, соответствуют гипабиссальный и мезоабиссальный уровни становления рудоносных магматических очагов. В связи с этим, резонно предполагать проявление инверсии концентрационной и температурной зависимости в поведении различных форм рудообразующих комплексов, в том числе и фосфора, в процессе рудообразования. Сле-

дует заметить, что экстремальный характер барической зависимости в поведении рудных и летучих компонентов между флюидной фазой и расплавом показан в ряде работ [Горбачев, 1989, и др.]. Весьма вероятно, что в природных условиях инверсия в поведении петрогенных, рудных и летучих компонентов проявляется в самых различных процессах, и ее обнаружение из-за недостаточных, как правило эмпирических данных, вызывает определенные трудности.

Список литературы

- Арискин А.А., Бармина Г.С.* Моделирование фазовых равновесий при кристаллизации базальтовых магм. М.: Наука. 2000. 363 с.
- Борисов А.А., Жаркова Е.В., Кадик А.А. и др.* Флюиды и окислительно-восстановительные равновесия в магматических системах. М.: Наука, 1991. 256 с.
- Беляшов Н.М.* Полигенные месторождения магнетитовых руд в Тургае // Автореф. докт. дисс. М., 1978. 41 с.
- Геологическое картирование вулканно-плутонических поясов. М.: Роскомнедра, 1994. 301 с.
- Горбачев Н.С.* Флюидно-магматическое взаимодействие в сульфидно-силикатных системах. М.: Наука. 1989. 127 с.
- Есин О.А., Гельд П.В.* Физическая химия пирометаллургических процессов. Часть вторая. М.: Металлургия, 1966. 703 с.
- Кашин С.А.* Медно-титаномagnetитовое ору-
денение в основных интрузивных породах Урала // Труды Ин-та геологических наук АН СССР. Серия рудных месторождений. Вып.91. № 9. 1948. 132 с.
- Овчинников Л.Н.* Контактново-метасоматические месторождения среднего и Северного Урала. Свердловск, 1960. 495 с.
- Полтавец Ю.А., Нечкин Г.С., Полтавец З.И.* О характере распределения Pd и Pt в рудных парагенезисах Волковского месторождения титаномagnetитовых и медносульфидных руд (Средний Урал) // Ежегодник-2001. Екатеринбург: ИГГ УрО РАН, 2002. С. 258-262.
- Тимохов К.Д.* Закономерности локализации медносульфидного, титаномagnetитового и апатитового оруденения на Волковском месторождении (Средний Урал) // Автореф. канд. дисс. М.: ВИМС, 1967. 19 с.
- Фишер Р.* Несмесимость расплавов, содержащих окислы тяжелых металлов, силикаты и фосфаты, и значение несмесимости для геохимии и учения о рудных месторождениях // Экспериментальные исследования в области петрографии и рудообразования. М.: Изд-во иностр. лит., 1954. С. 411-458.
- Шарапов В.Н., Павлов А.Л., Акимцев В.А.* Физико-химические параметры формирования рудных расплавов и флюидной фазы в магматических очагах срединно-океанических хребтов // Геология рудных месторождений. 1998. Т. 40. № 3. С. 278-291.
- Toplis M.J., Dingwell D.B., Libourel G.* The effect of phosphorus on the iron redox ratio, viscosity, and density of an evolved ferro-basalt // Contrib Mineral Petrol. 1994a. V. 117. P. 293-304.
- Toplis M.J., Libourel Guy, and Carroll M.R.* The role of phosphorus in crystallization processes of basalt: An experimental study // Geochim. Cosmochim. Acta. 1994b. V. 58. N 2. P. 797-810